

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5002399号  
(P5002399)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int. Cl.	F I
<b>G03F 7/32 (2006.01)</b>	G03F 7/32
<b>G03F 7/00 (2006.01)</b>	G03F 7/00 503
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11 503
<b>G03F 7/035 (2006.01)</b>	G03F 7/035
<b>G03F 7/027 (2006.01)</b>	G03F 7/027 513

請求項の数 7 (全 109 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256706 (P2007-256706)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成19年9月28日(2007.9.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2009-86344 (P2009-86344A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成21年4月23日(2009.4.23)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成22年2月16日(2010.2.16)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100177105
			弁理士 木村 伸也
		(72) 発明者	足立 圭一
			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
		(72) 発明者	藤井 重克
			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

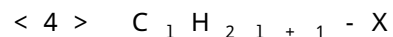
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に親水化処理が施された及び/又は下塗り層を有する支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、pH 2 ~ 10の水溶液にて現像処理を行う平版印刷版原版の処理方法において、前記現像処理に用いる水溶液が、両性界面活性剤並びに下記式<4>又は<5>で表される、脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有し、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して0.1~3.3質量%である事を特徴とする平版印刷版原版の処理方法。



(式<4>及び<5>中、1、n、mは各々整数を表し、1≦n≦6、n≧m≧0であり、Xはスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表す。)

【請求項2】

前記下塗り層が酸基または酸の塩を含有する事を特徴とする請求項1記載の平版印刷版原版の処理方法。

【請求項3】

前記下塗り層がスルホン酸基を含有する事を特徴とする請求項2記載の平版印刷版原版の処理方法。

## 【請求項 4】

前記画像記録層がバインダーポリマーを含有し、前記バインダーポリマーがオニウム基を含有する事を特徴とする請求項 3 記載の平版印刷版原版の処理方法。

## 【請求項 5】

前記バインダーポリマーが側鎖にアンモニウム基を含有する事を特徴とする請求項 4 記載の平版印刷版原版の処理方法。

## 【請求項 6】

前記現像処理が同時に不感脂化処理を行う事を特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原版の処理方法。

## 【請求項 7】

両性界面活性剤並びに下記式 < 4 > 又は < 5 > で表される、脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が 6 以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が 12 以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有する pH 2 ~ 10 の水溶液であり、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して 0.1 ~ 3.3 質量% である事を特徴とする平版印刷版原版現像用処理液。



(式 < 4 > 及び < 5 > 中、1、n、m は各々整数を表し、1 ≥ 6、n ≥ 6、n ≥ m ≥ 0 であり、X はスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩またはリン酸塩を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、平版印刷版原版の処理方法に関するものであり、特に、処理液中に分散された感光層成分（特に、バインダー）の基板への再吸着による印刷汚れを防止する機能に優れた平版印刷版原版の処理方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷とは、水と印刷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。

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（感光層、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、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤によって溶解除去し、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】

このように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、環境および安全上、より中性域に近い現像液での処理や少ない廃液が課題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おり、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

## 【0004】

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輻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

10

20

30

40

50

、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が注目されてきている。従って、このような技術に適応した平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。

【0005】

上述のように、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように、現像処理工程は一般にpH10以上のアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという3つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、さらに現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境およびランニングコスト面での課題を残している。

10

【0006】

これに対して、例えば、特許文献1には、pH10～12.5のノニオン界面活性剤を含むアルカリ液での現像法が提案されているが、感光層にアルカリ可溶ポリマーを含有しており、上記規定以下のpHでは現像ができなくなるという問題がある。また例えば、特許文献2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画像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いた画像露光によって、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および/またはインキにより機上現像することが可能である。

20

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（支持体との密着性）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。

【0007】

この様に、アルカリ剤により現像する系は環境上の問題や、炭酸ガス吸収によるpHの低下を補うための補充液や装置の付与、およびそれに伴う廃液量の増加等の課題、現像液のランニングコストの問題があった。

また、一般的に酸性～中性領域の現像では、現像性を確保しにくい他、一旦除去した非画像部領域の感光層成分が安定に現像液中に分散されにくい。このため、現像槽内に感光層成分が沈殿し、ランニング処理を行う場合に、沈殿物が現像カスとして処理中の印刷版に付着し、画像欠陥となりやすいという問題点があった。

30

【特許文献1】特開2002-91016号公報

【特許文献2】特許第2938397号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服した平版印刷版原版の処理方法を提供することであり、具体的には、pH2～10の水溶液による現像処理において、優れた現像性を示し、また、現像によって除去され処理液中に存在する画像記録成分（特に、バインダー）の基板への吸着を防止し、印刷汚れを生じない平版印刷版原版の処理方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、鋭意検討した結果、表面に親水化処理が施された及び/又は下塗り層を有する支持体上に画像記録層を有する平版印刷用原版を、画像露光後、両性界面活性剤及び特定のアニオン性界面活性剤を含むpH2～10の水溶液で現像処理することにより、上記目的が達されることを見出し、本発明を完成するに至った。

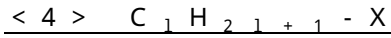
即ち、本発明は以下のとおりである。

【0010】

1. 表面に親水化処理が施された及び/又は下塗り層を有する支持体上に、画像記録層を

50

有する平版印刷版原版を、画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、pH 2 ~ 10の水溶液にて現像処理を行う平版印刷版原版の処理方法において、前記現像処理に用いる水溶液が、両性界面活性剤並びに下記式<4>又は<5>で表される、脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有し、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して0.1~3.3質量%である事を特徴とする平版印刷版原版の処理方法。



(式<4>及び<5>中、l、n、mは各々整数を表し、l≧6、n≧6、n≧mであり、Xはスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表す。)

2. 前記下塗り層が酸基または酸の塩を含有する事を特徴とする上記1.記載の平版印刷版原版の処理方法。

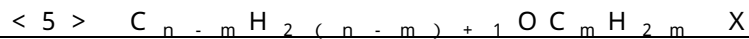
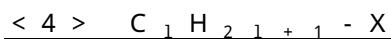
3. 前記下塗り層がスルホン酸基を含有する事を特徴とする上記2.記載の平版印刷版原版の処理方法。

4. 前記画像記録層がバインダーポリマーを含有し、前記バインダーポリマーがオニウム基を含有する事を特徴とする上記3.記載の平版印刷版原版の処理方法。

5. 前記バインダーポリマーが側鎖にアンモニウム基を含有する事を特徴とする上記4.記載の平版印刷版原版の処理方法。

6. 前記現像処理が同時に不感脂化処理を行う事を特徴とする上記1.記載の平版印刷版原版の処理方法。

7. 両性界面活性剤並びに下記式<4>又は<5>で表される、脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有するpH 2 ~ 10の水溶液であり、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して0.1~3.3質量%である事を特徴とする平版印刷版原版現像用処理液。



(式<4>及び<5>中、l、n、mは各々整数を表し、l≧6、n≧6、n≧mであり、Xはスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表す。)

本発明は上記1~7に記載の構成を有するが、以下、他の事項も含めて記載している。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明によれば、pH 2 ~ 10の水溶液による現像処理において、優れた現像性を示し、また、現像によって除去され処理液中に存在する画像記録成分(特に、バインダー)の基板への吸着を防止し、印刷汚れを生じない平版印刷版原版の処理方法を提供することができる。

即ち、本発明の処理方法においては、画像記録層の現像は、脱膜的ではなく、溶解現像に近い分散現像として進行し、現像により画像記録層が現像液中に細かく分散されるが、本発明によれば、この分散された画像記録層の成分(特に、バインダー)が基板表面と相互作用することにより、基板表面(非画像部)へ吸着することを防止することができる。従って、印刷時の汚れが防止できる。

##### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

初めに、本発明の処理方法に用いられる平版印刷版原版について説明する。本発明に用いられる平版印刷版原版は、表面に親水化処理が施された及び/又は下塗り層を有する支持体上に画像記録層を有する。

##### 【0013】

##### 〔画像記録層〕

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、バインダーポリマー、重合性化合物及び重合

10

20

30

40

50

開始剤を含有し、好ましくは、更に増感色素を含有する。

以下に、画像記録層を構成する成分について、詳細に説明する。

【0014】

<バインダーポリマー>

本発明の画像記録層に用いられるバインダーポリマーとしては、現像性の観点から、親水性基を有するバインダーポリマーが好ましい。

親水性基では、一価又は二価以上の親水性基から選ばれ、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、エチレンオキシ基、ヒドロキシプロピル基、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、エーテル基、またはカルボン酸、スルホン酸、リン酸などの酸基を中和した塩が好ましい。特にアミノ基、アンモニウム基、アミド基、 $-CH_2CH_2O-$  繰り返し単位または  $-CH_2CH_2NH-$  繰り返し単位が好ましく、アミノ基又はアンモニウム基が最も好ましい。

10

【0015】

バインダーポリマーの全重合成分に占める前記のような親水性基を有する重合成分の割合は、現像性の観点から、1~70モル%が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1~50モル%がより好ましく、1~30モル%が特に好ましい。

【0016】

さらに、本発明に用いられるバインダーポリマーは、現像性・汚れ性の観点から、カルボン酸基、リン酸基を実質的に含有しないものが好ましい。

20

また、バインダーポリマーの酸価(ポリマー1gあたりの酸含率を化学等量数で表したものは、 $0.3\text{ meq/g}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1\text{ meq/g}$ 以下である。

【0017】

また、本発明に用いられるバインダーポリマーは、水およびpH10以上の水溶液に対し不溶であることが好ましい。バインダーポリマーの水およびpH10以上の水溶液に対する溶解度(飽和溶解時のバインダーポリマー濃度)は、好ましくは1.0質量%以下である。なお、上記溶解度の測定温度は、現像時の通常温度である25である。

【0018】

本発明に用いられるバインダーポリマーの骨格としては、アクリル樹脂、ビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、エステル樹脂から選ばれる高分子化合物が好ましい。なかでも、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂等のビニル共重合体、ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

30

【0019】

本発明に用いられるバインダーポリマーは架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる機能を有する基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。

40

【0020】

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

【0021】

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

50

和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0 mmol、より好ましくは1.0~7.0 mmol、最も好ましくは2.0~5.5 mmolである。

【0022】

さらに耐刷性向上という観点から、架橋性基は親水性基の近傍にあることが望ましく、親水性基と架橋性基が同一の重合単位上にあってもよい。

【0023】

本発明に用いられるバインダーポリマーは、上記親水性基を有するユニット、架橋性基を有するユニット、親水性基および架橋性基を有するユニットの他に、(メタ)アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルのユニットを有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【0024】

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

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

【0025】

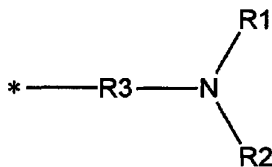
本発明の画像記録層においては、上記の様に、親水性基としてアミノ基および/またはアンモニウム基を有するバインダーポリマー(以下、適宜、「特定バインダーポリマー」と称する。)が好ましく用いられる。以下にこの特定バインダーポリマーについて詳細に説明する。

特定バインダーポリマーは、ポリマーの主鎖および/または側鎖部分にアミノ基および/またはアンモニウム基を有するポリマーであれば任意の化合物でよい。好ましくは、側鎖にアミノ基および/またはアンモニウム基を有するポリマーである。アミノ基およびアンモニウム基としては、各々下記一般式<1>および<2>で表される構造が好ましい。側鎖に下記一般式<1>または<2>で表される構造を有するバインダーポリマーとしては、一般式<1>または<2>で表される構造を含む少なくとも一つの基を繰返し単位中に有する高分子化合物であれば、任意の化合物でよい。

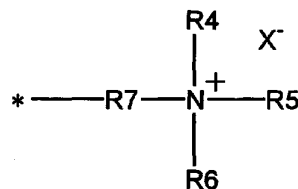
【0026】

【化1】

<1>



<2>



【0027】

一般式<1>および<2>中、R1、R2、およびR4~R6は、各々独立して1価の有機基を表す。ここで1価の有機基とは、水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン及びシリコンから選ばれる原子の少なくとも1種からなる置換基である。即ち、-H、-F、-Cl、-Br、-I、>C<、=C<、C-、-O-、O=、-N<、-N=、N、-S-、S=、>S<、S、-P<、P<、>Si<、=Si<、Si-およびこれらを組み合わせて形成される置換基である。具体的には、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル

基等が好ましい。R<sub>3</sub>およびR<sub>7</sub>は単結合または2価の有機基を表す。ここで2価の有機基とは、水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン及びシリコンから選ばれる原子の少なくとも1種からなる連結基である。即ち、-H、-F、-Cl、-Br、-I、>C<、=C<、C-、-O-、O=、-N<、-N=、N、-S-、S=、>S<、S、-P<、P<、>Si<、=Si<、Si-およびこれらを組み合わせて形成される連結基である。具体的には、アルキレン基、アリーレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含む連結基、及びこれらの組み合わせが好ましい。また、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>のうち任意の2つあるいはR<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。さらに、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>のうち任意の1つあるいはR<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>のうちの任意の1つが窒素原子と二重結合を形成してもよい。その場合、一般式<1>ではR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>が、一般式<2>ではR<sub>4</sub>~R<sub>6</sub>のうちの1つが存在しない構造となる。一般式<2>中、X<sup>-</sup>はアニオンである。一般式<1>および<2>中、\*はポリマーに連結する位置を示す。

10

【0021】

一般式<1>中、pH2.0~10.0での現像性の観点から、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、または、アリール基であることが好ましい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の炭素数の合計が0~24であるのがより好ましく、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の炭素数の合計が0~12であるのが特に好ましい。ただし、炭素数の合計が0の場合はR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の両方共が水素原子の場合である。

また、一般式<2>中、pH2.0~10.0での現像性の観点から、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、または、アリール基であることが好ましい。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>の炭素数の合計が0~36であるのがより好ましく、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>の炭素数の合計が0~18であるのが特に好ましい。ただし、炭素数の合計が0の場合はR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>の全てが水素原子の場合である。

20

【0028】

X<sup>-</sup>で表されるアニオンとしては、具体例には、ハロゲンアニオン、ハロゲンオキソ酸アニオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、など)、ハロゲノ錯イオン(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、など)、硫酸アニオン、硝酸アニオン、リン酸アニオン、ボレートアニオン、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、ホスホン酸アニオン、金属錯体アニオン([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、など)等が挙げられる。pH2.0~10.0での現像性の観点から、中でも、ハロゲンアニオン、ハロゲノ錯イオン、ボレートアニオン、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオンが好ましく、ハロゲノ錯イオン、ボレートアニオン、スルホン酸アニオンが更に好ましい。

30

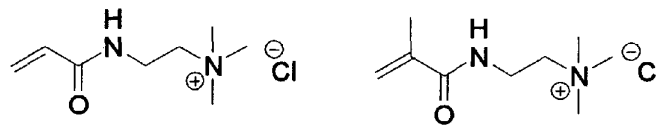
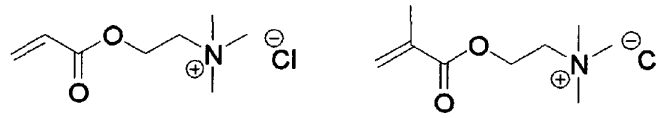
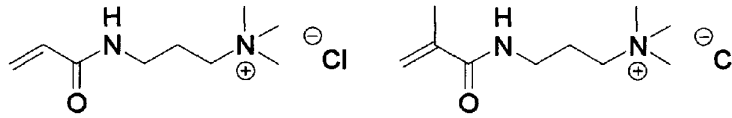
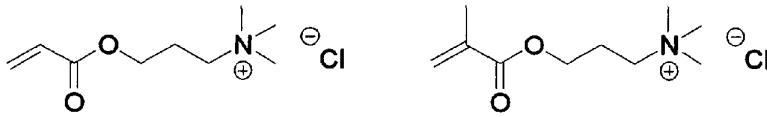
【0029】

アミノ基、アンモニウム塩のポリマーへの導入は、任意の手法を用いて行うことができる。例えば、下記[化2]に例示される第4級アンモニウム基含有モノマーを他の重合性化合物と共重合させる方法、下記[化3]に例示される第3級アミン含有モノマーを他の重合性化合物と共重合させる方法並びに共重合させた後、アミノ基を酸により中和して第3級アンモニウム塩化、あるいは、アルキル化剤により第4級アンモニウム塩化する方法、下記[化4]に例示される第4級アンモニウム基含有ジオール化合物をイソシアネート、カルボン酸、カルボン酸誘導体と共重合させる方法、下記[化5]に例示される第3級アミン含有ジオールをイソシアネート、カルボン酸、カルボン酸誘導体と共重合させる方法並びに共重合させた後、アミノ基を酸により中和して第3級アンモニウム塩化、あるいは、アルキル化剤により第4級アンモニウム塩化する方法が挙げられる。

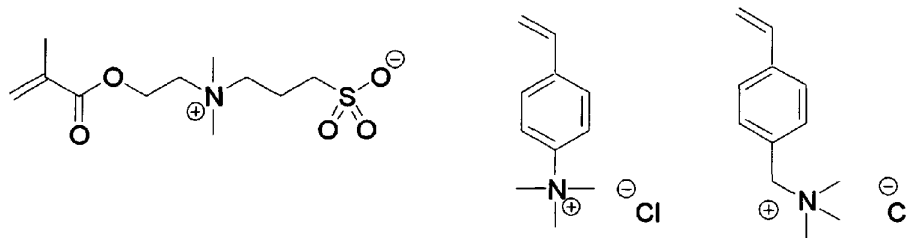
40

【0030】

【化2】



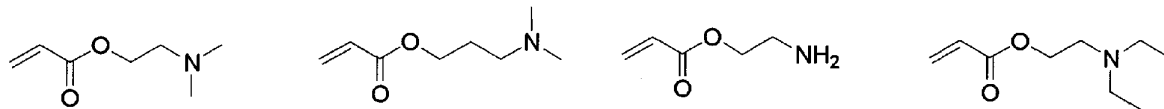
10



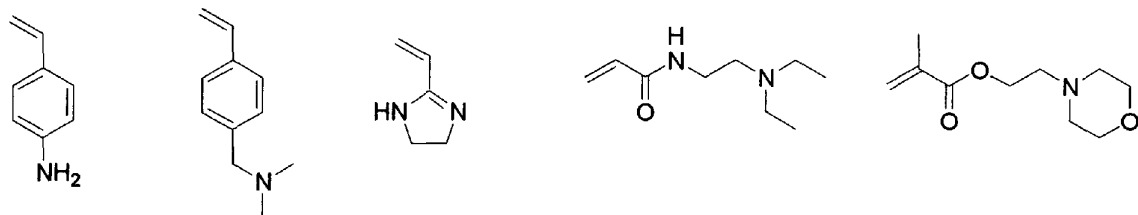
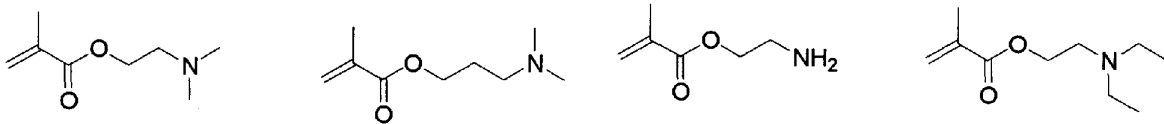
20

【0031】

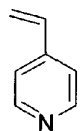
【化3】



30



40

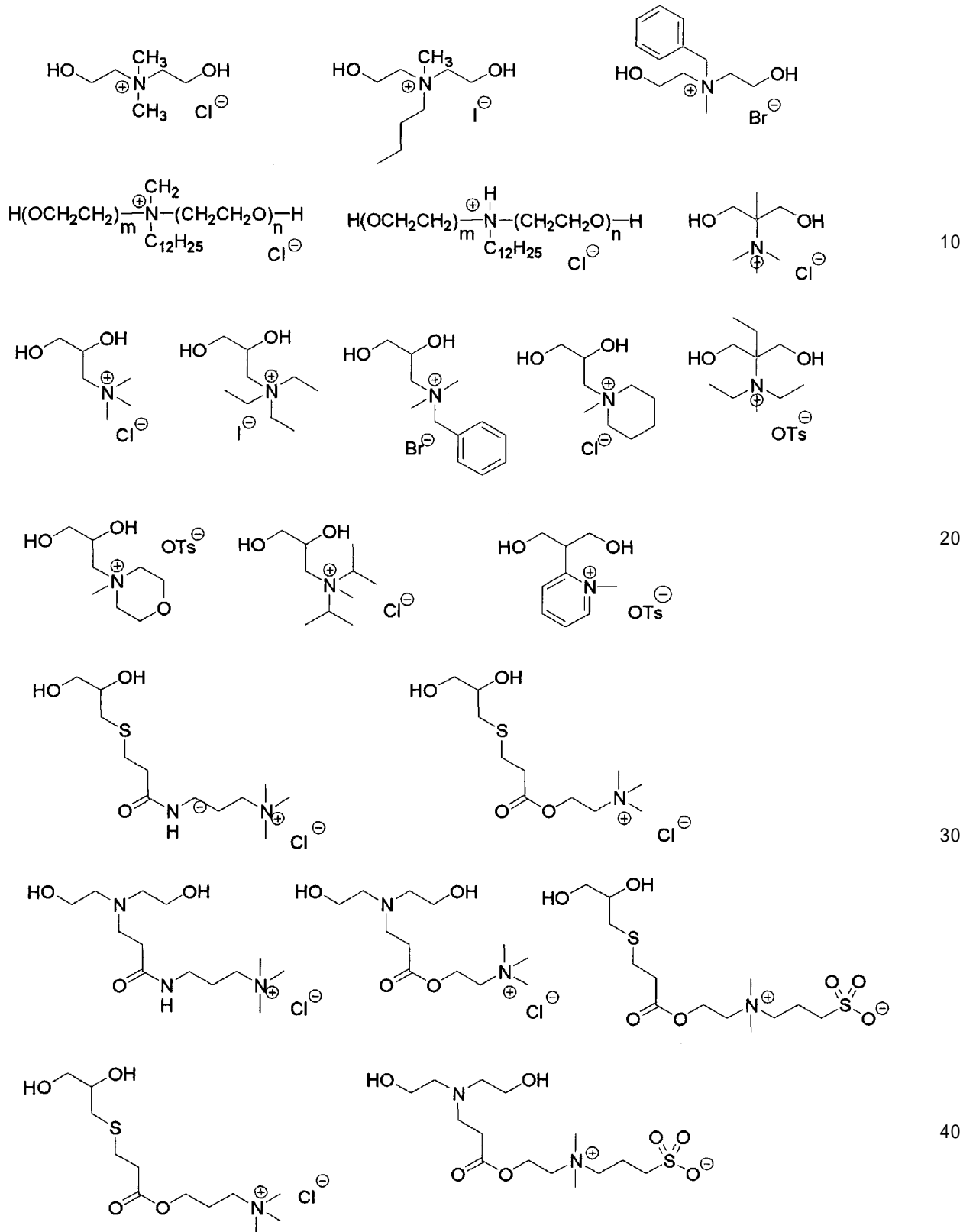


【0032】

50

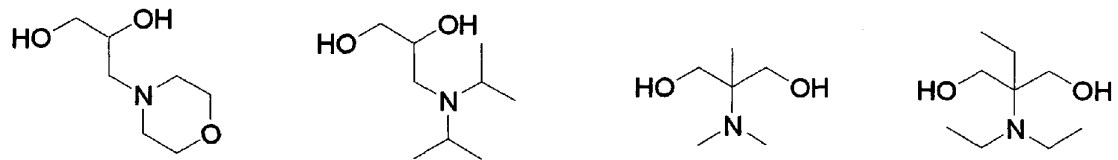
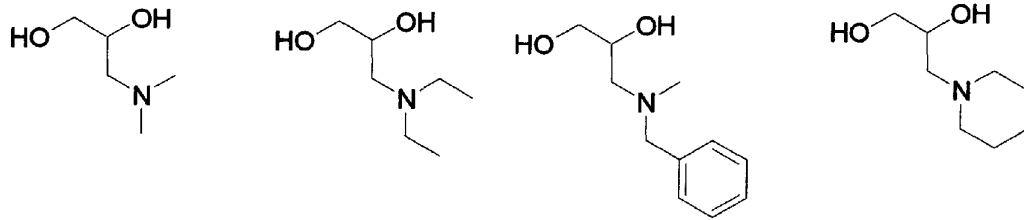


## 【化4】

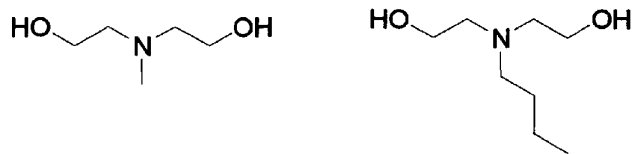


## 【0033】

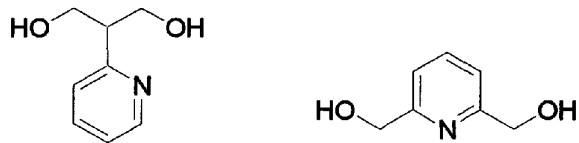
## 【化5】



10



20



## 【0034】

30

一般式<1>または<2>で表される構造を繰返し単位中に含む特定バインダーポリマーの具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

以下の具体例PA-1~PA-69において、化合物と共に記載される数値は各ポリマーの組成比(モル%)及び質量平均分子量(Mw)である。

具体例PB-1~PB-50bにおいて、化合物と共に記載される数値は各構成成分の反応比(モル%)である。また、「PPG」はプロピレングリコールを表し、それに続く数字はその平均分子量を表す。例えば「PPG1000」とは平均分子量1000のポリプロピレングリコールを表す。

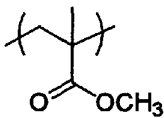
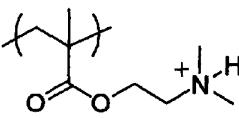
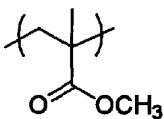
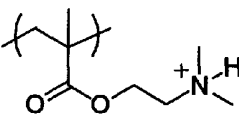
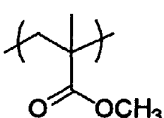
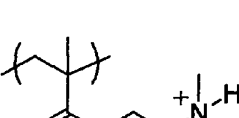
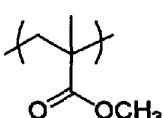
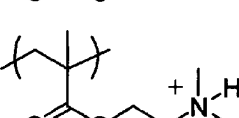
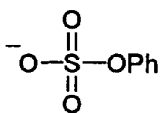
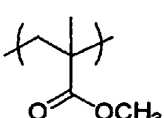
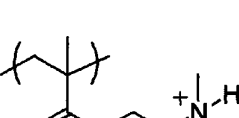
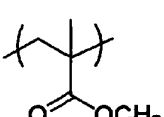
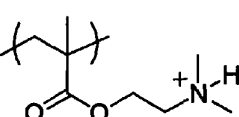
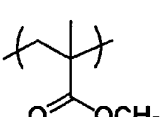
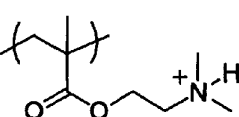
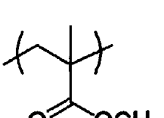
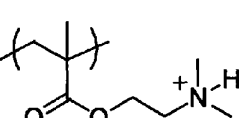
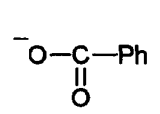
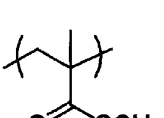
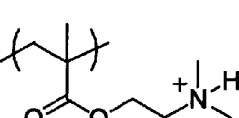
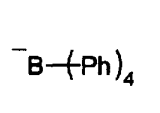
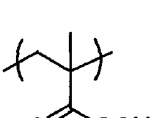
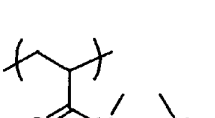
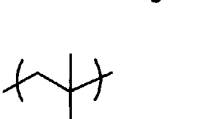
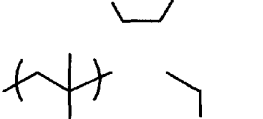
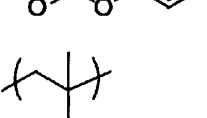
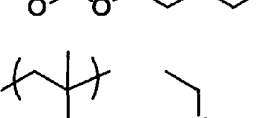
## 【0035】

## 【化6】

			組成比	分子量	
PA-1			90/10	70000	
PA-2			90/10	70000	10
PA-3			80/20	60000	
PA-4			80/20	60000	20
PA-5			90/5/5	60000	
PA-6			90/5/5	60000	30
PA-7			95/5	70000	
PA-8			95/5	70000	40

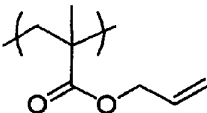
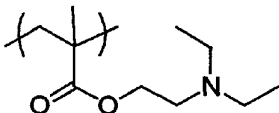
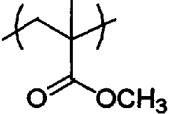
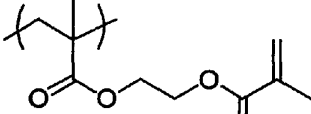
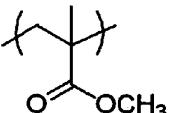
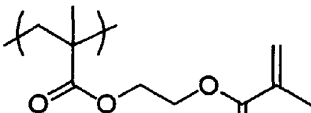
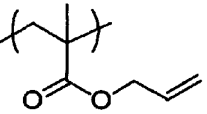
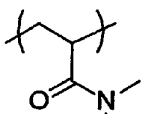
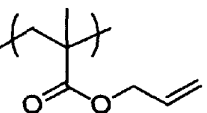
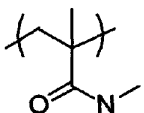
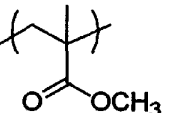
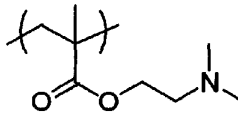
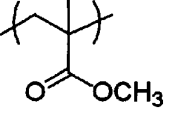
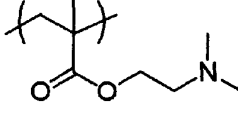
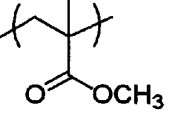
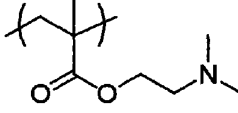
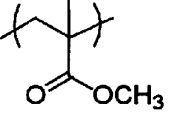
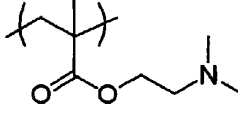
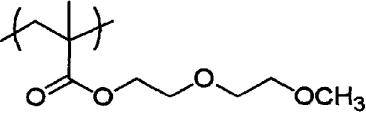
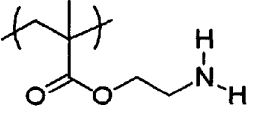
【0036】

## 【化7】

			組成比	分子量		
PA-9			Br <sup>-</sup>	90/10	70000	
PA-10			I <sup>-</sup>	90/10	52000	
PA-11			OTs <sup>-</sup>	90/10	58000	10
PA-12				90/10	49000	
PA-13			BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	90/10	50000	20
PA-14			ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	90/10	63000	
PA-15			PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	90/10	80000	
PA-16				90/10	65000	30
PA-17				90/10	60000	
PA-18				80/20	65000	
PA-19				90/10	90000	40
PA-20				80/20	64000	

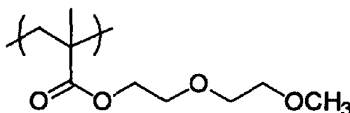
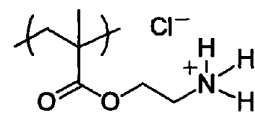
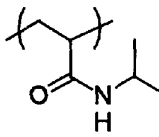
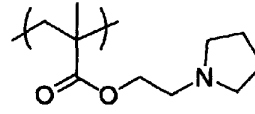
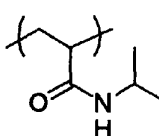
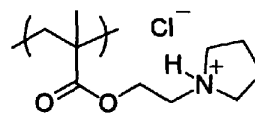
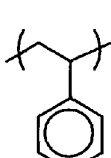
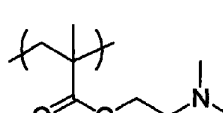
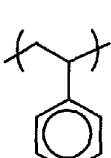
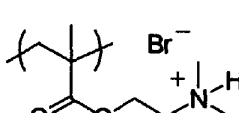
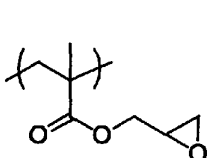
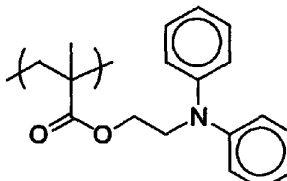
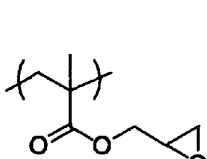
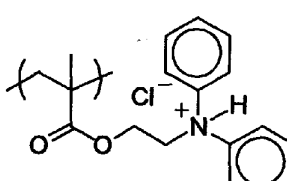
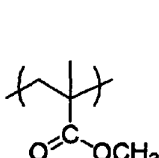
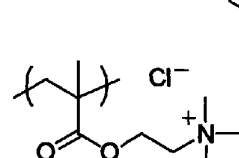
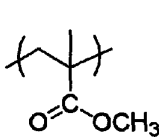
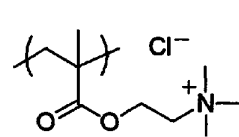
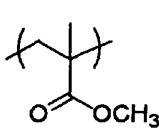
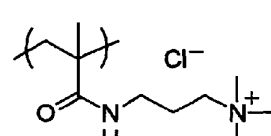
【0037】

## 【化8】

		組成比	分子量		
PA-21			70/30	77000	
PA-22			60/35/5	80000	10
PA-23			60/35/5	72000	
PA-24			80/10/10	90000	20
PA-25			60/20/20	53000	
PA-26			80/20	57000	
PA-27			70/30	48000	30
PA-28			60/40	81000	
PA-29			50/50	70000	40
PA-30			50/50	72000	

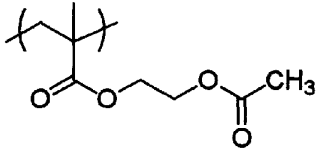
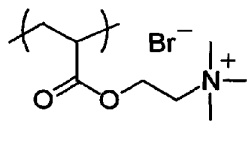
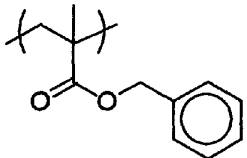
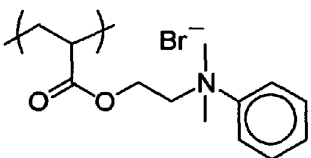
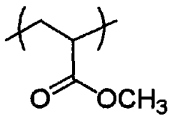
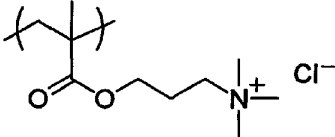
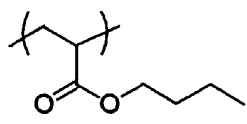
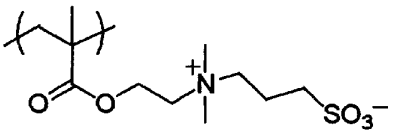
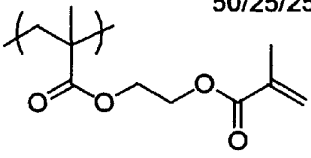
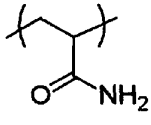
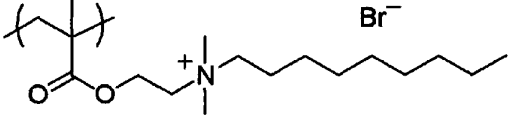
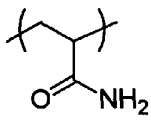
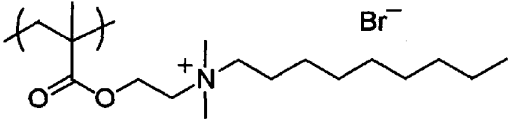
【0038】

## 【化9】

			組成比	分子量	
PA-31			50/50	72000	
PA-32			50/50	65000	
PA-33			50/50	65000	10
PA-34			60/40	50000	
PA-35			70/30	62000	20
PA-36			30/70	71000	
PA-37			30/70	71000	30
PA-38			60/40	65000	
PA-39			70/30	70000	40
PA-40			70/30	58000	

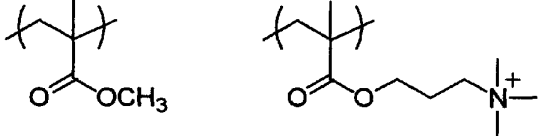
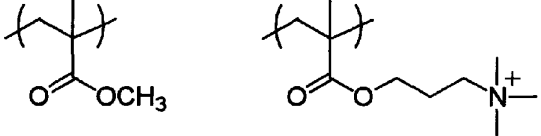
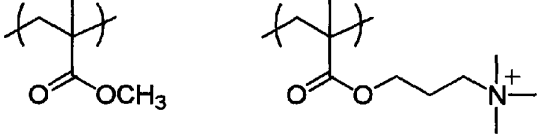
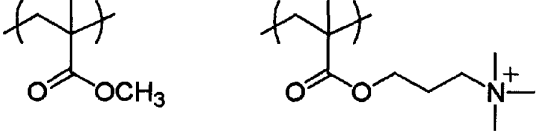
【0039】

【化10】

PA-41			65/35	60000		
PA-42			60/40	57000	10	
PA-43			60/40	65000		
PA-44				50/25/25	49000	20
PA-45			50/50	71000		
PA-46			60/40	65000	30	

【0040】

## 【化 1 1】

			組成比	分子量
PA-47		$\text{ClO}^-$	70/30	69000
PA-48		$\text{PF}_6^-$	70/30	60000
PA-49		$\text{OTs}^-$	70/30	55000
PA-50		$\text{BF}_4^-$	70/30	50000

10

20

## 【 0 0 4 1 】

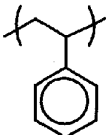
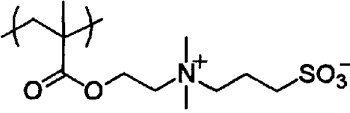
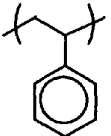
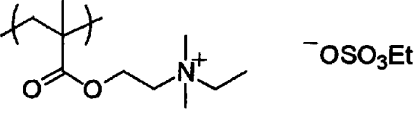
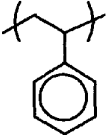
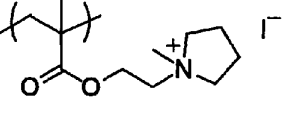
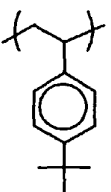
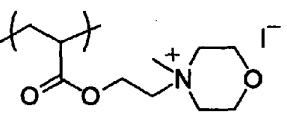
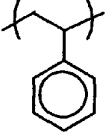
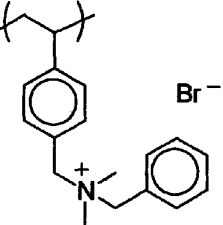
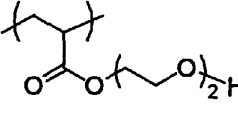
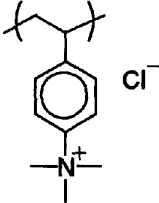
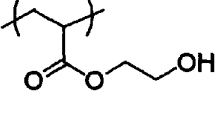
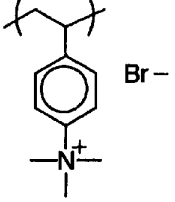
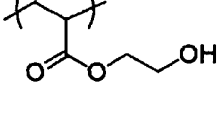
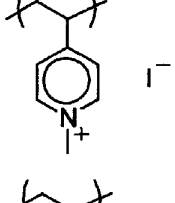
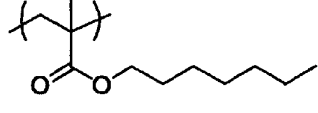
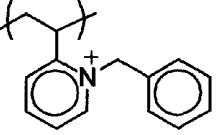


## 【化 1 2】

			組成比	分子量	
PA-51			70/30	63000	
PA-52			70/30	58000	10
PA-53			70/30	60000	
PA-54			60/40	58000	20
PA-55			70/15/15	60000	
PA-56			50/50	55000	30
PA-57			45/55	60000	
PA-58			80/20	70000	
PA-59			50/50	60000	40

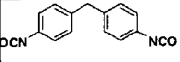
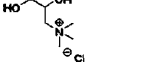
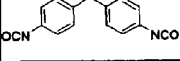



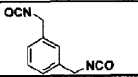

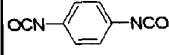



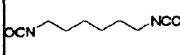

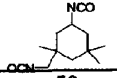

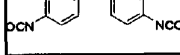

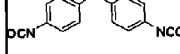

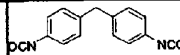

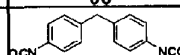

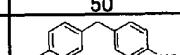

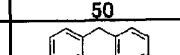

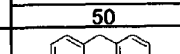

## 【 0 0 4 2 】

## 【化 1 3】

			組成比	分子量	
PA-60			60/40	69000	
PA-61			40/60	80000	10
PA-62			40/60	73000	
PA-63			80/20	50000	20
PA-64			50/50	40000	
PA-65			70/30	50000	30
PA-66			80/20	44000	
PA-67			50/50	55000	40
PA-68			30/70	58000	

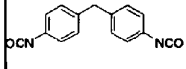
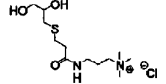
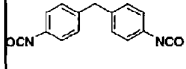
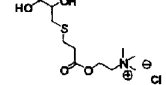
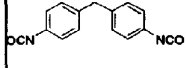
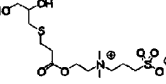
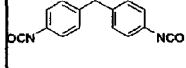
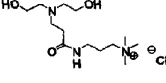
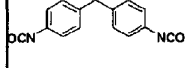
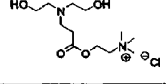
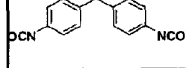
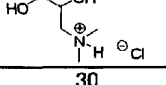
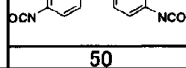
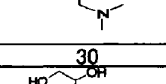
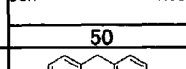
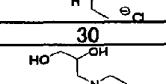
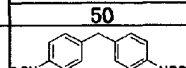
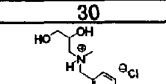
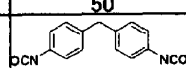
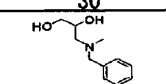
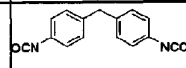
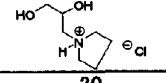
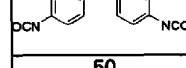
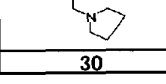


## 【 0 0 4 3】

## 【化14】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造		Mw
PB-1					60000
	50		50		
PB-2					45000
	50		PPG1000	30	
PB-3					55000
	50		PPG1000	30	
PB-4					50000
	50		PPG1000	30	
PB-5					52000
	50		PPG1000	30	
PB-6					70000
	50		PPG1000	30	
PB-7					78000
	50		PPG1000	30	
PB-8					53000
	50		PPG1000	30	
PB-9					55000
	50		PPG1000	25	
PB-10					56000
	50		PPG1000	25	
PB-11					60000
	50		PPG1000	25	
PB-12					48000
	50		PPG1000	25	
PB-13					55000
	50		PPG1000	40	
PB-14					63000
	50		PPG1000	40	
PB-15					50000
	50		PPG1000	40	

## 【0044】

【化15】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造	Mw
PB-16				52000
	50	20	30	
PB-17				51000
	50	20	30	
PB-18				49000
	50	20	30	
PB-19				53000
	50	20	30	
PB-20				55000
	50	20	30	
PB-21				67000
	50	20	30	
PB-21b				67000
PB-22				79000
	50	20	30	
PB-22b				79000
	50	20	30	
PB-23				77000
	50	20	30	
PB-23b				77000
	50	20	30	
PB-24				76000
	50	20	30	
PB-24b				76000
	50	20	30	

【0045】

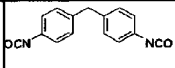
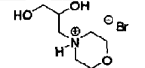
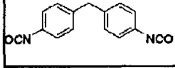
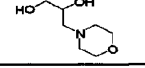
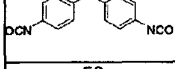
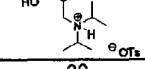
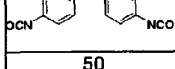
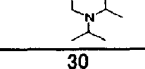
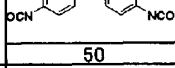
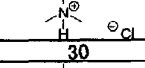
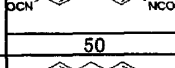
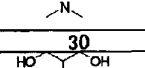
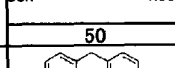
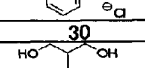
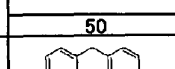
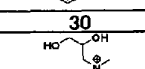
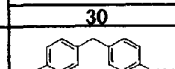
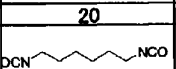
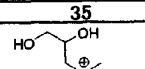
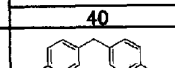
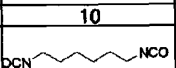
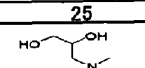
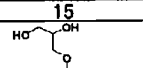
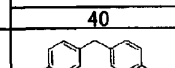
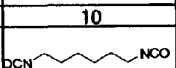
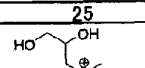
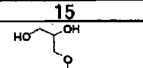
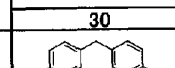
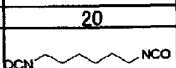
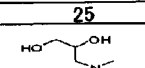
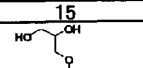
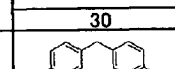
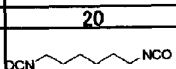
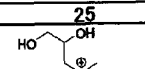
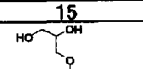
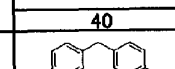
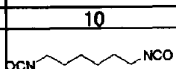
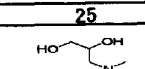
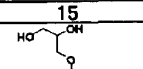
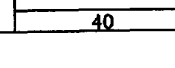
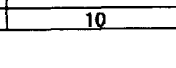
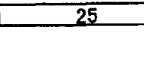
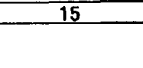
10

20

30

40

【化16】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造			Mw
PB-25			PPG1000			80000
	50		20	30		
PB-25b			PPG1000			80000
	50		20	30		
PB-26			PPG1000			56000
	50		20	30		
PB-26b			PPG1000			56000
	50		20	30		
PB-27			PPG1000			90000
	50		20	30		
PB-27b			PPG1000			90000
	50		20	30		
PB-28			PPG1000			78000
	50		20	30		
PB-28b			PPG1000			78000
	50		20	30		
PB-29			PEG600			68000
	30	20	15	35		
PB-30			PPG1000			59000
	40	10	10	25	15	
PB-30b			PPG1000			59000
	40	10	10	25	15	
PB-31			PPG1000			91000
	30	20	10	25	15	
PB-31b			PPG1000			91000
	30	20	10	25	15	
PB-32			PPG1000			84000
	40	10	10	25	15	
PB-32b			PPG1000			84000
	40	10	10	25	15	

10

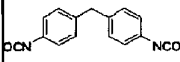
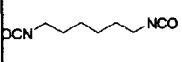
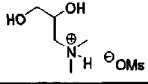
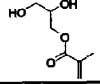
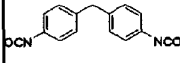
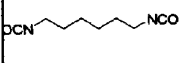
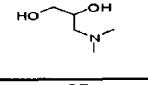
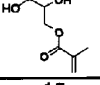
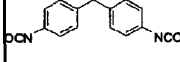
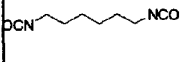
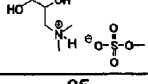
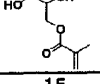
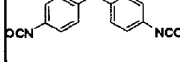
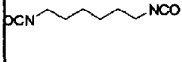
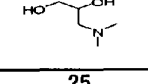
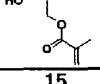
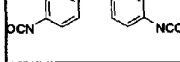

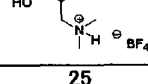
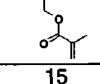
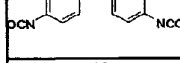
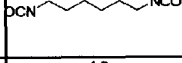
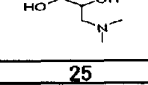
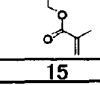
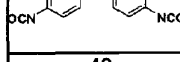
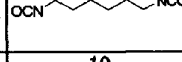
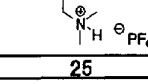
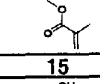
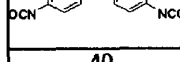
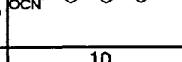
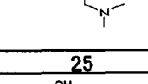
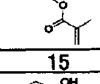
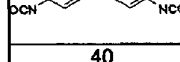
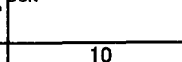
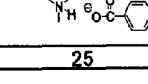
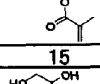
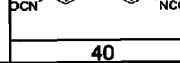
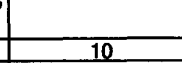
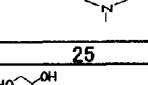
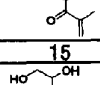
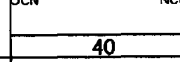
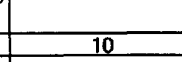
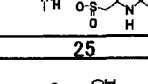
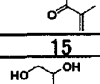
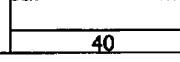
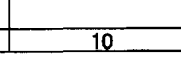
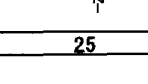
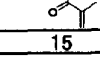
20

30

40

【0046】

【化17】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造			Mw
PB-33			PPG1000			70000
	40	10		10	25	
PB-33b			PPG1000			70000
	40	10		10	25	
PB-34			PPG1000			68000
	40	10		10	25	
PB-34b			PPG1000			68000
	40	10		10	25	
PB-35			PPG1000			75000
	40	10		10	25	
PB-35b			PPG1000			75000
	40	10		10	25	
PB-36			PPG1000			77000
	40	10		10	25	
PB-36b			PPG1000			77000
	40	10		10	25	
PB-37			PPG1000			80000
	40	10		10	25	
PB-37b			PPG1000			80000
	40	10		10	25	
PB-38			PPG1000			75000
	40	10		10	25	
PB-38b			PPG1000			75000
	40	10		10	25	

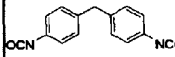
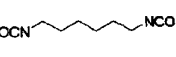
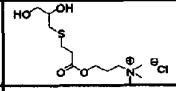
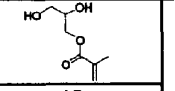
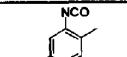
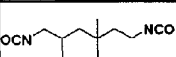
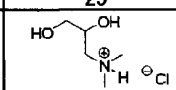
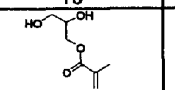
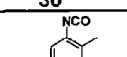
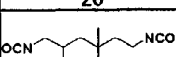
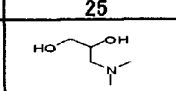
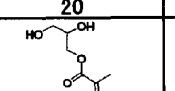
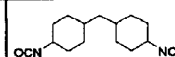
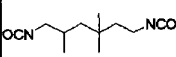
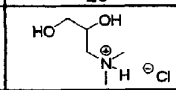
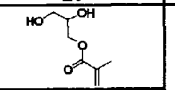
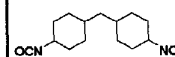
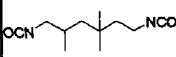
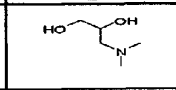
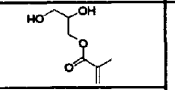
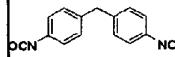
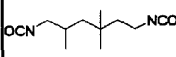
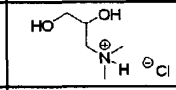
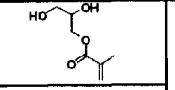
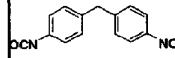
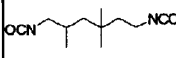
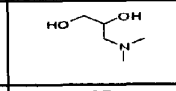
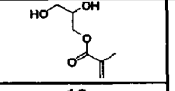
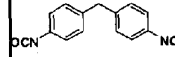
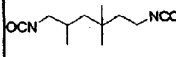
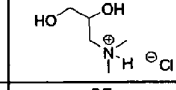
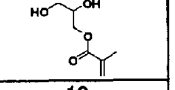
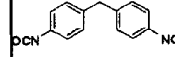
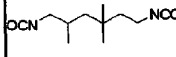
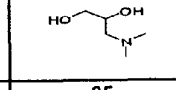
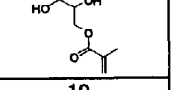
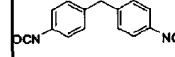
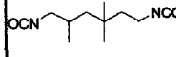
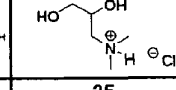
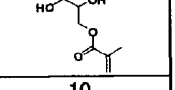
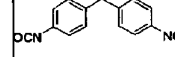
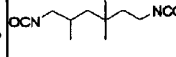
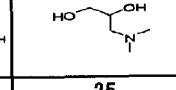
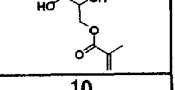
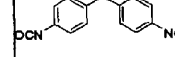
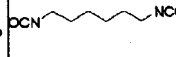
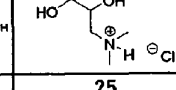
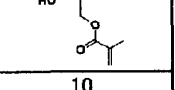
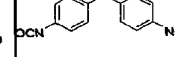
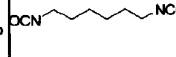
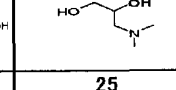
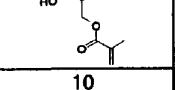
【0047】

10

20

30

【化18】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造			Mw
PB-39			PPG1000			66000
	40	10	10	25	15	
PB-40			PEG2000			58000
	30	20	5	25	20	
PB-40b			PEG2000			58000
	30	20	5	25	20	
PB-41			PPG700			70000
	25	25	15	25	10	
PB-41b			PPG700			70000
	25	25	15	25	10	
PB-42			$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$			65000
	30	20	15	25	10	
PB-42b			$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$			65000
	30	20	15	25	10	
PB-43			$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$			66000
	30	20	15	25	10	
PB-43b			$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$			66000
	30	20	15	25	10	
PB-44			$\text{HO}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$			70000
	30	20	15	25	10	
PB-44b			$\text{HO}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$			70000
	30	20	15	25	10	
PB-45			$\text{HO}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$			58000
	30	20	15	25	10	
PB-45b			$\text{HO}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$			58000
	30	20	15	25	10	

【0048】

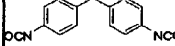
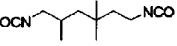
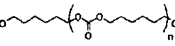
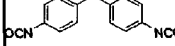
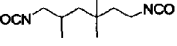
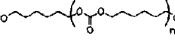
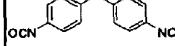
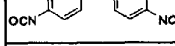
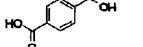
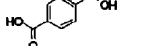
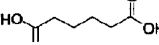
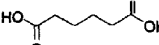
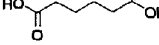

10

20

30

40

## 【化19】

	ジイソシアネート ジカルボン酸 構造		ジオール ジアミン 構造	Mw
PB-46				60000
	30	20	15	
PB-46b				60000
	30	20	15	
PB-47			PPG1000	55000
	50		10	
PB-47b			PPG1000	55000
	50		10	
PB-48			PEG200	63000
	50		30	
PB-48b			PEG200	63000
	50		30	
PB-49			PEG200	62000
	50		30	
PB-49b			PEG200	62000
	50		30	
PB-50			PEG200	60000
	50		25	
PB-50b			PEG200	60000
	50		25	

## 【0049】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、画像記録層の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、10～60質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマー及び以下に記載する重合性化合物の合計含有量は、画像記録層の全固形分に対して、80質量%以下であることが好ましい。80質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～75質量%である。

## 【0050】

(重合性化合物)

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

10

20

40

50



、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、ヒドロキシル基やアミノ基、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、および単官能もしくは、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。

10

## 【0051】

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、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

20

## 【0052】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

30

## 【0053】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

40

50

## 【 0 0 5 4 】

その他のエステル例として、例えば、特公昭 5 1 - 4 7 3 3 4 号、特開昭 5 7 - 1 9 6 2 3 1 号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭 5 9 - 5 2 4 0 号、特開昭 5 9 - 5 2 4 1 号、特開平 2 - 2 2 6 1 4 9 号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1 - 1 6 5 6 1 3 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。

## 【 0 0 5 5 】

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 5 4 - 2 1 7 2 6 号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

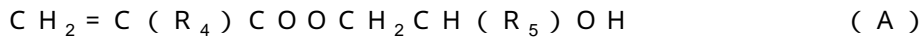
10

## 【 0 0 5 6 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式 ( A ) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

20

## 【 0 0 5 7 】



(ただし、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、 $\text{H}$ または $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【 0 0 5 8 】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭 6 3 - 2 7 7 6 5 3 号公報、特開昭 6 3 - 2 6 0 9 0 9 号公報、特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

30

## 【 0 0 5 9 】

その他の例としては、特開昭 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭 4 6 - 4 3 9 4 6 号、特公平 1 - 4 0 3 3 7 号、特公平 1 - 4 0 3 3 6 号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平 2 - 2 5 4 9 3 号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭 6 1 - 2 2 0 4 8 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およびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

40

## 【 0 0 6 0 】

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

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

50

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、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体や後述の保護層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0061】

重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、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。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択できる。

【0062】

(重合開始剤)

本発明の画像記録層に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。このような重合開始剤は、公知のラジカル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などから、適宜、選択して用いることができる。

重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物が挙げられる。

【0063】

上記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、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428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号の公報、M. P. Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry", 1(No. 3)(1970)に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

【0064】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合した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-(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-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-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

10

20

30

40

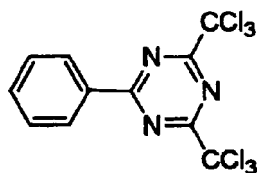
50

クロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

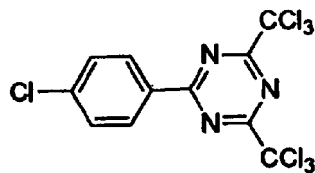
【 0 0 6 5 】

【化 2 0】

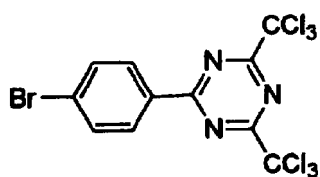
(I)-1



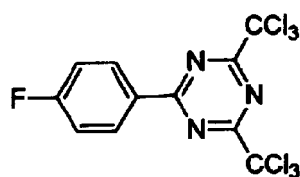
(I)-2



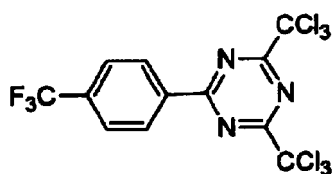
(I)-3



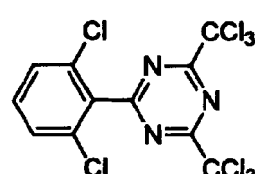
(I)-4



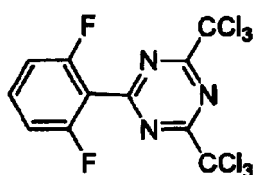
(I)-5



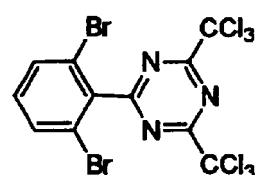
(I)-6



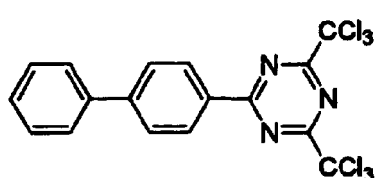
(I)-7



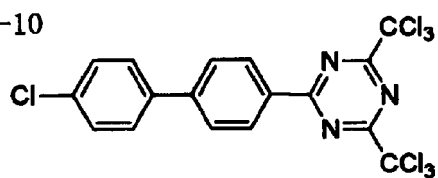
(I)-8



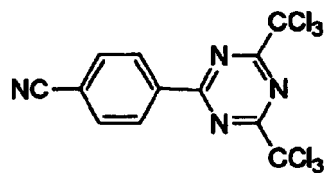
(I)-9



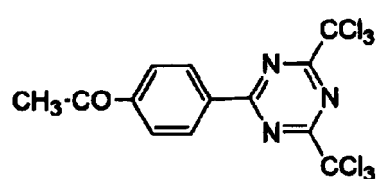
(I)-10



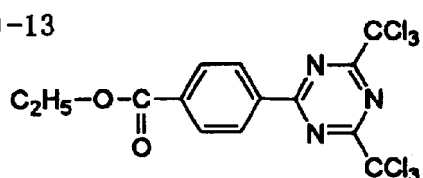
(I)-11



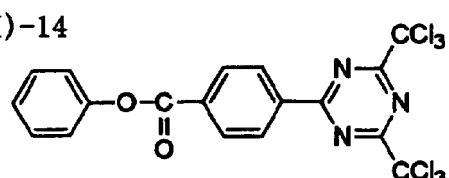
(I)-12



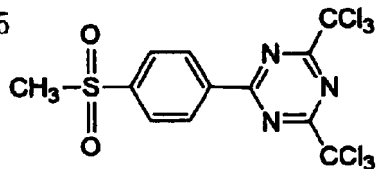
(I)-13



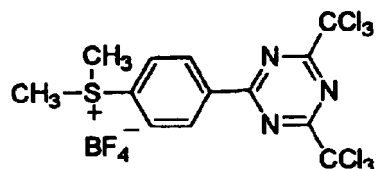
(I)-14



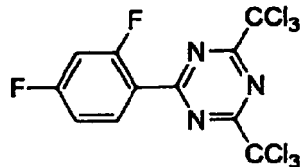
(I)-15



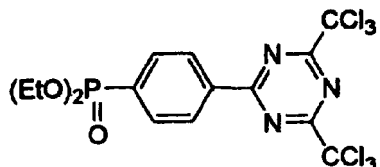
(I)-16



(I)-17



(I)-18



【 0 0 6 6 】

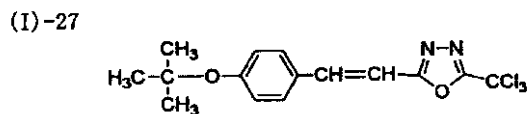
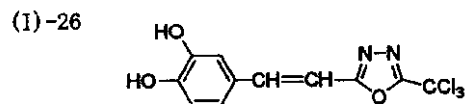
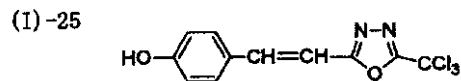
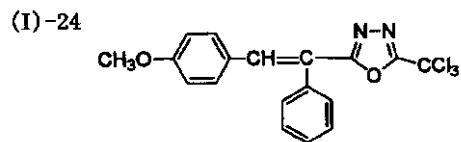
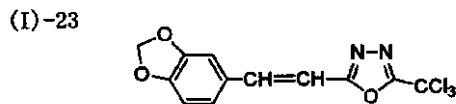
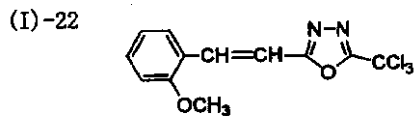
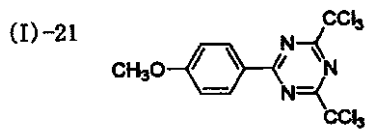
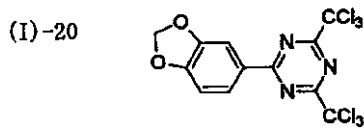
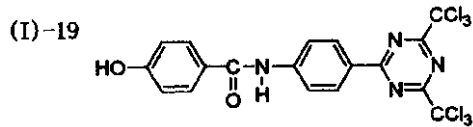
10

20

30

40

## 【化 2 1】



10

20

30

## 【 0 0 6 7 】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシ-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。

40

50

## 【 0 0 6 8 】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

## 【 0 0 6 9 】

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

## 【 0 0 7 0 】

上記メタロセン化合物としては、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 5 1 1 9 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号公報、特開平 2 - 2 4 9 号公報、特開平 2 - 4 7 0 5 号公報、特開平 5 - 8 3 5 8 8 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、ビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピル - 1 - イル) フェニル) チタニウム、特開平 1 - 3 0 4 4 5 3 号公報、特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報記載の鉄 - アレーン錯体等が挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

上記ヘキサアリーールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平 6 - 2 9 2 8 5 号公報、米国特許第 3, 4 7 9, 1 8 5 号、同第 4, 3 1 1, 7 8 3 号、同第 4, 6 2 2, 2 8 6 号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) ) 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m - メトキシフェニル

10

20

30

40

50

) ビイジダゾール、2, 2'-ビス(o, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0072】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、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挙げられる。

10

【0073】

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

20

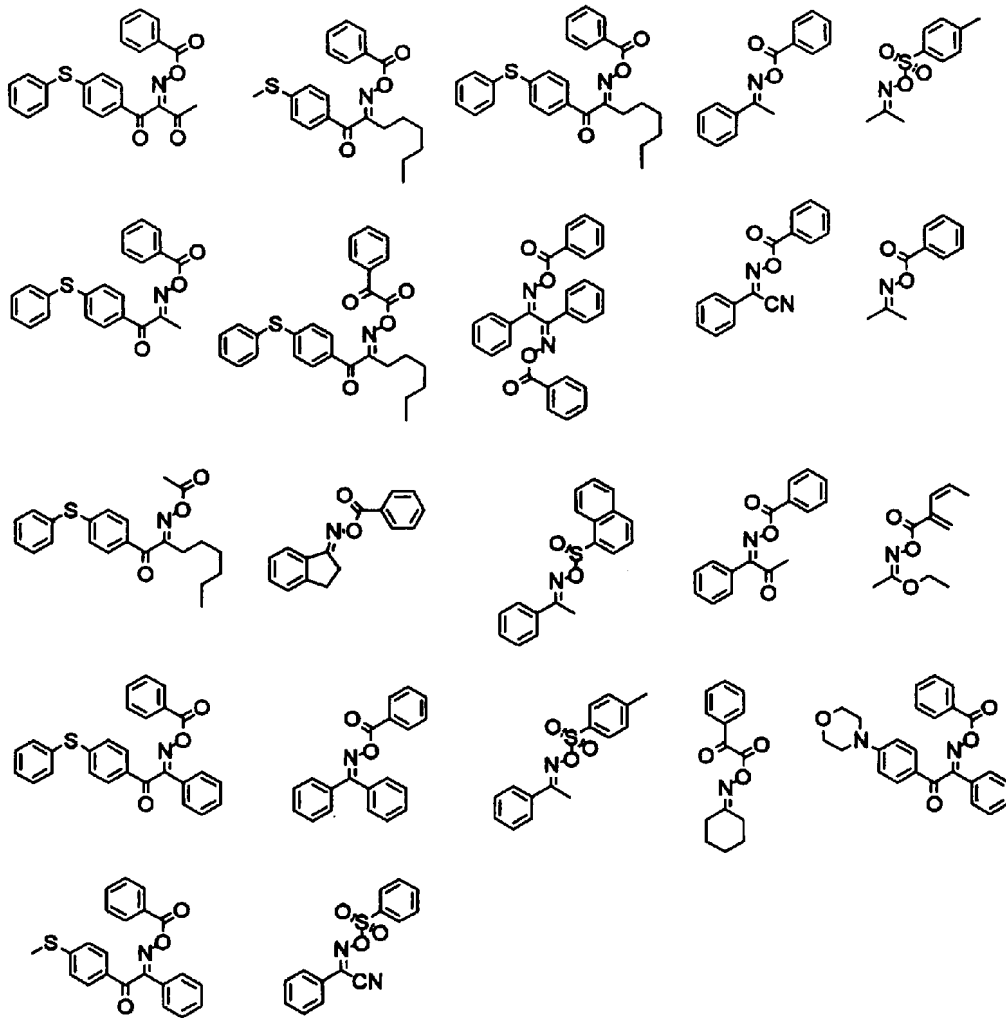
【0074】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物が挙げられる。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 2 2】



10

20

## 【0076】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の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、580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing A S I A*, 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】

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。

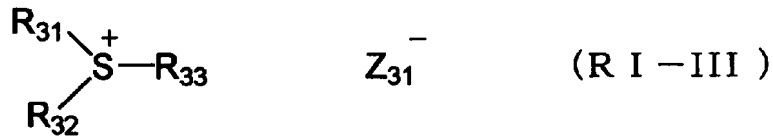
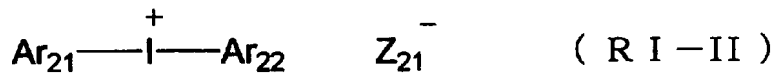
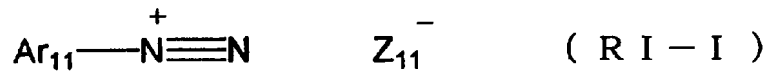
## 【0078】

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

## 【0079】

50

## 【化23】



10

## 【0080】

式(RI-I)中、 $\text{Ar}_{11}$ は置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、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2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数6~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12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2~12のジアルキルアミノ基、炭素数2~12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、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6~12のチオアリアル基が挙げられる。 $\text{Z}_{11}^{-}$ は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

20

## 【0081】

式(RI-II)中、 $\text{Ar}_{21}$ および $\text{Ar}_{22}$ は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、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2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数6~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12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2~12のジアルキルアミノ基、炭素数2~12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、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6~12のチオアリアル基が挙げられる。 $\text{Z}_{21}^{-}$ は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

30

40

## 【0082】

式(RI-III)中、 $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ および $\text{R}_{33}$ は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリアル基である。置換基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数6~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12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2

50

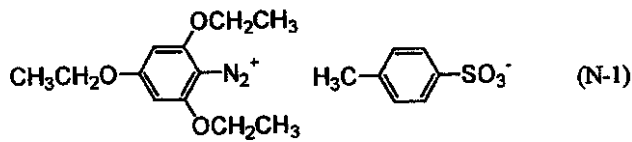
～ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 2 ～ 12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ～ 12 のチオアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のチオアリール基が挙げられる。Z<sub>31</sub><sup>-</sup> は 1 価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開 2001-343742 号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

10

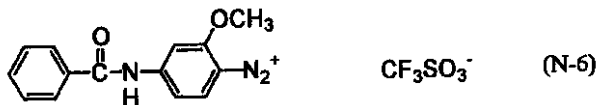
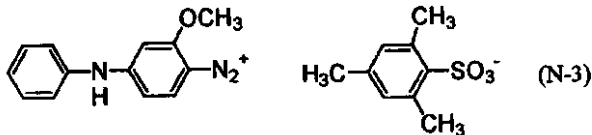
以下に、好適に用いられるオニウム塩の具体例を挙げる。

【 0083 】

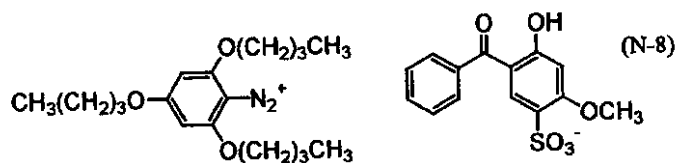
【 化 24 】



20



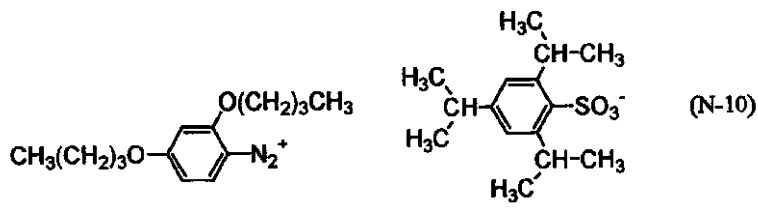
30



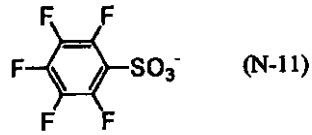
40

【 0084 】

【化 2 5】



(N-10)

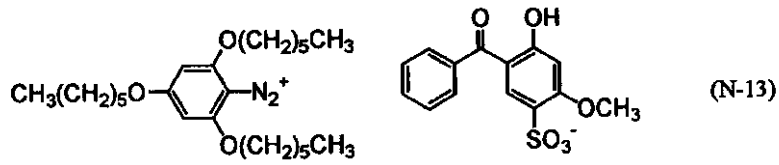


(N-11)

10



(N-12)

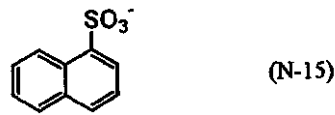


(N-13)

20



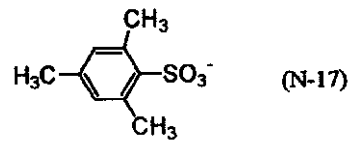
(N-14)



(N-15)



(N-16)

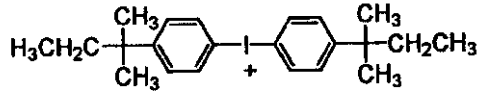
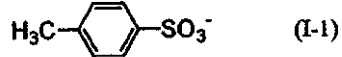
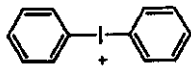


(N-17)

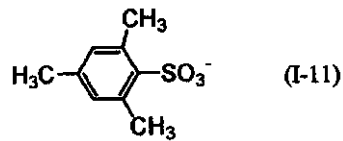
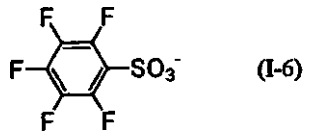
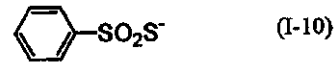
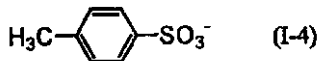
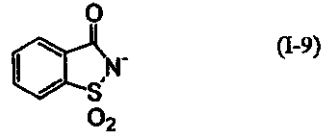
30

【 0 0 8 5 】

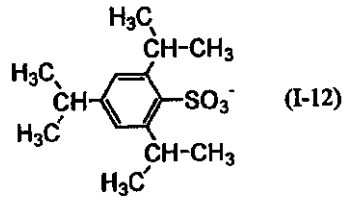
【化 2 6】



10



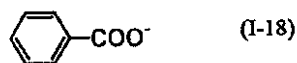
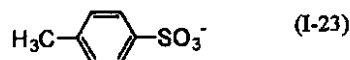
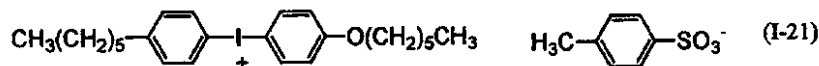
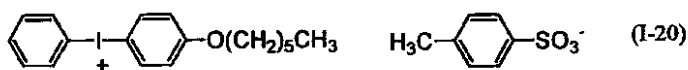
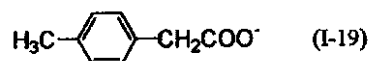
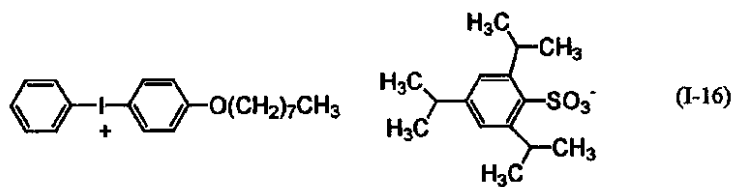
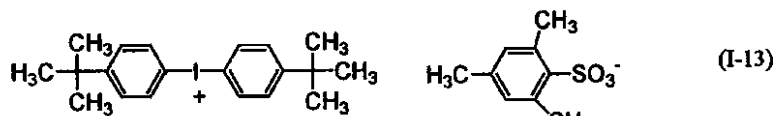
20



【 0 0 8 6 】

30

【化 2 7】



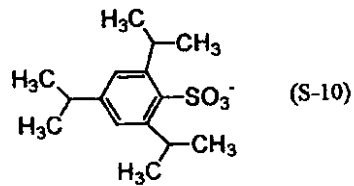
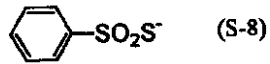
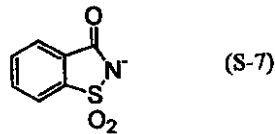
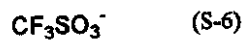
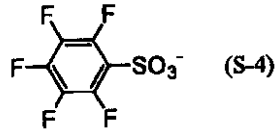
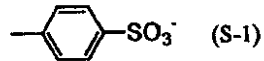
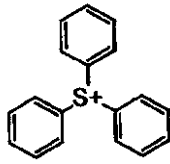
【 0 0 8 7 】

10

20

30

【化 2 8】



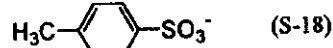
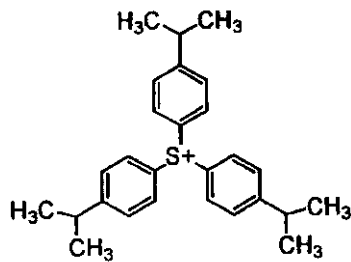
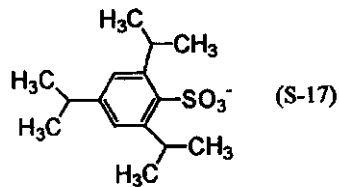
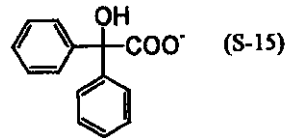
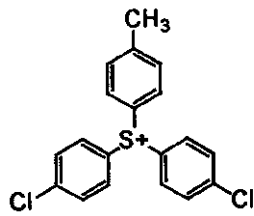
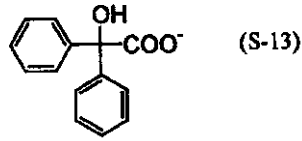
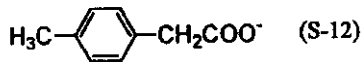
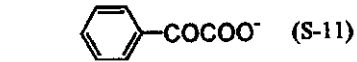
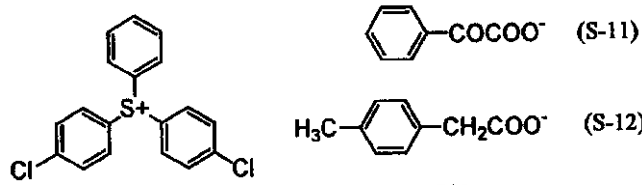
10

20

30

【 0 0 8 8 】

## 【化 2 9】



## 【 0 0 8 9 】

重合開始剤は、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物が好ましく、より好ましくはトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、オニウム塩化合物である。

重合開始剤は、画像記録層全固形分に対し、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。

## 【 0 0 9 0 】

(その他成分)

本発明の画像記録層には、さらにその用途、製造方法等に適したその他成分を適宜添加することができる。以下、その他成分に関し例示する。

## 【 0 0 9 1 】

(増感色素)

本発明の画像記録層に用いられる増感色素は、用途等に応じて適宜選択されるものであ

10

20

30

40

50



り、特に限定されるものではないが、例えば、350 nm ~ 450 nmの光を吸収する化合物や、赤外線吸収剤が挙げられる。

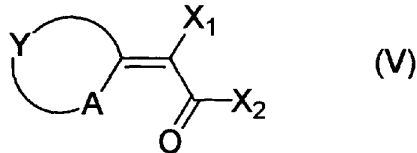
【0092】

(1) 350 nm ~ 450 nmの光を吸収する化合物

本発明に用いられる350 nm ~ 450 nmの光を吸収する化合物としては、350 ~ 450 nmの波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく、このような増感色素としては、例えば、下記一般式(V)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(VI)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(VII)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(VIII)で表されるアントラセン類等を挙げることができる。

【0093】

【化30】

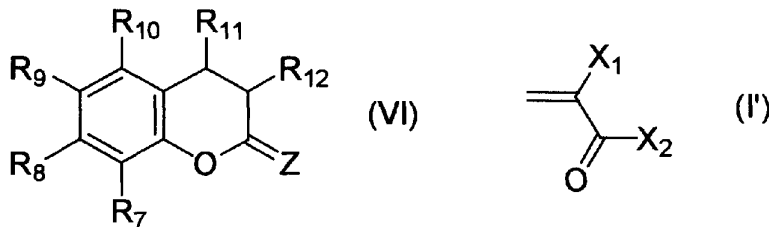


【0094】

(式中、AはS原子もしくは、NR<sub>6</sub>を表し、R<sub>6</sub>は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【0095】

【化31】

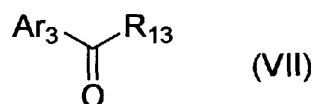


【0096】

(式中、=Zは、オキソ基、チオキソ基、イミノ基または上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は一般式(V)と同義であり、R<sub>7</sub> ~ R<sub>12</sub>はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【0097】

【化32】



【0098】

(式中Ar<sub>3</sub>は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R<sub>13</sub>は一価の非金属原子団を表す。より好ましいR<sub>13</sub>は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar<sub>3</sub>とR<sub>13</sub>が互いに結合して環を形成してもよい。)

【0099】

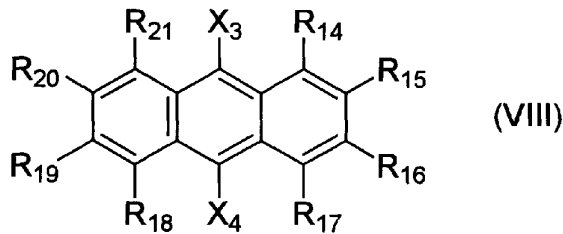
10

20

30

40

## 【化 3 3】



## 【 0 1 0 0 】

(式中、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に、1価の非金属原子団を表し、より好ましい $X_3$ 、 $X_4$ はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

10

## 【 0 1 0 1 】

一般式(V)から(VIII)における、 $X_1$ から $X_4$ 、 $R_6$ から $R_{21}$ で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、p-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソキサゾール

20

30

40

50

ル、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等のヘテロアリアル環から誘導される基)、アルケニル基(例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アルキルジチオ基、アリーロジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリーロアミノ基、N,N-ジアリーロアミノ基、N-アルキル-N-アリーロアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリーロカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリーロカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリーロカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリーロスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリーロアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、N-アリーロウレイド基、N,N-ジアリーロウレイド基、N-アルキル-N-アリーロウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリーロウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリーロウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリーロ-N-アリーロウレイド基、N-アリーロ-N-アルキルウレイド基、N-アリーロ-N-アリーロウレイド基、N,N-ジアリーロ-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリーロ-N-アリーロウレイド基、N-アルキル-N-アリーロ-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリーロウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリーロ-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリーロ-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリーロカルバモイル基、N,N-ジアリーロカルバモイル基、N-アルキル-N-アリーロカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリーロスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリーロスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリーロスルフィナモイル基、N,N-ジアリーロスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリーロスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリーロスルファモイル基、N,N-ジアリーロスルファモイル基、N-アルキル-N-アリーロスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)およびその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリーロホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリーロホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリーロホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリーロホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリーロホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリーロホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーロホスフォ

10

20

30

40

50

ノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H ( a r y l ) ) およびその共役塩基 (以後、アリアルフォスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の置換基のうち、水素原子、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【 0 1 0 2 】

一般式 ( V ) に於ける Y が隣接する A および隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7員の含窒素あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【 0 1 0 3 】

含窒素複素環の例としては例えば、L . G . B r o o k e r e t a l . , J . A m . C h e m . S o c . , 7 3 , 5 3 2 6 - 5 3 5 8 ( 1 9 5 1 ) . および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類 (例えば、チアゾール、4 - メチルチアゾール、4 - フェニルチアゾール、5 - メチルチアゾール、5 - フェニルチアゾール、4 , 5 - ジメチルチアゾール、4 , 5 - ジフェニルチアゾール、4 , 5 - ジ ( p - メトキシフェニルチアゾール )、4 - ( 2 - チエニル ) チアゾール、等 )、ベンゾチアゾール類 (例えば、ベンゾチアゾール、4 - クロロベンゾチアゾール、5 - クロロベンゾチアゾール、6 - クロロベンゾチアゾール、7 - クロロベンゾチアゾール、4 - メチルベンゾチアゾール、5 - メチルベンゾチアゾール、6 - メチルベンゾチアゾール、5 - ブロモベンゾチアゾール、4 - フェニルベンゾチアゾール、5 - フェニルベンゾチアゾール、4 - メトキシベンゾチアゾール、5 - メトキシベンゾチアゾール、6 - メトキシベンゾチアゾール、5 - ヨードベンゾチアゾール、6 - ヨードベンゾチアゾール、4 - エトキシベンゾチアゾール、5 - エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール、5 , 6 - ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ジメチルアミノベンゾチアゾール、5 - エトキシカルボニルベンゾチアゾール等 )、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト [ 1 , 2 ] チアゾール、ナフト [ 2 , 1 ] チアゾール、5 - メトキシナフト [ 2 , 1 ] チアゾール、5 - エトキシナフト [ 2 , 1 ] チアゾール、8 - メトキシナフト [ 1 , 2 ] チアゾール、7 - メトキシナフト [ 1 , 2 ] チアゾール等 )、チアナフテノ - 7 ' , 6 ' , 4 , 5 - チアゾール類 (例えば、4 ' - メトキシチアナフテノ - 7 ' , 6 ' , 4 , 5 - チアゾール等 )、オキサゾール類 (例えば、4 - メチルオキサゾール、5 - メチルオキサゾール、4 - フェニルオキサゾール、4 , 5 - ジフェニルオキサゾール、4 - エチルオキサゾール、4 , 5 - ジメチルオキサゾール、5 - フェニルオキサゾール等 )、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾール、6 - メチルベンゾオキサゾール、5 , 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、4 , 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - メトキシベンゾオキサゾール、4 - エトキシベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - ヒドロキシベンゾオキサゾール、6 - ヒドロキシベンゾオキサゾール等 )、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [ 1 , 2 ] オキサゾール、ナフト [ 2 , 1 ] オキサゾール等 )、セレナゾール類 (例えば、4 - メチルセレナゾール、4 - フェニルセレナゾール等 )、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、5 - メトキシベンゾセレナゾール、5 - ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等 )、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [ 1 , 2 ] セレナゾール、ナフト [ 2 , 1 ] セレナゾール等 )、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4 - メチルチアゾリン等 )、キノリン類 (例えば、キノリン、3 - メチルキノリン、5 - メチルキノリン、7 - メチルキノリン、8 - メチルキノリン、6 - クロロキノリン、8 - クロロキノリン、6 - メトキシキノリン、6 - エトキシキノリン、6 - ヒドロキシキノリン、8 - ヒドロキシキノリン等 )、イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3 , 4 - ジヒドロイソキノリン、等 )、ベンズイミダゾール類 (例えば、1 , 3 - ジエチルベンズイミダゾール

10

20

30

40

50

、1 - エチル - 3 - フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3 - ジアルキルインドレニン類(例えば、3, 3 - ジメチルインドレニン、3, 3, 5, - トリメチルインドレニン、3, 3, 7, - トリメチルインドレニン等)、ピリジン類(例えば、ピリジン、5 - メチルピリジン等)等を挙げることができる。

【0104】

また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3 - 296759号公報記載の色素類におけるジチオール部分構造をあげることができる。

具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5 - t - ブチルベンゾジチオール、5 - メチルベンゾジチオール等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等)、ジチオール類(例えば、4, 5 - ジメチルジチオール類、4 - フェニルジチオール類、4 - メトキシカルボニルジチオール類、4, 5 - ジメトキシカルボニルジチオール類、4, 5 - ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5 - ジシアノジチオール、4 - メトキシカルボニルメチルジチオール、4 - カルボキシメチルジチオール等を挙げることができる。

【0105】

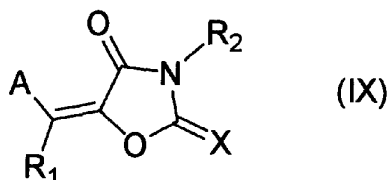
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は、例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3 - 置換 - 2 (3H) - ベンゾチアゾリリデン基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0106】

350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0107】

【化34】



【0108】

(一般式(IX)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN - (R<sub>3</sub>)をあらわす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR<sub>1</sub>あるいはR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。)

【0109】

一般式(IX)についてさらに詳しく説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【0110】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができる。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2 - ノルボルニル基を挙げることができる。これ

らの中では、炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状、  
ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0111】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 (-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N,N-ジアリールウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アリール-N-アリールウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) およびその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) およびその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>H(alkyl)) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 (-PO<sub>3</sub>H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) およびその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>H(alkyl)) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 (-OPO<sub>3</sub>H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0112】

10

20

30

40

50

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリアル基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N - フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

10

## 【0113】

ヘテロアリアル基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環基が用いられ、特に好ましいヘテロアリアル基の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インドゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等のヘテロアリアル環から誘導される基があげられ、これらは、更にベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

20

## 【0114】

アルケニル基の例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、シナミル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ( $G_1CO-$ ) における  $G_1$  としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリアル基を挙げることができる。これら置換基の内、さらにより好ましいものとしてはハロゲン原子 ( $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ )、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリアルカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリアルカルバモイル基、N - アルキル - N - アリアルカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリアルスルファモイル基、N - アルキル - N - アリアルスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリアルホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリアルホスフォノ基、アリアルホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリアル基、アルケニル基が挙げられる。

30

## 【0115】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数 1 から 20 までのアルキル基上の水素原子のいずれか 1 つを除し、2 価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

40

## 【0116】

前記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2 - クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチル

50

オキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキソエチル基、2 - オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N, N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N, N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、  
-メチルベンジル基、1 - メチル - 1 - フェニルエチル基、p - メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチルプロペニルメチル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基等を挙げる事ができる。

## 【0117】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げる事ができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げる事ができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

## 【0118】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N, N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N, N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基等を挙げる事ができる。

## 【0119】

10

20

30

40

50



$R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ として好ましい置換もしくは非置換のアルケニル基及び置換もしくは非置換の芳香族複素環残基の具体例としては、前述のアルケニル基及びヘテロアリール基に関して記載したものと同様のものを挙げるができる。

【0120】

次に、一般式(I X)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(I X)中の $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ で記載したアリール基及び芳香族複素環残基と同様のものが挙げられる。

【0121】

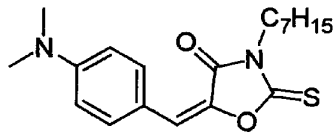
一般式(I X)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られる。具体的には、特公昭59-28329号公報の記載を参照して合成することができる。

【0122】

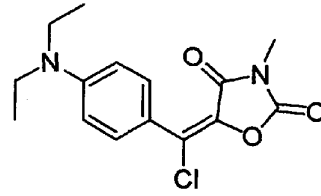
以下に一般式(I X)で表される化合物の好ましい具体例(D 1)から(D 75)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0123】

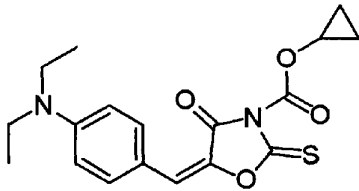
【化 3 5】



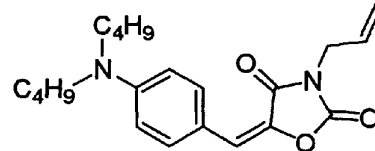
(D1)



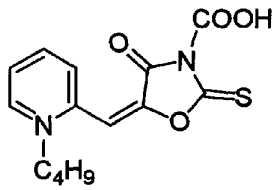
(D2)



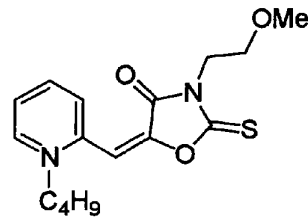
(D3)



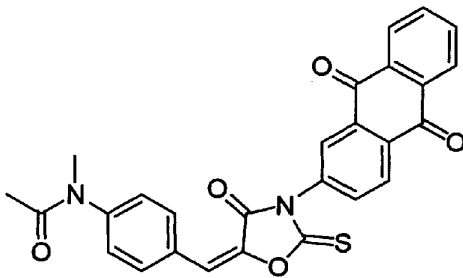
(D4)



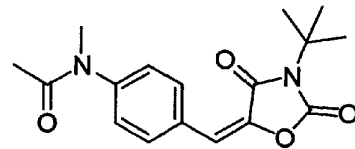
(D5)



(D6)



(D7)



(D8)

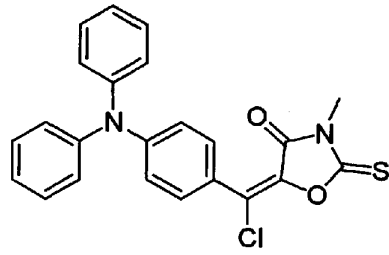
【 0 1 2 4】

10

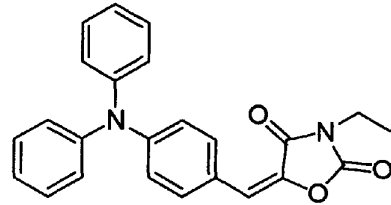
20

30

【化 3 6】

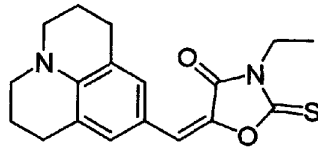


(D9)

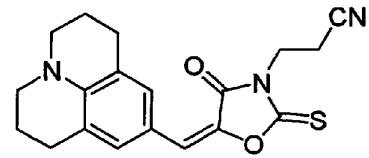


(D10)

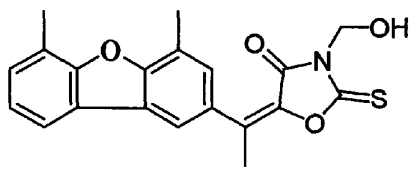
10



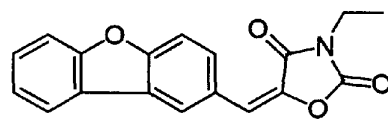
(D11)



(D12)

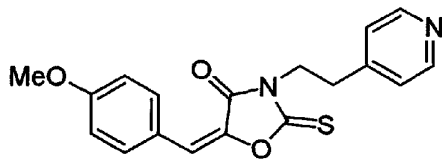


(D13)

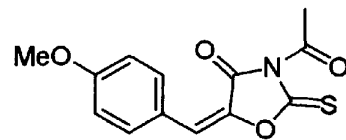


(D14)

20



(D15)

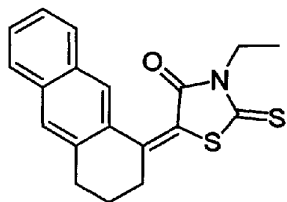


(D16)

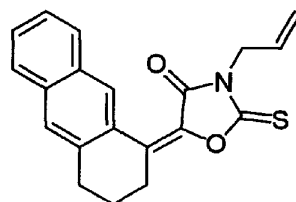
30

【 0 1 2 5】

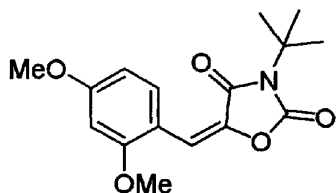
【化 3 7】



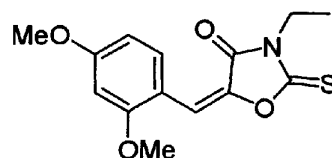
(D17)



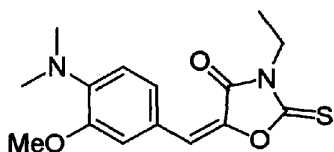
(D18)



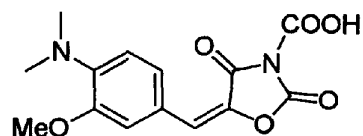
(D19)



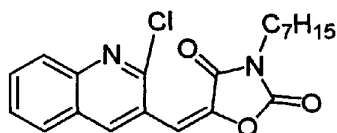
(D20)



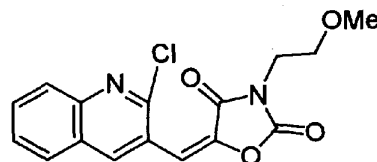
(D21)



(D22)



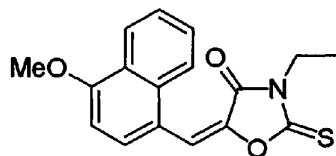
(D23)



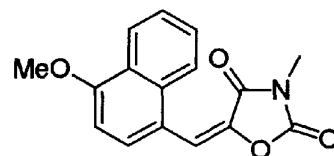
(D24)

【 0 1 2 6】

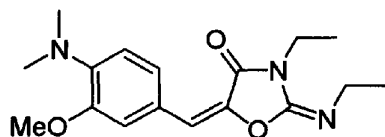
【化 3 8】



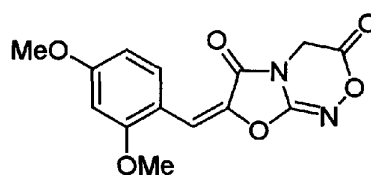
(D25)



(D26)



(D27)



(D28)

【 0 1 2 7】

10

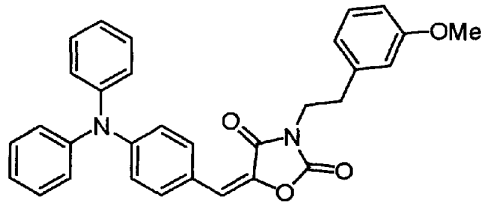
20

30

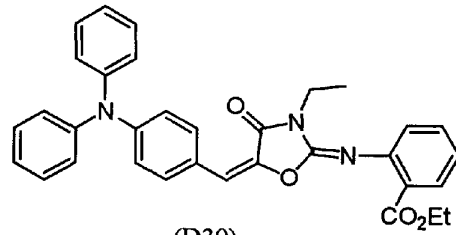
40

50

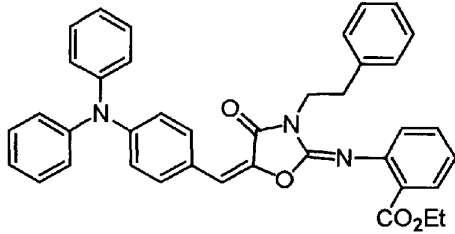
【化 3 9】



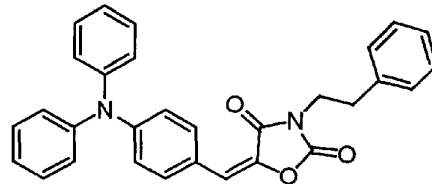
(D29)



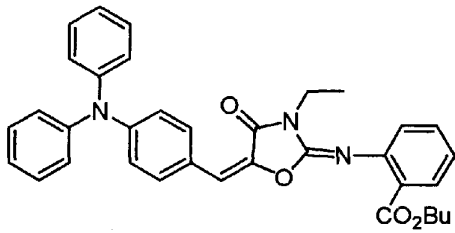
(D30)



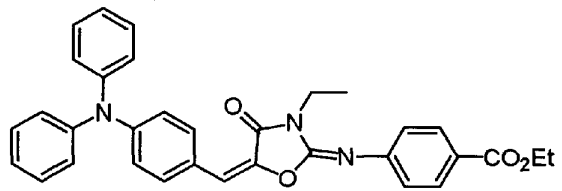
(D31)



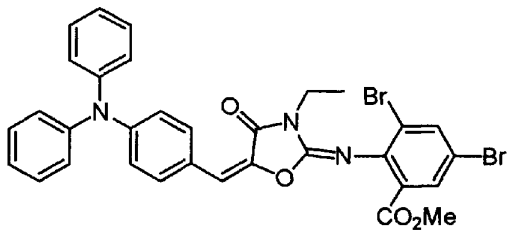
(D32)



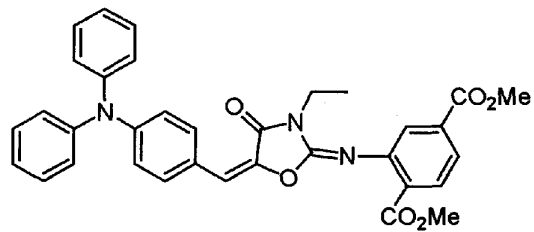
(D33)



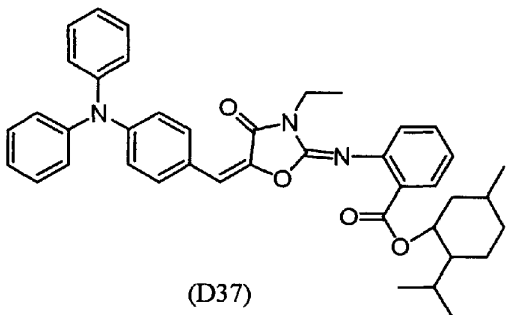
(D34)



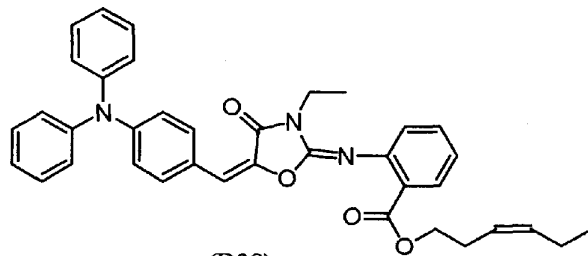
(D35)



(D36)



(D37)



(D38)

【 0 1 2 8 】

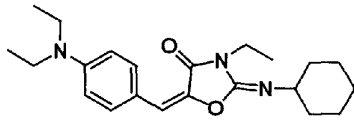
10

20

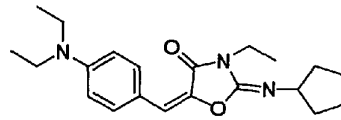
30

40

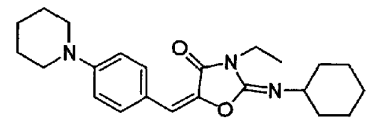
【化 40】



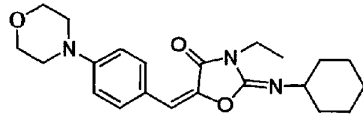
(D39)



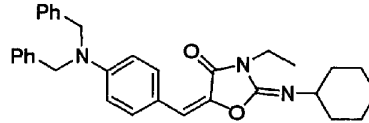
(D40)



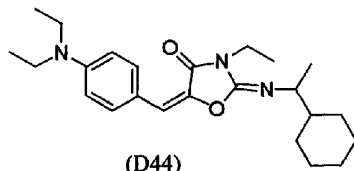
(D41)



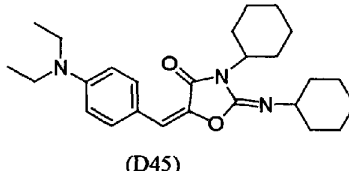
(D42)



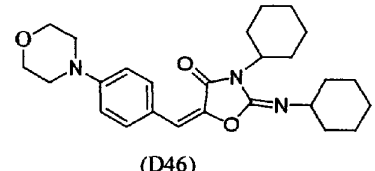
(D43)



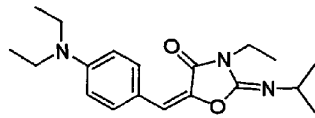
(D44)



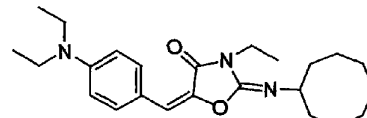
(D45)



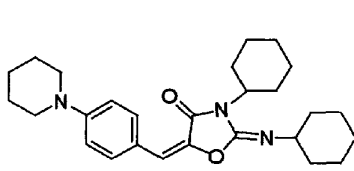
(D46)



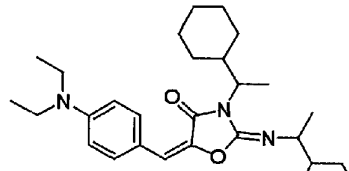
(D47)



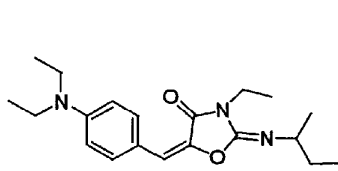
(D48)



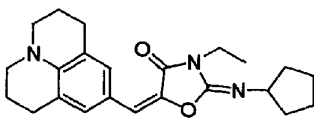
(D49)



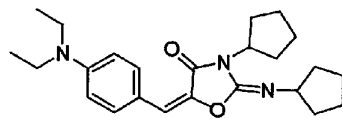
(D50)



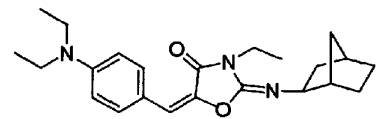
(D51)



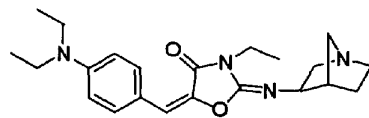
(D52)



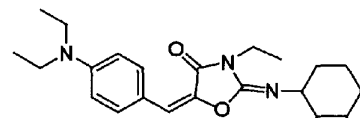
(D53)



(D54)



(D55)



(D56)

【 0 1 2 9 】

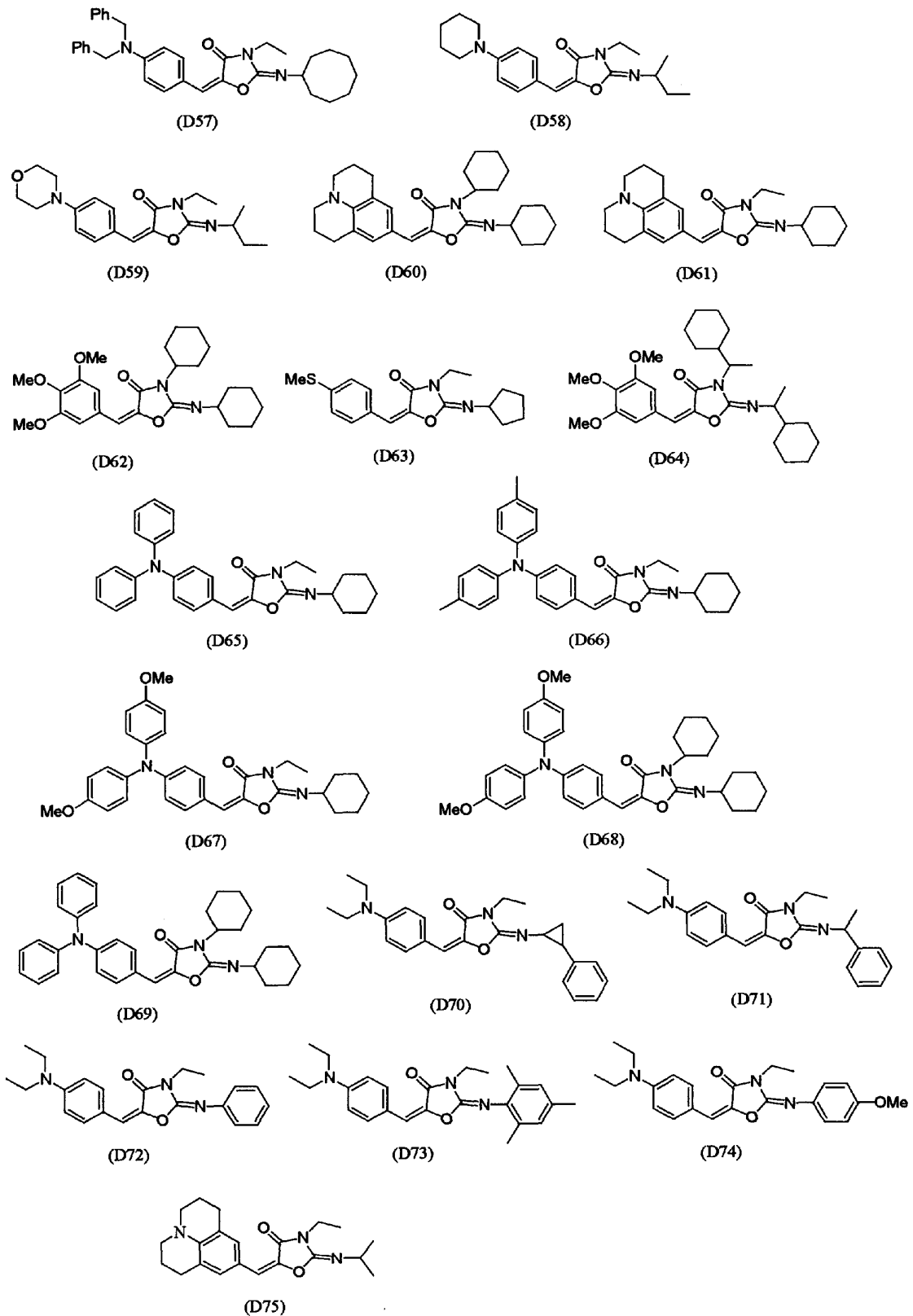
10

20

30

40

## 【化 4 1】



10

20

30

40

## 【 0 1 3 0 】

これらの増感色素のどの構造を用いるか、単独で使用するか2種以上併用するか、添加量はどうか、といった使用法の詳細は、最終的な平版印刷版の性能設計にあわせて適宜設定できる。

例えば、増感色素を2種以上併用することで、画像記録層への相溶性を高めることができる。増感色素の選択には、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重

50

要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用する事により、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ平版印刷版原版に用いた場合、その画像記録層の膜物性の点からも有利である。画像記録層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。

#### 【0131】

但し、例えば5  $\mu$ m以上の厚い膜を硬化せしめる目的に対しては、低い吸光度の方がかえって硬化度をあげられる場合もある。比較的薄い膜厚で使用する平版印刷版原版としての使用に際しては、増感色素の添加量は、本発明の画像記録層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように設定するのが好ましい。通常、増感色素の添加量は画像記録層の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、さらに好ましくは0.1～20質量部、最も好ましくは0.2～10質量部の範囲である。

10

#### 【0132】

##### (2) 赤外線吸収剤

赤外線吸収剤は、赤外線レーザーに対する感度を高めるために用いられる成分である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料であるのが好ましい。

#### 【0133】

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、フタロシアンイン染料、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。

20

#### 【0134】

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

30

#### 【0135】

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号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げる事ができる。

40

#### 【0136】

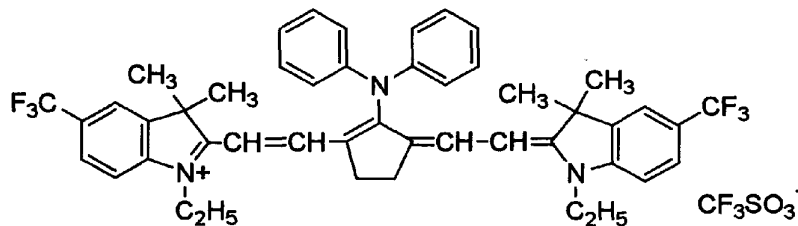
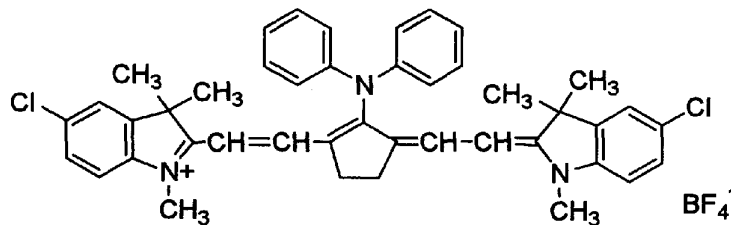
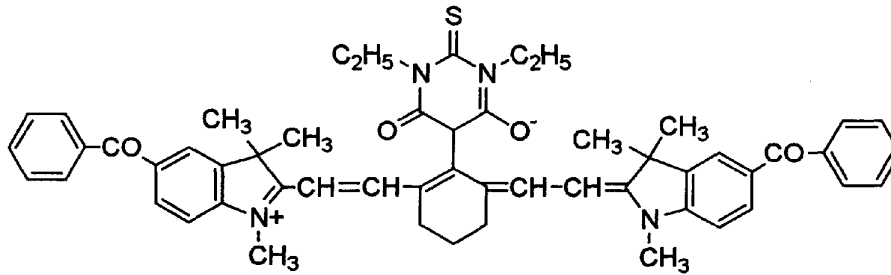
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

#### 【0137】

50



【化42】



10

20

【0138】

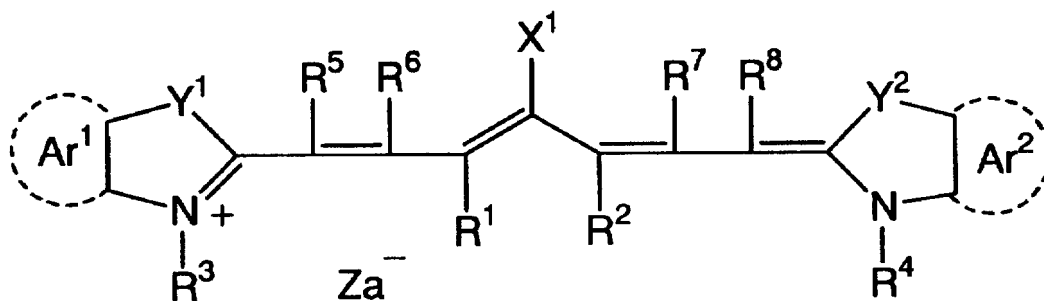
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(I)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0139】

【化43】

30

一般式(I)



40

【0140】

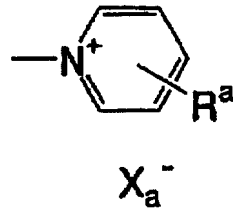
一般式(I)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$ は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、

50

Seを示す。

【0141】

【化44】



10

【0142】

(式中、X<sub>a</sub><sup>-</sup>は後述するZ<sub>a</sub><sup>-</sup>と同義であり、R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。)

【0143】

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、更に、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。

【0144】

A<sup>r1</sup>、A<sup>r2</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る。Y<sup>1</sup>、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>、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る。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、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

30

【0145】

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号公報の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げる事ができる。

40

【0146】

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。

【0147】

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。

【0148】

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

50

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、ロソ顔料、ニトロ顔料、天然料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0149】

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。

10

【0150】

顔料の粒径は0.01～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、0.05～1 $\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1 $\mu\text{m}$ 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中での良好な安定性と均一性が得られる。

【0151】

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

20

【0152】

これらの赤外線吸収剤はマイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

【0153】

添加量としては、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0.3～1.3の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、0.4～1.2の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

30

画像記録層の吸光度は、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。

【0154】

（連鎖移動剤）

本発明の画像記録層は、連鎖移動剤を含有することができる。連鎖移動剤は、感度および保存安定性に寄与する。連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

40

【0155】

本発明の画像記録層には、特に、チオール化合物（例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類、等）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。

【0156】

なかでも、下記一般式(II)で表されるチオール化合物が特に好適に使用される。連鎖

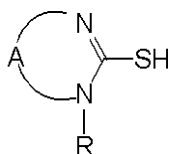
50

移動剤としてこのチオール化合物を用いることによって、臭気の問題、および画像記録層から蒸発や他の層への拡散による感度減少を回避し、保存安定性に優れ、さらには高感度で高耐刷の平版印刷版原版が得られる。

【0157】

【化45】

一般式 (II)



【0158】

一般式(II)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、AはN=C-N部分と共に炭素原子を有する5員環または6員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、Aはさらに置換基を有してもよい。

【0159】

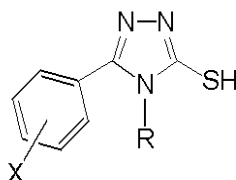
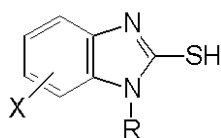
さらに好ましくは下記一般式(IIA)または一般式(IIB)で表されるものが使用される。

【0160】

【化46】

一般式 (IIA)

一般式 (IIB)



【0161】

一般式(IIA)および式(IIB)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、Xはハロゲン原子、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。

【0162】

以下に、一般式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

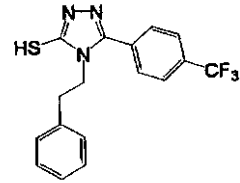
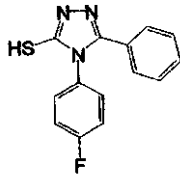
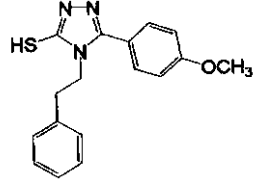
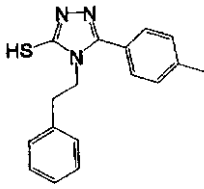
【0163】

10

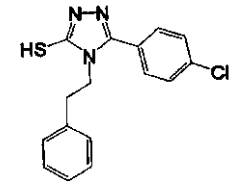
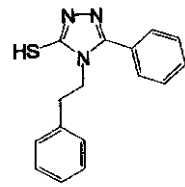
20

30

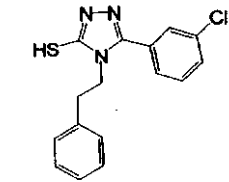
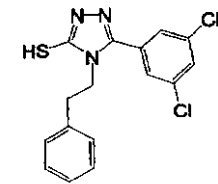
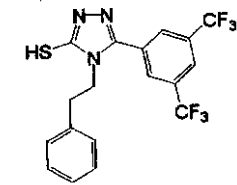
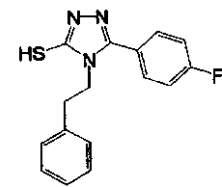
【化 4 7】



10



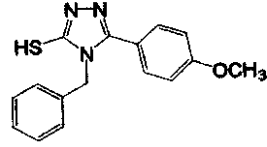
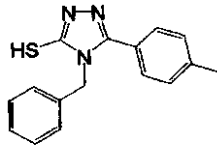
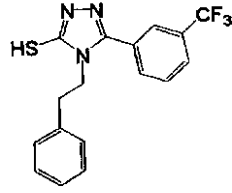
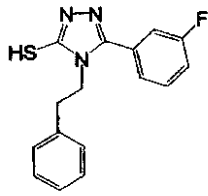
20



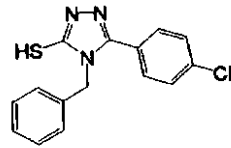
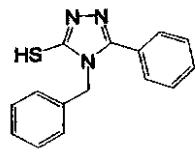
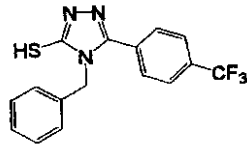
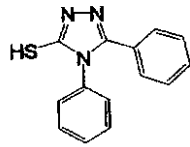
30

【 0 1 6 4 】

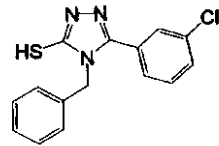
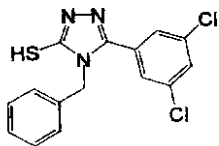
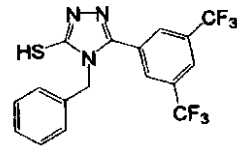
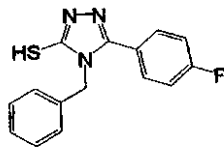
【化48】



10



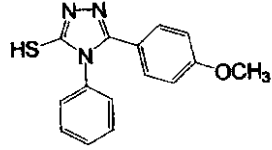
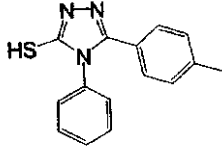
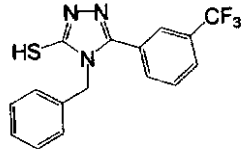
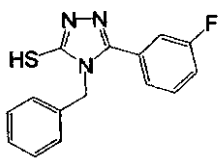
20



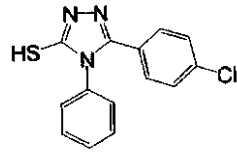
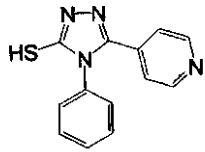
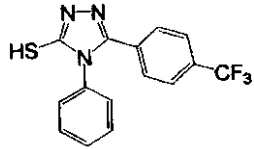
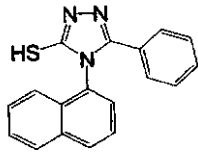
30

【0165】

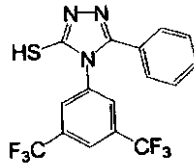
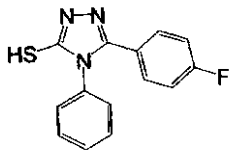
【化 4 9】



10

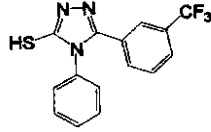
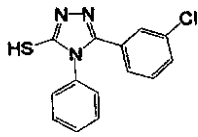
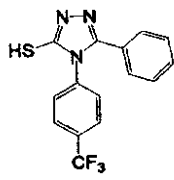


20

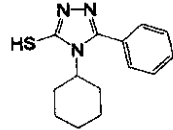
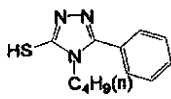
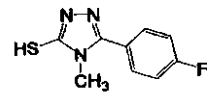
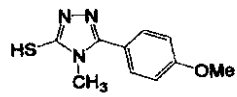
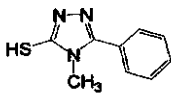


【 0 1 6 6 】

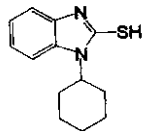
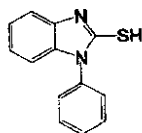
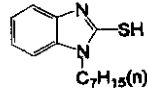
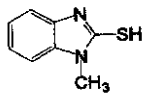
【化50】



10



20

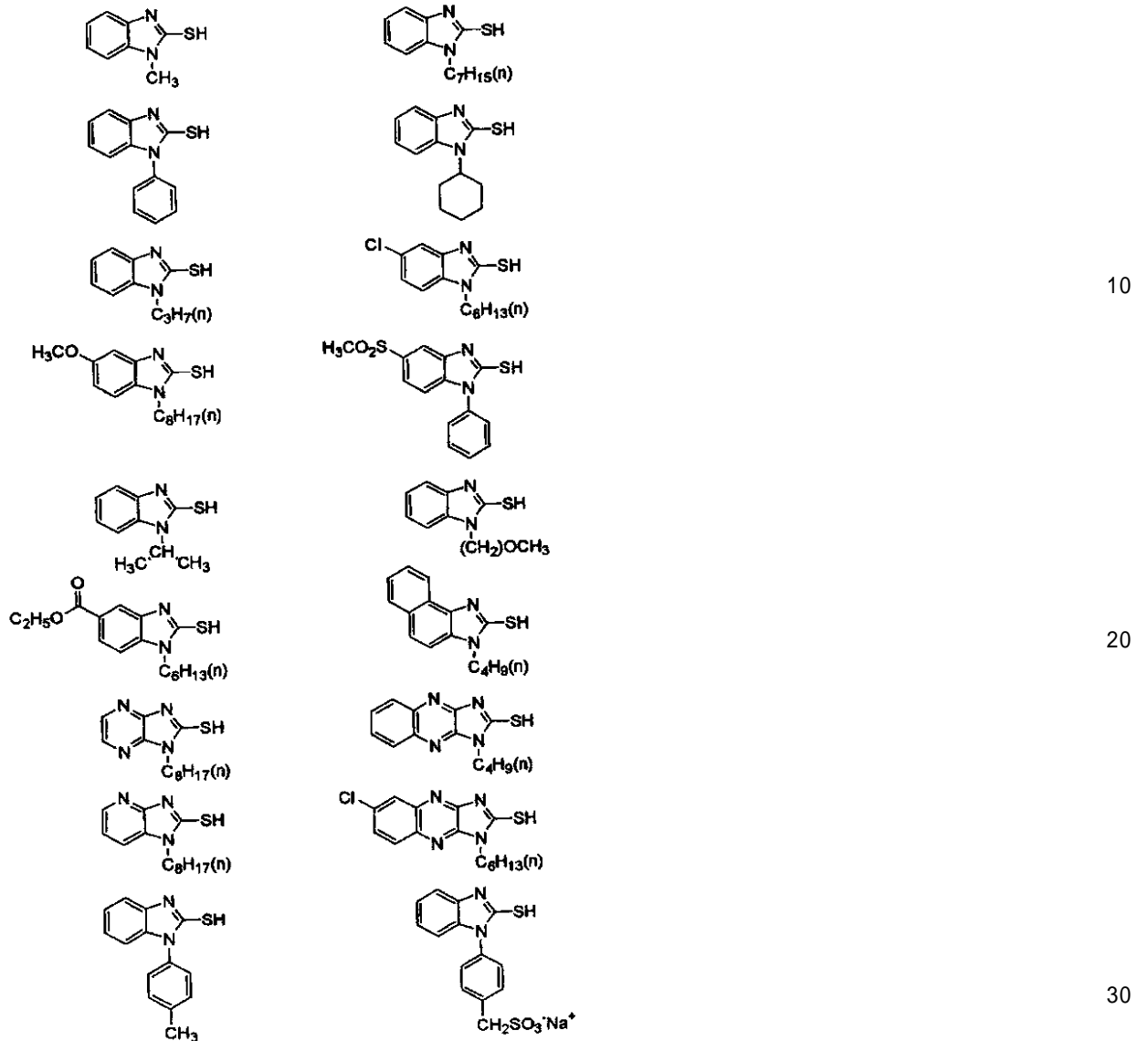


30

【0167】



## 【化 5 1】



## 【 0 1 6 8 】

これらの連鎖移動剤、例えば、チオール化合物の使用量は画像記録層の全固形分に対し、好ましくは 0.01 ~ 20 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 15 質量%、さらに好ましくは 1.0 ~ 10 質量%である。

## 【 0 1 6 9 】

(マイクロカプセル)

本発明においては、上記の画像記録層構成成分および後述のその他の構成成分を画像記録層に含有させる方法として、例えば、特開 2001-277740 号公報、特開 2001-277742 号公報に記載のごとく、構成成分の一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に添加することができる。その場合、各構成成分はマイクロカプセル内および外に、任意の比率で含有させることが可能である。

## 【 0 1 7 0 】

画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第 2800457 号、同第 2800458 号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第 3287154 号の各明細書、特公昭 38-19574 号、同 42-446 号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第 3418250 号、同第 3660304 号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第 3796669 号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第 3914511 号明細書に見られる

イソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系または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イング法、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。

#### 【0171】

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、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記の非水溶性高分子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。

#### 【0172】

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

#### 【0173】

(界面活性剤)

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

#### 【0174】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

#### 【0175】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド

10

20

30

40

50

硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0176】

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。

10

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。

【0177】

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。

【0178】

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ノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の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。

20

【0179】

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

30

【0180】

(親水性ポリマー)

本発明においては、現像性の向上、マイクロカプセルの分散安定性向上などのため、親水性ポリマーを画像記録層に含有させることができる。

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

40

【0181】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートの

50

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

#### 【0182】

親水性ポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましい。親水性ポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

10

親水性ポリマーの含有量は、画像記録層全固形分の20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

#### 【0183】

(着色剤)

本発明では、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(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

20

#### 【0184】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加することが好ましい。なお、添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01~10質量%の割合が好ましい。

30

#### 【0185】

(焼き出し剤)

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸また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、キサントゲン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0186】

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、ニールブルー2B、ニールブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH[保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603[オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B[オリエント化学工業(株)製]、オイルスカーレット#308[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR[オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502[オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル[保土ケ谷化学工業(株)製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン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

40

50

フトキノ、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、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、1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、1 - ナフチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン等の染料や p , p' , p" - ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン ( ロイコクリスタルバイオレット )、Pergascript Blue SRB ( チバガイギー社製 ) 等のロイコ染料が挙げられる。

【 0 1 8 7 】

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ットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2 - ( N - フェニル - N - メチルアミノ ) - 6 - ( N - p - トリル - N - エチル ) アミノ - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ( N - エチル - p - トルイジノ ) フルオラン、3 , 6 - ジメトキシフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 5 - メチル - 7 - ( N , N - ジベンジルアミノ ) - フルオラン、3 - ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ( 4 - クロロアニリノ ) フルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - クロロフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 , 8 - ベンゾフルオラン、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。

【 0 1 8 8 】

酸また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 5 質量 % の割合である。

【 0 1 8 9 】

( 重合禁止剤 )

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において、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、ヒドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4 , 4 - チオビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、2 , 2 - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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 9 0 】

( 高級脂肪酸誘導体 )

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約

10

20

30

40

50

0.1 ~ 約10質量%であるのが好ましい。

【0191】

(可塑剤)

本発明の画像記録層は可塑剤を含有してもよい。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。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。

10

【0192】

(無機微粒子)

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5nm ~ 10μmであるのが好ましく、0.5 ~ 3μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

20

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

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

30

【0193】

(親水性低分子化合物)

本発明の画像記録層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩や、テトラエチルアンモニウムクロリド等の有機第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

40

【0194】

(平版印刷版原版)

続いて、平版印刷版原版的作製方法について、さらに詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版は、下塗り層、画像記録層、および支持体からなり、用途に応じて適宜、保護層、バックコート層を設けることにより作製される。

【0195】

(画像記録層の形成)

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し

50

、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -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、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶解した塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

#### 【0196】

また塗布、乾燥後に得られる画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.3~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。この範囲内で、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、ロール塗布等を挙げられる。

#### 【0197】

（支持体）

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状の親水性支持体であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

#### 【0198】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

#### 【0199】

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

#### 【0200】

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

#### 【0201】

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

10

20

30

40

50

面化处理、電気化学的粗面化处理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理）、化学的粗面化处理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理）が挙げられる。

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

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

#### 【0202】

粗面化处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。

10

#### 【0203】

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

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、液温度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。この範囲内で、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。

20

#### 【0204】

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、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の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、マイクロポアの封孔処理、およ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处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。

30

#### 【0205】

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など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

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および熱水による封孔処理が好ましい。

#### 【0206】

親水化处理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の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。

40

#### 【0207】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開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、アンチモンおよ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または水酸化物のコロイドを

50



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、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物また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。

#### 【0208】

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

10

#### 【0209】

支持体は、その表面の中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

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

#### 【0210】

20

##### 〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、画像記録層上に保護層（酸素遮断層）を設けることが好ましい。本発明に用いられる保護層は $25$ 、 $1$ 気圧下における酸素透過性 $A$ が $1.0 \sim 2.0$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )であることが好ましい。酸素透過性 $A$ が $1.0$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )未満で極端に低い場合は、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。逆に、酸素透過性 $A$ が $2.0$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )を超えて高すぎる場合は感度の低下を招く。酸素透過性 $A$ は、より好ましくは $1.5 \sim 1.2$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )、さらに好ましくは $2.0 \sim 1.0$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )の範囲である。また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事である。この様な保護層に関する工夫が従来なされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

30

#### 【0211】

保護層の材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

40

#### 【0212】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては加水分解度が $71 \sim 100$ モル%、重合繰り返し単位が $300$ から $2400$ の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA

50

- 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、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20～95質量%、より好ましくは、30～90質量%である。

【0213】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。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ル変性部位、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が挙げられる。

10

【0214】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5～80質量%、好ましくは10～60質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。

20

【0215】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ防止性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。上記ポリビニルアルコール(PVA)等の高分子化合物の分子量は、2000～1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは2万～300万範囲のものが適当である。

【0216】

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

30

【0217】

また、画像記録層との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の画像記録層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、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または水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、画像記録層の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。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

40

【0218】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保

50

護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。

ここで無機質の層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、一般式： $A(B, C)_{2-5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

#### 【0219】

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

#### 【0220】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質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、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、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 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが $Li^+$ 、 $Na^+$ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。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。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

#### 【0221】

本発明で使用する無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、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。

#### 【0222】

本発明で使用する無機質の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。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1～50nm、面サイズが1～20 $\mu m$ 程度である。

#### 【0223】

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保護層に含有させると、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、変形などによる保護層の劣化を防止し、高温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。

#### 【0224】

保護層中の無機質層状化合物の含有量は、保護層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5/1～1/100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であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0225】

次に、保護層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に無機質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、ビスコムル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、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の5～10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保護層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。

10

## 【0226】

この保護層塗布液には、上記無機質層状化合物の他に、塗布性を向上させるための界面活性剤や皮膜の物性改良のための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。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、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。

20

## 【0227】

このように調製された保護層塗布液を、画像記録層の上に塗布し、乾燥して保護層を形成する。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。保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書または特公昭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。具体的には、例えば、保護層は、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、パー塗布法等が挙げられる。

## 【0228】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。

30

## 【0229】

(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、感光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、露光部においては支持体と画像記録層との密着性を強化する機能を、また、未露光部においては、画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせる機能を有するため、現像性が向上する。

40

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報に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。

## 【0230】

また、下塗り層には、親水性基を有する公知の樹脂を用いることもできる。そのような樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメ

50

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

10

#### 【0231】

下塗り層に用いられる高分子化合物は、支持体表面への吸着性を有することが好ましい。支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作製し、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。

20

#### 【0232】

高分子化合物に、支持体表面への吸着性を付与するには、吸着性基の導入により行うことができる。支持体表面への吸着性基は、支持体表面に存在する物質(例えば、金属、金属酸化物)あるいは官能基(例えば、水酸基)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、酸基またはカチオン性基が好ましい。

#### 【0233】

酸基は、酸解離定数( $pK_a$ )が7以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性水酸基、カルボキシル基、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ および $-COCH_2COCH_3$ を含む。リン酸基( $-OPO_3H_2$ 、 $PO_3H_2$ )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。

30

#### 【0234】

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、ヨードニウム基を含む。アンモニウム基、ホスホニウム基およびスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基およびホスホニウム基がさらに好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

40

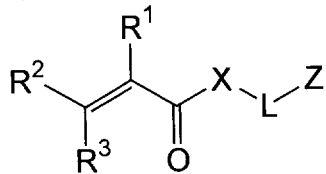
#### 【0235】

高分子化合物に吸着性基を導入するには、吸着性基を有するモノマーが用いられる。吸着性基を有するモノマーの好ましい例としては、下記式(VII)または(VIII)で表される化合物が挙げられる。

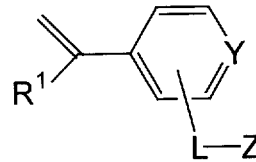
#### 【0236】

## 【化52】

(VII)



(VIII)



## 【0237】

式(VII)及び(VIII)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。 $R^2$ および $R^3$ は、水素原子であることが特に好ましい。

10

## 【0238】

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

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

20

## 【0239】

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

30

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

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

## 【0240】

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。

40

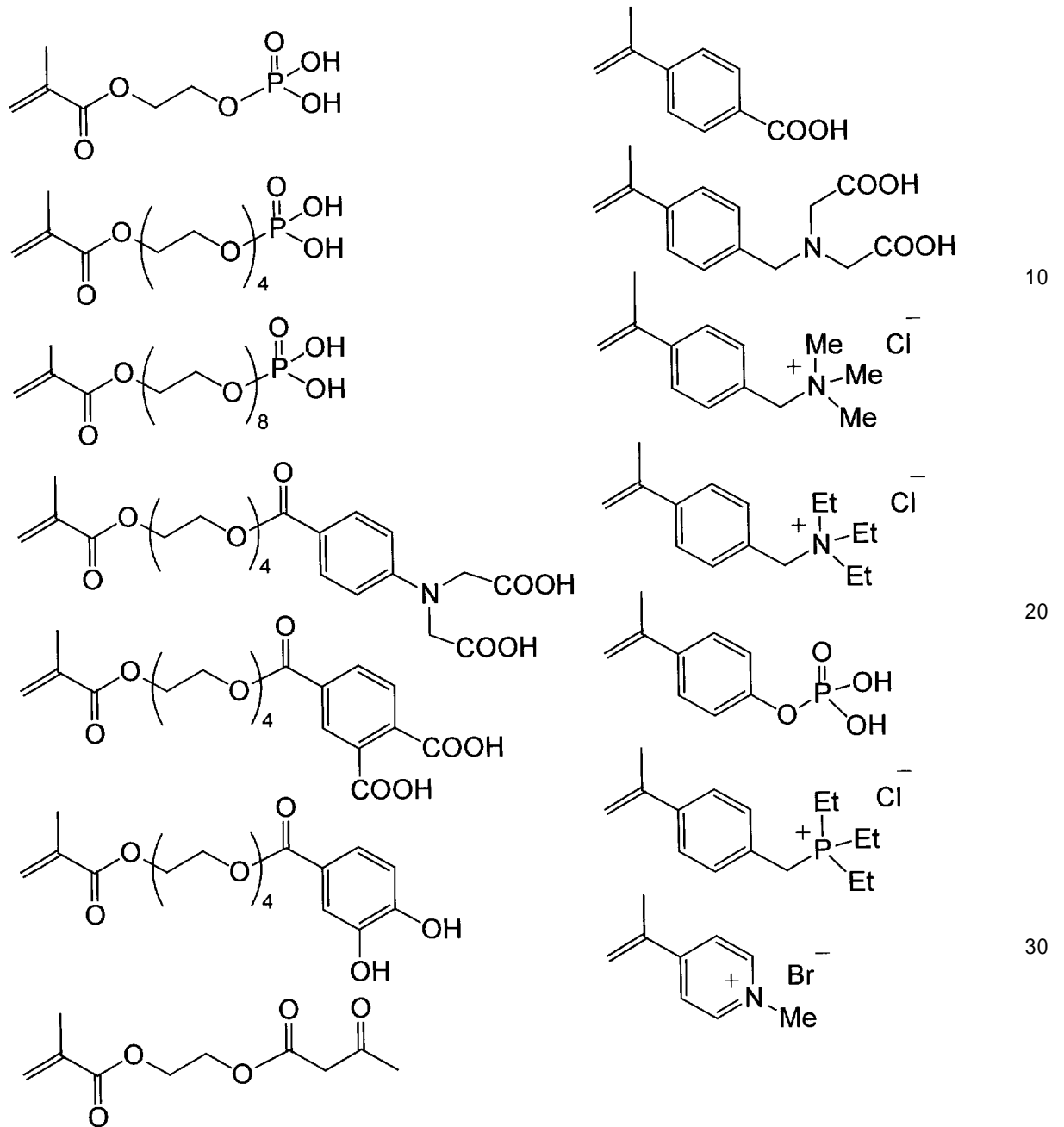
Zは、親水性支持体表面に吸着する官能基である。吸着性の官能基については、前述した通りである。

Yは、炭素原子または窒素原子である。Yが窒素原子で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は必須ではない。

以下に、式(VII)または(VIII)で表される代表的なモノマーの具体例を示す。

## 【0241】

## 【化53】



## 【0242】

下塗り層に用いられる高分子化合物は、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等が好適に挙げられる。

## 【0243】

本発明において、画像記録層に、側鎖にカチオン性基を有するバインダーポリマーを用いる場合には、これと相互作用する下塗り用高分子化合物の親水性基としては、カルボキシル基、カルボキレート基、スルホン酸基、リン酸基などのアニオン性基が好ましい。

## 【0244】

本発明で用いられる下塗り用高分子化合物は、更に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性の向上が得られる。下塗り用高分子化合物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

10

20

30

40

50

、高分子化合物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構造を形成させたりして導入することができる。

【0245】

分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドあって、エステルまたはアミドの残基（ $-\text{COOR}$ または $-\text{CONHR}$ の $R$ ）がエチレン性不飽和結合を有するモノマーを挙げることができる。

【0246】

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、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、および $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}$ （式中、 $R_1\sim R_3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 $R_1$ と $R_2$ または $R_3$ とは互いに結合して環を形成してもよい。 $n$ は、1～10の整数を表す。 $X$ は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （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、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}$ （式中、 $Y$ はシクロヘキセン残基を表す。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0247】

下塗り用高分子化合物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、高分子化合物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、良好な感度と耐汚れ性の両立、および良好な保存安定性が得られる。

【0248】

下塗り層用高分子化合物としては、吸着性基を有するモノマー単位及び親水性基を有するモノマー単位を有するポリマーが好ましく、吸着性基を有するモノマー単位、親水性基を有するモノマー単位及び架橋性基を有するモノマー単位を有するポリマーが特に好ましい。

【0249】

下塗り用高分子化合物の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限られたものではない。

【0250】

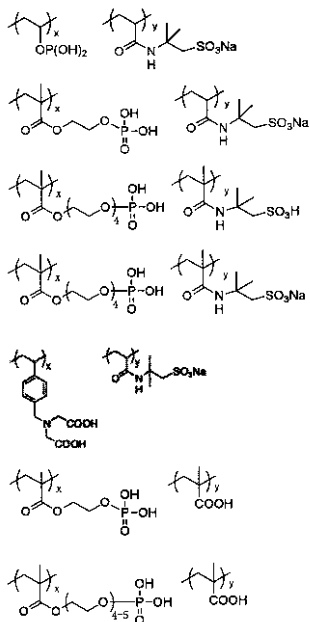
10

20

30



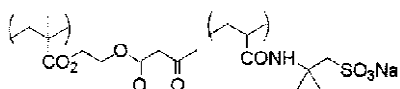
【化54】



10

【0251】

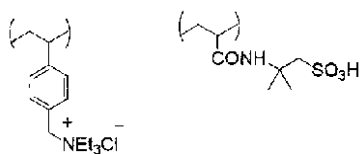
【化55】



20

【0252】

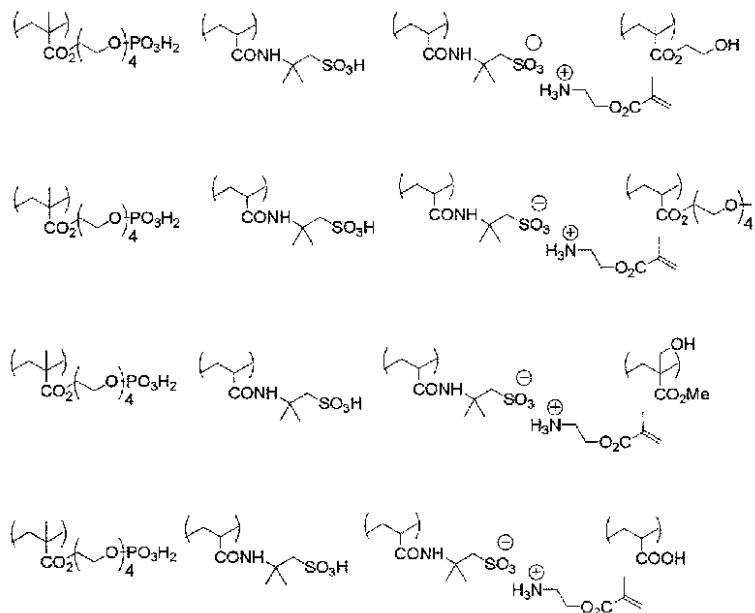
【化56】



30

【0253】

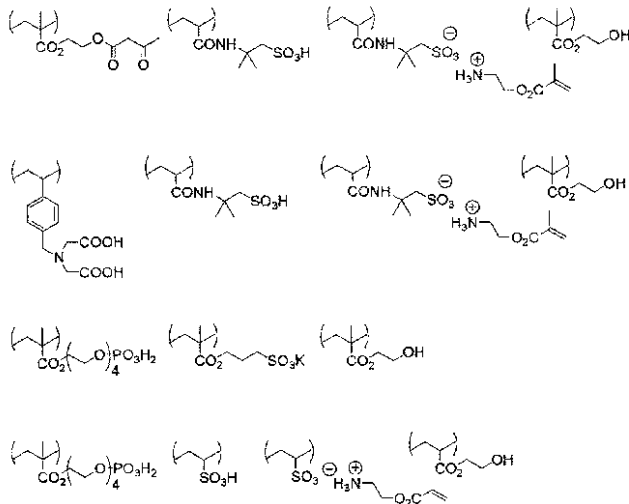
【化57】



40

【0254】

## 【化58】



10

## 【0255】

さらに、特開2005-125749号に記載の、エチレン性不飽和結合を含有する繰り返し単位などを含む共重合体も好ましく用いることができる。

## 【0256】

20

下塗り用の高分子化合物は、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であるのが好ましい。

下塗り用の高分子化合物は、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。

下塗り用高分子化合物は単独で用いても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。

## 【0257】

30

(バックコート層)

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

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>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。

## 【0258】

40

[平版印刷版原版的処理方法]

本発明における平版印刷版原版的処理方法によれば、本発明に係る平版印刷版原版的、適当な波長域の光源で画像様に露光した後、両性界面活性剤並びに脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有するpH2~10の水溶液であり、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して0.1~3.3質量%である水溶液で現像処理することにより、非露光部の画像記録層を除去し、支持体上に画像を形成することができる。

## 【0259】

本発明の平版印刷版原版的からの平版印刷版を作製する製版プロセスにおいては、必要に

50

応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

#### 【0260】

上記製版プロセスについて、さらに詳述する。

本発明においては、上記の通り、露光工程の後、直ちに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。この加熱処理は、耐刷性を向上させ、さらに画像硬化度の版面内での均一性を高める効果があり、その条件はそれら効果のある範囲で適宜設定することができる。加熱手段としては、慣用の対流オープン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオープン等を挙げることができる。例えば、版面到達温度が70～150の範囲で、1秒～5分間の間で保持することにより行なうことができる。好ましくは80～140で5～1分間、より好ましくは90～130で10～30秒間である。この範囲であると上記の効果を効率よく得られ、また熱による印刷版の変形などの悪影響が無い点で好ましい。

また、本発明においては上述の露光工程および、好ましくは加熱処理工程の後に、現像処理工程が施され、平版印刷版を得る。露光工程に用いられるプレートセッタ、加熱処理に用いられる加熱処理手段および現像処理工程に使用される現像装置はお互いに接続されて、自動的に連続処理されることが好ましい。具体的にはプレートセッタと、現像装置がコンベアなどの運搬手段によって結合されている製版ラインである。プレートセッタと現像装置の間に加熱処理手段が入っていても良く、加熱手段と現像装置は一体の装置となっ

#### 【0261】

使用する平版印刷版原版が作業環境における周囲の光の影響を受け易い場合は、上記の製版ラインがフィルタまたはカバーなどで遮光されていることが好ましい。

上記のように画像形成した後、紫外線光などの活性光線で全面露光を行い、画像部の硬化促進を行ってもよい。全面露光時の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、ガリウム灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、各種レーザー光などが挙げられる。十分な耐刷性を得るためには全面露光量としては少なくとも $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、より好ましくは $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上である。

上記全面露光時に同時に加熱を行ってもよく、加熱を行うことによりさらに耐刷性の向上が認められる。加熱装置としては、慣用の対流オープン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオープン等を挙げることができる。このとき版面温度は30～150であることが好ましく、より好ましくは、35～130であり、さらに好ましくは、40～120である。

#### 【0262】

上記の現像処理に先立って、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

望ましい光源の波長は350nmから450nmであり、具体的にはInGaN系半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

また、本発明に使用可能な他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

#### 【0263】

350nm～450nmの入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用すること

ができる。

ガスレーザーとして、Arイオンレーザー(364nm、351nm、10mW~1W)、Krイオンレーザー(356nm、351nm、10mW~1W)、He-Cdレーザー(441nm、325nm、1mW~100mW)、固体レーザーとして、Nd:YAG(YVO<sub>4</sub>)とSHG結晶×2回の組み合わせ(355nm、5mW~1W)、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430nm、10mW)、半導体レーザー系として、KNbO<sub>3</sub>リング共振器(430nm、30mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380nm~450nm、5mW~100mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300nm~350nm、5mW~100mW)、AlGaInN(350nm~450nm、5mW~30mW)、その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー(337nm、パルス0.1~10mJ)、XeF(351nm、パルス10~250mJ)。特にこの中でAlGaInN半導体レーザー(市販InGaAs系半導体レーザー400~410nm、5~30mW)が波長特性、コストの面で好適である。

#### 【0264】

また、使用可能なレーザーとしては、赤外レーザーも挙げられる。赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760~1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10~300mJ/cm<sup>2</sup>であるのが好ましい。

#### 【0265】

また走査露光方式の平版印刷版原版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、光源としては上記光源の中で連続発振可能なものが好ましく利用することができる。現実的には平版印刷版原版(感材)感度と製版時間の関係で、以下の露光装置が特に好ましい。

・内面ドラム方式で総出力20mW以上の半導体レーザーとなる様に、ガスレーザーあるいは固体レーザー光源を1個以上使用するシングルビーム~トリプルビームの露光装置・フラットベッド方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1~10本)の露光装置・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1~9本)の露光装置・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(10本以上)の露光装置

以上のようなレーザー直描型の平版印刷版においては、一般に感材感度X(J/cm<sup>2</sup>)、感材の露光面積S(cm<sup>2</sup>)、レーザー光源1個のパワーq(W)、レーザー本数n、全露光時間t(s)との間に式(eq 1)が成立する。

#### 【0266】

$$X \cdot S = n \cdot q \cdot t \quad (\text{eq } 1)$$

#### 【0267】

i) 内面ドラム(シングルビーム)方式の場合

レーザー回転数f(ラジアン/s)、感材の副走査長Lx(cm)、解像度Z(ドット/cm)、全露光時間t(s)の間には一般的に式(eq 2)が成立する。

#### 【0268】

$$f \cdot Z \cdot t = Lx \quad (\text{eq } 2)$$

#### 【0269】

ii) 外面ドラム(マルチビーム)方式の場合

ドラム回転数F(ラジアン/s)、感材の副走査長Lx(cm)、解像度Z(ドット/cm)、全露光時間t(s)、ビーム数(n)の間には一般的に式(eq 3)が成立す

る。

【0270】

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = L \times \quad (\text{eq } 3)$$

【0271】

i i i) フラットヘッド (マルチビーム) 方式の場合

ポリゴンミラーの回転数  $H$  (ラジアン / s)、感材の副走査長  $L \times$  (cm)、解像度  $Z$  (ドット / cm)、全露光時間  $t$  (s)、ビーム数 ( $n$ ) の間には一般的に式 (eq 4) が成立する。

【0272】

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = L \times \quad (\text{eq } 4)$$

10

【0273】

実際の印刷版に要求される解像度 (2560 dpi)、版サイズ (A1 / B1、副走査長 42 inch)、20枚 / 1時間程度の露光条件と本発明の平版印刷版原版の感光特性 (感光波長、感度: 約  $0.1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を上記式に代入することで、本発明の平版印刷版原版においては総出力 20 mW 以上のレーザーを用いたマルチビーム露光方式との組み合わせが特に好ましいことが理解できる。さらに操作性、コスト等を掛け合わせるにより外面ドラム方式の半導体レーザーマルチビーム (10本以上) 露光装置との組み合わせが最も好ましいことになる。

【0274】

〔現像処理液〕

20

本発明の平版印刷版原版の処理方法に用いられる現像処理液 (以下、単に処理液、現像液とも称する) は、両性界面活性剤並びに脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が 6 以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が 12 以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有する pH 2 ~ 10 の水溶液であり、且つ前記アニオン性界面活性剤の含有量が、前記水溶液全体に対して 0.1 ~ 3.3 質量% である水溶液であることを特徴とする。

【0275】

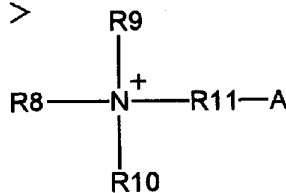
本発明に係る現像液に用いられる両性界面活性剤は、界面活性剤の分野においてよく知られているように、アニオン性部位とカチオン性部位を同一分子内に持つ化合物であり、アミノ酸系、ペタイン系、アミノオキシド系等の両性界面活性剤が含まれる。本発明に係る現像液に用いられる両性界面活性剤としては、下記式 < 1 > で表される化合物及び下記式 < 2 > で表される化合物が好ましい。

30

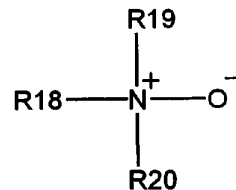
【0276】

【化59】

< 1 >



< 2 >



40

【0277】

式 < 1 > 中、R8 はアルキル基を表し、R9 及び R10 は各々水素原子又はアルキル基を表し、R11 はアルキレン基を表し、A はカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

式 < 2 > 中、R18、R19 および R20 は、各々水素原子またはアルキル基を表す。但し、R18、R19 および R20 のすべてが、水素原子であることはない。

【0278】

上記式 < 1 > において、R8、R9 又は R10 で表されるアルキル基及び R11 で表さ

50

れるアルキレン基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、更に、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシル基、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式<1>で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、R8~R11の炭素数の総和は好ましくは、8~25であり、より好ましくは11~21である。

【0279】

10

上記式<2>において、R18、R19又はR20で表されるアルキル基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、更に、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシル基、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式<2>で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、R18~R20の炭素数の総和は好ましくは、8~22であり、より好ましくは10~20である。

20

【0280】

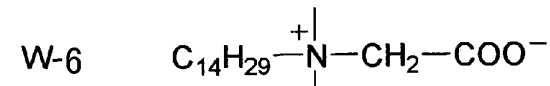
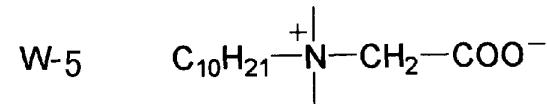
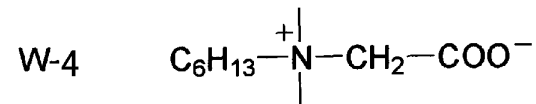
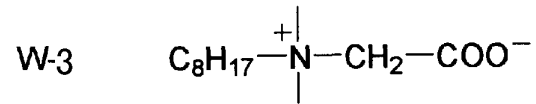
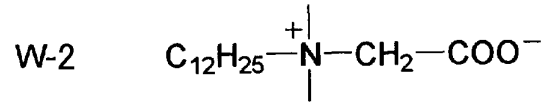
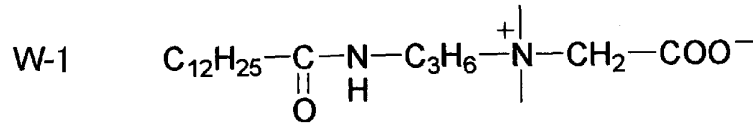
両性界面活性剤の総炭素数は、感光層に用いる材料、とりわけバインダーの性質により影響をうけることがある。親水度の高いバインダーの場合、総炭素数は比較的小さいものが好ましく、用いるバインダーの親水度の低い場合には、総炭素数が大きいものが好ましい傾向にある。

【0281】

現像液に用いられる両性界面活性剤の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

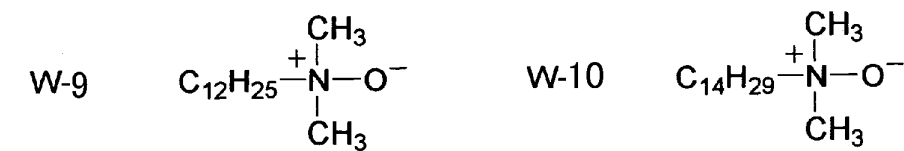
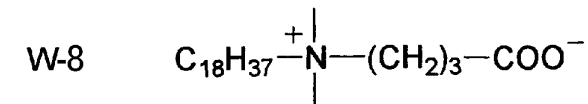
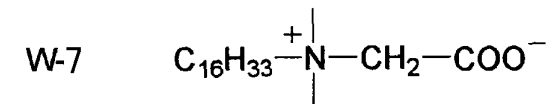
【0282】

【化60】



【0283】

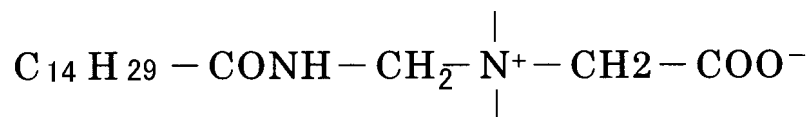
【化61】



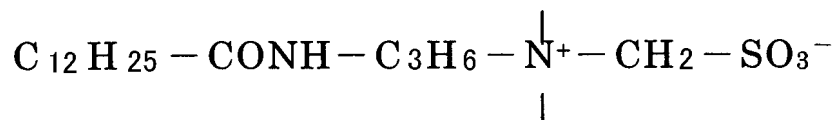
【0284】

【化 6 2】

W-11

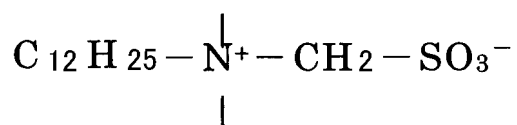


W-12



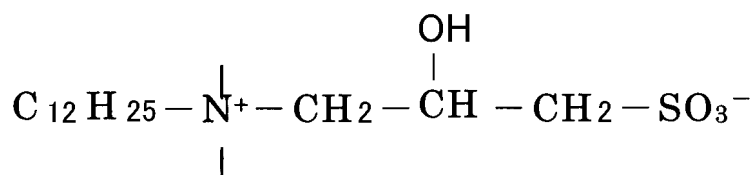
10

W-13

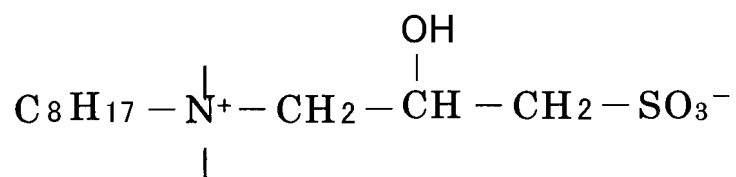


20

W-14

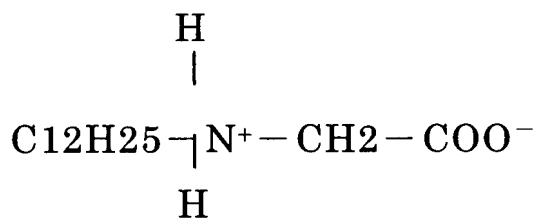


W-15

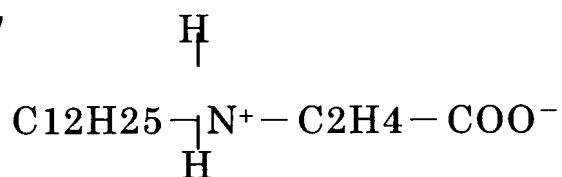


30

W-16



W-17



40

【 0 2 8 5】

両性界面活性剤の現像液に対する添加量は、特に限定されないが、1～50質量%が好ましく、3～30質量%が特に好ましく、5～15質量%が最も好ましい。

50



## 【0286】

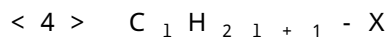
本発明に係る現像液に用いられるアニオン性界面活性剤は、脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤である。

このようなアニオン性界面活性剤としては、任意のものを用いることができる。脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤の中で、脂肪鎖の総炭素数が8以上であるものがより好ましい。芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤の中で、総炭素数が14以上であるものがより好ましい。

## 【0287】

脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤としては、下記式<4>又は<5>で表される化合物から選択されるものが好ましい。

## 【0288】



(式<4>及び<5>中、1、n、mは各々整数を表し、1≦6、n≧6、n≧m≧0であり、Xはスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表す。)

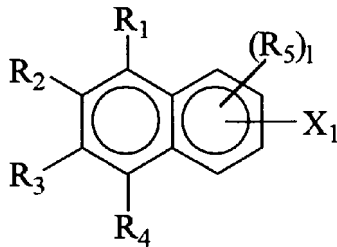
## 【0289】

芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤としては、下記式<6>～<9>で表される化合物から選択されるものが好ましい。

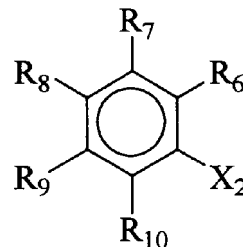
## 【0290】

## 【化63】

&lt;6&gt;



&lt;7&gt;

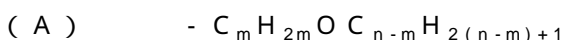


## 【0291】

(式<6>及び<7>中、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基または酸素原子を含有するアルキル基を表し、1は1～3の整数を表し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>はそれぞれスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表す。但し、式<6>及び<7>において、総炭素数は12以上である。)

## 【0292】

式<6>及び<7>において、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>で表される酸素原子を含有するアルキル基は、末端および/または鎖中に酸素原子を含有するアルキル基を含み、下記式(A)で表される基を包含する。



(式中、n、mは各々整数を表し、n≧2、n≧m≧0である。)

## 【0293】

式<6>及び<7>において、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>で表されるアルキル基または酸素原子を含有するアルキル基におけるアルキル鎖は直鎖でも分枝鎖でもよく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基等が挙げられる。

## 【0294】

10

20

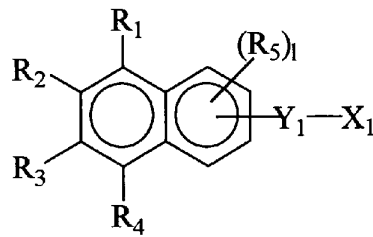
30

40

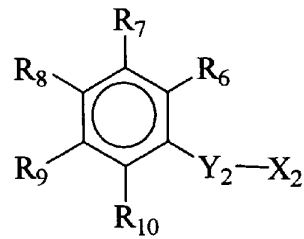
50

【化64】

&lt;8&gt;



&lt;9&gt;



【0295】

(式<8>及び<9>中、 $R_1 \sim R_{10}$ はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 $l$ は1~3の整数を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれスルホン酸塩、硫酸モノエステル塩、カルボン酸塩または燐酸塩を表し、 $Y_1$ 及び $Y_2$ はそれぞれ $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_{n-m}H_{2(n-m)}OC_mH_{2m}-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ または $-CO-NH-$ を表し、 $n$ 、 $m$ は各々整数を表し、 $n \geq 1$ 、 $n-m \geq 0$ である。但し、式<8>及び<9>において、総炭素数は12以上である。)

10

【0296】

式<8>及び<9>において、 $R_1 \sim R_{10}$ で表されるアルキル基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基等が挙げられる。

20

【0297】

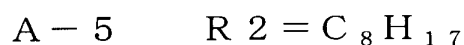
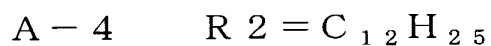
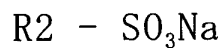
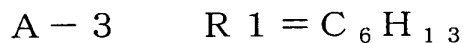
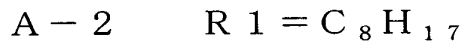
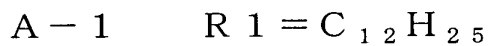
現像液に用いられるアニオン性界面活性剤の好ましい具体例を以下にしますが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0298】

【化65】



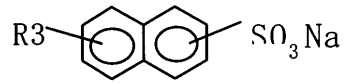
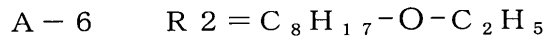
30



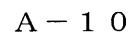
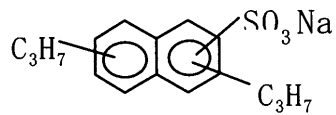
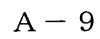
40

【0299】

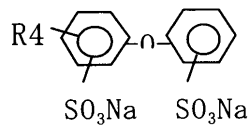
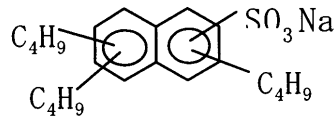
## 【化 6 6】



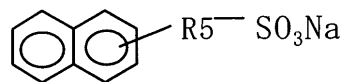
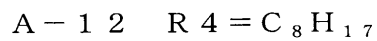
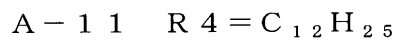
10



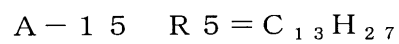
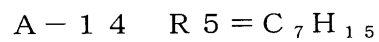
20



30



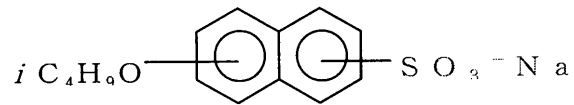
40



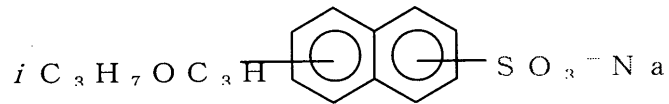
## 【0300】

## 【化 6 7】

A-16

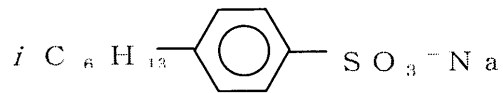


A-17

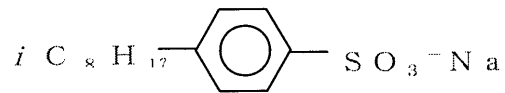


10

A-18

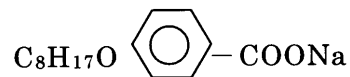


A-19

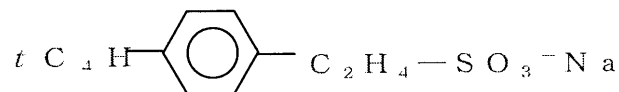


20

A-20

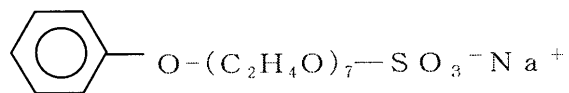


A-21



30

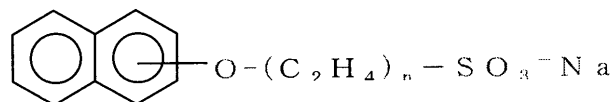
A-22



A-23

n=4

A-24



40

n=13

## 【0301】

アニオン性界面活性剤の現像液に対する添加量は、0.1～3.3質量%が適当であり、0.3～3質量%が好ましく、0.5～1.5質量%が特に好ましい。

## 【0302】

50

本発明の現像処理液においては、両性界面活性剤に対するアニオン性界面活性剤の割合は、0.1～50質量%が好ましく、1.0～30質量%がより好ましく、3.0～20質量%が更に好ましい。

また、本発明の現像処理液に用いられる両性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤は、いずれも、ポリマーでないことが好ましく、分子量は50～5000が好ましく、100～3000がより好ましく、120～1000が更に好ましい。

【0303】

本発明の現像処理液は、上記特定の界面活性剤の他に水溶性高分子化合物を含有することができ、これにより現像処理と同時に、不感脂化処理を行うことができる。勿論、水溶性高分子化合物を含有させない液で平版印刷版原版を現像し、その後、水溶性高分子化合物の水溶液にて不感脂化処理を施しても良い。

ここで、用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0304】

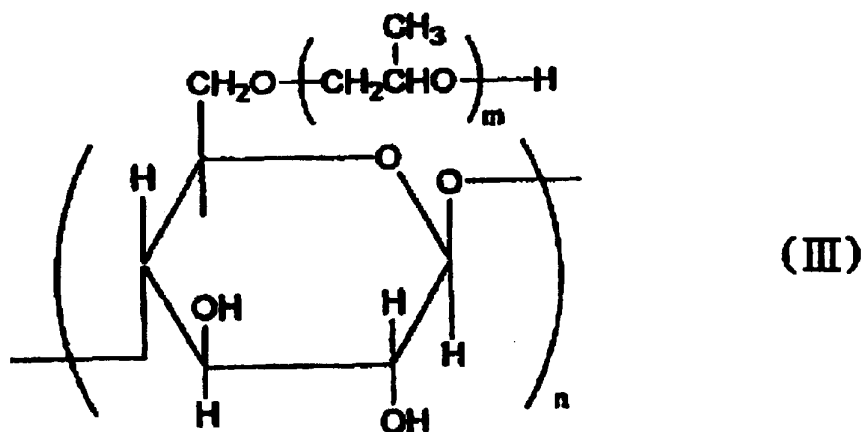
上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10～100mPa/secの範囲にあるものである。

【0305】

上記変性澱粉としては、下記一般式(III)で示されるものが好ましい。一般式(III)で示される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で行うことができる。

【0306】

【化68】



【0307】

(式中、エーテル化度(置換度)はグルコース単位当たり0.05～1.2の範囲で、nは3～30の整数を示し、mは1～3の整数を示す。)

【0308】

上記水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

## 【0309】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の処理液中における含有量は、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%である。

## 【0310】

本発明の処理液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

## 【0311】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、上記湿潤剤は処理液の全質量に基づいて0.1～5質量%の量で使用される。

10

## 【0312】

防腐剤としては、フェノールまたはその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジンガアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

20

防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の処理液に対して0.01～4質量%の範囲が好ましく、また種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

## 【0313】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。

30

これらキレート剤は処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量としては使用時の処理液に対して0.001～1.0質量%が好適である。

## 【0314】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、界面活性剤ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化等がいずれも使用できる。

40

本発明の処理液は、上記の如く特定のアニオン性界面活性剤を含有しており、発泡し易い傾向があるので、消泡剤の使用が好ましい。

消泡剤の含有量は、使用時の処理液に対して0.001～1.0質量%の範囲が好適である。

## 【0315】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニ

50

ウム塩の形で用いることもできる。有機酸の含有量は処理液の全質量に基づいて0.01～0.5質量%の量が好ましい。

【0316】

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【0317】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルピノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0318】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

【0319】

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は処理液の全質量に基づいて0.01～0.5質量%の量が好ましい。

【0320】

本発明で用いられる処理液は、必要に応じて上記各成分を水に溶解または分散することによって得られる。処理剤の固形分濃度は、好ましくは2～25質量%である。濃縮液を作っておいて、使用時に水で希釈して用いることもできる。

本発明で用いられる処理液のpHは現像性の観点から、2.0～10.0が適当であり、好ましくは3.0～7.0、より好ましくは3.5～6.5、特に好ましくは3.5～5.5である。

【0321】

平版印刷版原版に上記処理液を接触させる方法としては、手処理、浸漬処理および水平搬送処理等の機械による処理などが挙げられる。

露光された平版印刷版原版は、現像に先立って設けられたプレヒート部で加熱される。プレヒート部には露光後1分以内に挿入され、加熱されることが好ましく、加熱温度は一般には50～150である。

プレヒート後には、プレ水洗を設け、版を冷却すると共に、保護層の除去が行われる。

以上に述べたプレヒート、及びプレ水洗、後述する現像は、露光用セッターと連結され

10

20

30

40

50

処理される事が多い。勿論、連結される事に限定されず、切り離れた状態で使用しても良い。

以上、プレヒート、プレ水洗について述べたが、この2つの過程を省略した仕様形態もある。これらの過程を省略する事で、処理はシンプルになる。省略の仕方は、材料の性能との兼ね合いになるが、双方、もしくは何れか一方を省略する場合がある。

#### 【0322】

次に、現像について説明する。手処理の場合は、例えば、スポンジや脱脂綿に十分処理液を含ませ、版面全体を擦りながら処理し、処理終了後は十分に水洗する方法がある。浸漬処理の場合は、例えば、平版印刷版原版を処理液の入ったバットや深タンクに約60秒浸して攪拌した後、脱脂綿やスポンジなどで擦りながら十分水洗する方法がある。

10

#### 【0323】

現像処理には、本発明の現像方法に従い、構造の簡素化、工程を簡略化した装置が用いられる。従来アルカリ現像システムに比して、空気中の2酸化炭素の影響を受ける事が少なくなるため、空気と液の密閉度を下げる事ができる。この他、現像と同時に不感脂化処理を行う場合、従来の様な現像の後に水洗、不感脂化処理の工程を必ずしも設ける必要は無く、1浴、多くとも2浴の槽を設ければ十分となる。また、仮に水溶性樹脂等の不感脂化剤を入れないとしても、水洗をなしとして、その後の工程で従来のガム液等により、不感脂化処理を行えば、従来のシステムと同様の性能が得られる。更に、水溶性樹脂等の不感脂化剤を入れない現像液を1液で1浴のみに設け、従来のシステムに比して、表面の保護、不感脂化性は落ちるが、印刷する事は可能であるため、簡易処理としてシステム化

20

することにも可能である。即ち、この場合でも2浴設けてやれば、システムを構築できる事になる。この事により、装置コストを下げられ、尚且つこれまでの装置に要していたスペースよりも遥かに小さなスペースで装置を設置する事ができる。更にこれまで処理に用いていた自現機(プレヒート、プレ水洗、現像、水洗、フィニッシング工程<ガム引き>)に上述した材料を適用する事もできる。この場合は、現像工程とフィニッシング工程に同じ処理液を使用してもよいが、現像工程に用いる処理液をよりシンプルに設計する事ができる。即ち、水溶性樹脂等の不感脂化剤を入れない現像液を1液で1浴のみに設け、フィニッシング浴には、従来使用していたフィニッシング液(ガム液)を用いる構成である。以上のような構成とする事で、従来使用していた自現機に処理液を適用でき、有効に設備を使用することができる。

30

#### 【0324】

一般に、現像処理では、擦り部材は必要不可欠なため、感光層非画像部を除去する現像浴には、ブラシ等の擦り部材が設置される。

本発明に用いられる界面活性剤を用いた現像液では、ブラシ等の擦り部材への負荷が大きく軽減される。通常、低アルカリ～酸性領域の現像液では、非画像部感光層を除去するために強いこすり条件にて、現像しないと非画像部は除去されない。しかしながら、本発明に用いられる界面活性剤を用いた現像液では、通常アルカリ現像で用いる擦り部材と同程度のもので、かつ同程度の擦り条件(回転数、ブラシ圧)にて現像が可能となる。

#### 【0325】

勿論、従来PS版およびCTPプレート用に知られているガムコーターや自動現像機も本システムに用いることができる。従来の自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ処理液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、処理液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、実質的に未使用の処理液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。どの方式においても、ブラシやモルトンなどによるこすり機構があるものがより好ましい。また、レーザー露光部と自動現像機部分とが一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

40

#### 【0326】

本発明の平版印刷版原版の処理方法においては、以下に示す工程を含む方法が好ましく用いられる。

50



1液処理の場合：

プレヒート 現像処理（プレ水洗＋現像＋ガム） 乾燥  
 プレヒート プレ水洗 現像処理（現像＋ガム） 乾燥

ドロップイン処理の場合：

プレヒート プレ水洗 現像処理 水洗 ガム処理 乾燥

【0327】

尚、プレヒートの工程は、平版印刷版原版の感度が十分高く、且つセッターのレーザー出力が大きければ、適宜省略する事ができる。

また、より確実に不感脂化処理能をもたせる為には、1液処理における構成において、現像処理の後に適宜、水洗、ガム処理工程、またはガム処理工程のみを入れても良い。

【実施例】

【0328】

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

【0329】

〔平版印刷版原版の作製〕

（支持体1の作製）

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質JIS A1050）を10質量%水酸化ナトリウム水溶液中に60℃で25秒間浸漬してエッチングし、流水で水洗後、20質量%硝酸水溶液中で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1質量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続き1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に40℃で5秒間浸漬後30質量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃で40秒間デスマット処理した後、20質量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m<sup>2</sup>になるように、2分間陽極酸化処理した。このように処理されたアルミニウム板の中心線平均粗さ（Ra）を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.25μm（JIS B0601によるRa表示）であった。その後、珪酸ナトリウム1質量%水溶液にて20℃で10秒処理し、支持体1を作製した。

【0330】

（支持体2の作製）

上記陽極酸化処理されたアルミニウム板上に、下記下塗り液（1）をバー塗布した後、80℃、10秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が10mg/m<sup>2</sup>の下塗り層を形成し、支持体2を作製した。

【0331】

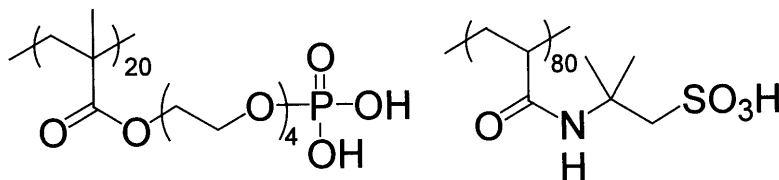
下塗り液（1）

・下記下塗り化合物（1）	0.010g
・メタノール	9.00g
・水	1.00g

【0332】

【化69】

下塗り化合物（1）



平均分子量：11万

10

20

30

40

50

## 【0333】

(支持体3の作製)

上記陽極酸化処理されたアルミニウム板上に、下記下塗り液(2)をバー塗布した後、80、10秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が $10\text{ mg/m}^2$ の下塗り層を形成し、支持体3を作製した。

## 【0334】

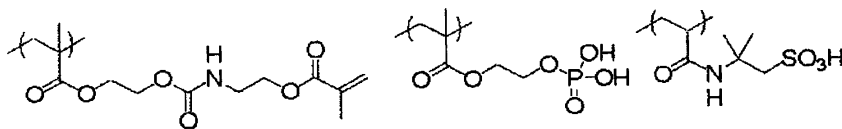
下塗り液(2)

・下記下塗り化合物(2)	0.017 g	
・メタノール	9.00 g	
・水	1.00 g	10

## 【0335】

【化70】

下塗り化合物(2)



平均分子量：11万、共重合成成分モル比：10/20/70(下塗り化合物(2)の左から)

20

## 【0336】

上記各支持体上に、下記組成の感光層塗布液(1)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.1\text{ g/m}^2$ の感光層を形成した。この上に下記組成よりなる保護層塗布液(1)をバー塗布した後、125、70秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が $0.75\text{ g/m}^2$ の保護層を形成して平版印刷版原版を作製した。

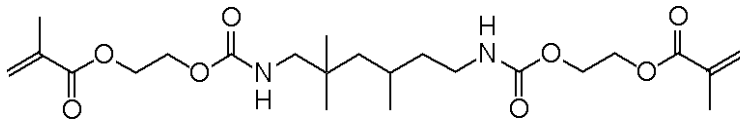
## 【0337】

感光層塗布液(1)

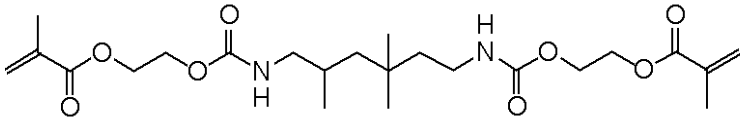
・バインダーポリマー(下記表4記載)	0.54 g	30
・重合性化合物(M-1)	0.48 g	
・重合開始剤(I-1)	0.08 g	
・増感色素(D-1)	0.06 g	
・連鎖移動剤(S-2)	0.07 g	
・フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g	
〔顔料：15質量部、分散剤としてアリルメタクリレート/メタクリル酸(80/20)共重合体：10質量部、溶剤としてシクロヘキサノン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ-2-プロパノール=15質量部/20質量部/40質量部〕		
・熱重合禁止剤	0.01 g	
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)		40
・フッ素系界面活性剤(F-1)	0.001 g	
・ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物	0.04 g	
(旭電化工業(株)製、プルロニックL44)		
・テトラエチルアンモニウムクロリド	0.01 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.5 g	
・メチルエチルケトン	8.0 g	

## 【0338】

## 【化71】

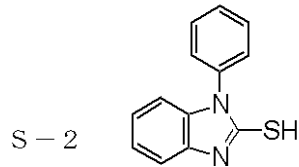


の混合物



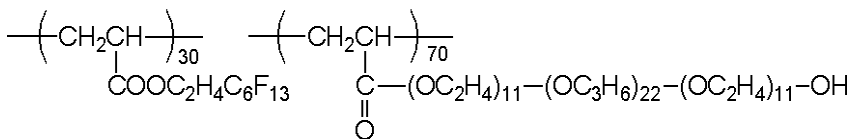
M-1

10



## 【0339】

## 【化72】



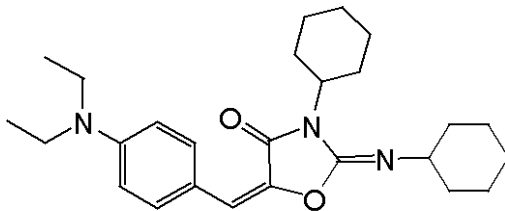
F-1

20

## 【0340】

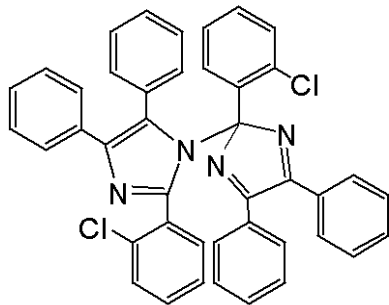
## 【化73】

D-1



30

I-1



40

## 【0341】

保護層塗布液(1)

- ・ 下記雲母分散液(1) 13.00g
- ・ ポリビニルアルコール(けん化度98モル%、重合度500) 1.30g

50

- ・ 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ 0.20 g
- ・ ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル(1/1))分子量7万 0.050 g
- ・ 界面活性剤(エマレックス710;日本エマルジョン(株)製) 0.050 g
- ・ 水 133.00 g

## 【0342】

雲母分散液(1)の調製

水368gに合成雲母(「ソマシフME-100」:コープケミカル(株)製、アスペクト比:1000以上)32gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)0.5 $\mu$ mになるまで分散し、雲母分散液(1)を得た。

10

## 【0343】

上記支持体及び感光層を、下記表4に記載のように組み合わせて、各実施例及び比較例に使用する平版印刷版原版を作製した。

[平版印刷版原版の画像露光、現像処理及び評価]

(画像露光)

## 【0344】

平版印刷版原版をFUJIFILM Electronic Imaging Ltd製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600(InGaN系半導体レーザー405nm $\pm$ 10nm発光/出力30mWを搭載)により画像露光を実施した。画像は、解像度2438dpiで、富士写真フイルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、35%の平網を、版面露光量0.09mJ/cm<sup>2</sup>で描画した。

20

## 【0345】

(現像処理)

現像処理は、表4に記載のように、以下の現像処理1~現像処理3に従って行った。

<現像処理1>

平版印刷版原版を画像露光後、30秒以内に、図1に示す自動現像機を用いてプレヒート並びに現像処理を施した。図1の自動現像機では、加熱ユニット(プレヒートユニット)にて105 $^{\circ}$ C、10秒間加熱処理された版を、現像処理ユニットにて、現像と同時にガム処理が施される。即ち、プレヒートが施された版は、現像液に浸漬された状態で、非画像部の感光層が擦り取られ、同時に不感脂化処理が施される。その後、乾燥工程にて、版が乾燥される。尚、搬送速度は、100cm/minで行った。

30

## 【0346】

<現像処理2>

平版印刷版原版を画像露光後、30秒以内に、図2に示す水平搬送方式の自動現像機を用いて、現像処理を実施した。ここでは、プレヒート工程の直後にプレ水洗工程が設けられている。加熱は版面温度95 $^{\circ}$ Cにて約10秒間行い、その後、プレ水洗工程にて、保護層の除去が行われる。保護層が除去された版は、水平方向に搬送され、スプレ管から現像液を供給しながら、ブラシで擦られる事によって、非画像部の感光層が除去される。現像後、版は乾燥工程にて、温風にて乾燥される。搬送速度は、80cm/minで行った。

## 【0347】

<現像処理3>

平版印刷版原版を画像露光後、30秒以内に、富士フイルム(株)製自動現像機LP1250PLXと用いて、現像処理を実施した。前記自動現像機は、加熱ユニット/水洗ユニット/現像ユニット/リンスユニット/フィニッシングユニットの順番に構成されており、加熱ユニットの加熱条件は、100 $^{\circ}$ C、10秒間で行った。表4に記載の処理液を現像槽に仕込み、水洗槽には水を、フィニッシング槽にはガム液FP-2W(富士フイルム製、原液を1:1にて希釈)を仕込んだ。現像液の温度は、28 $^{\circ}$ Cであり、平版印刷版原版の搬送は、搬送速度110cm/minで行った。この自動現像機の概略図は、図3に示す通りである。

40

## 【0348】

50

現像処理に使用した処理液の組成を以下に示す。各処理液のpHは、リン酸、水酸化ナトリウムを用いて、4.5に調整した。

【0349】

【表 1】

	処理液 1	処理液 2	処理液 3	処理液 4	処理液 5	処理液 6	処理液 7
水	8249.8	8179.8	8179.8	8179.8	8179.8	8279.8	8879.8
アラビアガム	250	250	250	250	250	250	250
酵素変性馬鈴薯澱粉	700	700	700	700	700	700	700
ジオキシルホリコハク酸エステルナトリウム塩	50	50	50	50	50	50	50
第一燐酸アンモニウム	10	10	10	10	10	10	10
クエン酸	10	10	10	10	10	10	10
2-ブプロピ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2-メチル-4-イソブチル-3-オン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
両性界面活性剤 W-2	700	700	700	700	700	700	-
アニオン性界面活性剤 A-1	30	100	-	-	-	-	100
アニオン性界面活性剤 A-5	-	-	100	-	-	-	-
アニオン性界面活性剤 A-8	-	-	-	100	-	-	-
アニオン性界面活性剤 A-11	-	-	-	-	100	-	-
合計	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000

10

20

30

40

【表 2】

	処理液 8	処理液 9	処理液 10
水	7749.8	7749.8	7749.8
ベンジルアルコール	50	50	50
エチレングリコール	50	50	50
グリセリン	50	50	50
アラビアガム	250	250	250
酵素変性馬鈴薯澱粉	700	700	700
ジノキシルスルホコハク酸エステルナトリウム塩	50	50	50
第一リン酸アンモニウム	10	10	10
クエン酸	10	10	10
2-プロポキシ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール	0.1	0.1	0.1
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1	0.1	0.1
両性界面活性剤 W-1	1000	1000	1000
アニオン性界面活性剤 A-1	80	-	-
化合物 A	-	80	-
化合物 B	-	-	80
合計	10000	10000	10000

10

20

30

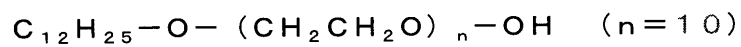
【0351】

【化74】

化合物 A



化合物 B



40

【0352】

【表 3】

	処理液 1 1	処理液 1 2
水	9000	9000
第一磷酸アンモニウム	10	10
両性界面活性剤 W-2	850	850
アニオン性界面活性剤 A-1	90	350
合計	10000	10000

10

## 【 0 3 5 3 】

また、現像処理については、上記各処理液を用いた現像処理（新液現像）に加えて、各処理液に、更に、処理される平版印刷版原版の感光層に含まれるバインダーポリマーを 1 質量% 添加して作成した処理液を用いた現像処理（疲労現像）を実施した。

## 【 0 3 5 4 】

20

(評価)

&lt; 現像性の評価 &gt;

現像処理後の平版印刷版について、その非画像部の反射濃度 (OD) を、グレタール製反射濃度計によりシアンモードで測定した。同様に測定されたアルミニウム支持体の反射濃度は 0.65 であった。従って、非画像部の反射濃度が 0.65 であれば、感光層が実質的に除去されている、即ち、現像性が良好であることを示す。

## 【 0 3 5 5 】

&lt; 印刷汚れの評価 &gt;

現像処理後の平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機 SOR - M に取り付け、湿し水 (EU - 3 (富士フイルム (株) 製エッチ液) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 89 / 10 (容量比)) と TRANS - G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、毎時 6000 枚の印刷速度で印刷を行った。500 枚目の印刷物において、非画像部の汚れ (地汚れ) を観察し、地汚れが認められない場合には、刷りだし直後の印刷物の観察結果を加味して、以下の基準により評価した。

30

- : 刷り出し直後から地汚れなく良好
- : 刷り出し直後にのみ僅かに汚れが発生
- × : 僅かに部分的に汚れ発生
- × : 地汚れ発生

以上の評価結果を下記表に示す。

## 【 0 3 5 6 】

40



【表 4】

	現像処理	感光層のバイン ダーポリマー	支持体	処理液	備考	親液現像		疲勞液現像		評価判断
						現像性	印刷汚れ	現像性	印刷汚れ	
実施例 1	現像処理 1	バインダーポリ マー 1	支持体 2	処理液 1		0.65	○	0.65	△	OK
実施例 2				処理液 2		0.65	○	0.65	○	OK
実施例 3				処理液 3		0.65	○	0.65	○	OK
実施例 4				処理液 4		0.65	○	0.65	○	OK
実施例 5				処理液 5		0.65	○	0.65	○	OK
比較例 1		バインダーポリ マー 1	支持体 2	処理液 6		0.65	○	0.65	×	NG
比較例 2				処理液 7		1.51	×	1.51	×	NG
実施例 6	現像処理 1			処理液 8		0.65	○	0.65	○	OK
比較例 3				処理液 9		0.65	○	0.65	△×	NG
比較例 4				処理液 10		0.65	○	0.65	×	NG
実施例 7	現像処理 1	バインダーポリ マー 1	支持体 2	処理液 11	別途ガム 引き工程	0.65	○	0.65	○	OK
比較例 5				処理液 12	別途ガム 引き工程	0.72	△×	0.76	△×	NG
実施例 8	現像処理 2	バインダーポリ マー 1	支持体 2	処理液 2		0.65	○	0.65	○	OK
実施例 9	現像処理 3			処理液 11		0.65	○	0.65	○	OK
実施例 10	現像処理 1			処理液 3	支持体 1	0.65	○	0.65	○	OK
実施例 11	現像処理 1			処理液 5	支持体 3	0.65	○	0.65	○	OK
実施例 12	現像処理 1 ※			処理液 2	支持体 2	0.65	○	0.65	○	OK

【 0 3 5 7 】

10

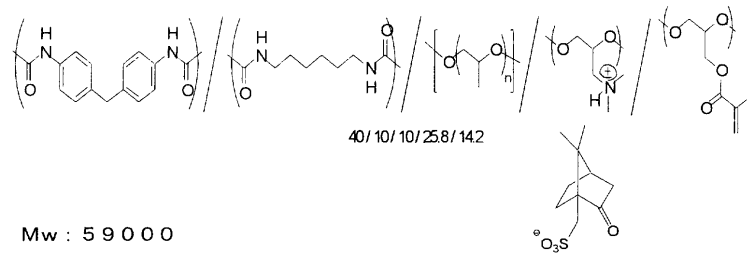
20

30

40

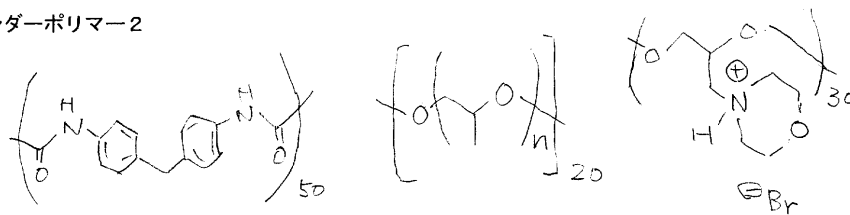
【化75】

バインダーポリマー1



10

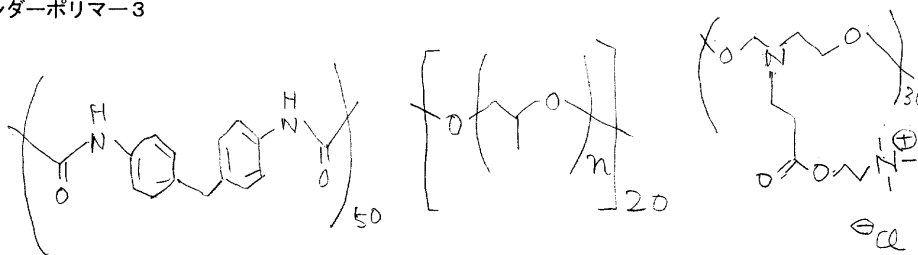
バインダーポリマー2



Mw : 80000

20

バインダーポリマー3



Mw : 55000

30

【0358】

現像処理1\*

実施例12では、露光工程において、版面露光量を0.09mJ/cm<sup>2</sup>から0.20mJ/cm<sup>2</sup>に変更した。また、現像処理は、プレヒートを行わない以外は現像処理1に従って実施した。

【0359】

表4に示す結果から、本発明の平版印刷版原版の処理方法においては、両性界面活性剤と特定のアニオン性界面活性剤を含有する処理液で処理することが特徴であるところ、比較例1の様に、アニオン性界面活性剤を含有しない処理液を用いると、新液で処理した場合には、印刷汚れが生じないが、疲労液で処理した場合、印刷汚れが発生することがわかる。比較例1では、新液、疲労液とも現像後の現像性（非画像部の反射濃度）はアルミニウム支持体と同等レベルであるが、実際には、疲労液の様に、処理液中に一定量以上の感光層成分が溶解していると、現像により膜が除去されると同時に、処理液中から支持体表面にバインダー成分の再吸着が起こる。この様に、顔料成分ではなく、バインダー成分のみが吸着するため、非画像部の反射濃度がアルミニウム支持体と同等レベルであるにも拘わらず、印刷汚れが発生するのである。

40

50

これに対して、実施例 1 においては、アニオン性界面活性剤の添加により、疲労液処理の際の印刷汚れが許容レベルまで良化していることが判る。更に、添加量を増した実施例 2 では、より大きな効果が得られており、印刷汚れは刷り出し直後から認められないレベルになっている。これは、疲労液処理の際のバインダー成分の再吸着が抑制されたからである。

【 0 3 6 0 】

同様に、実施例 3 ~ 5 に示す様に、アニオン性界面活性剤の種類を変えた場合にも、良好な結果が得られることが判る。また、実施例 1 0 及び 1 1 に示す様に、感光層成分あるいは支持体を変更した場合においても良好な結果が得られることが判る。

他方、比較例 2 に示す様に、両性界面活性剤を除いた場合には、現像が殆どできない。

この結果から、両性界面活性剤と特定のアニオン性界面活性剤との組合せにより、現像性に優れ且つ印刷汚れを生じない平版印刷版原版の処理が達成されることが分かる。。

【 0 3 6 1 】

また、実施例 6 に示す様に、有機溶剤を含む処理液を使用した場合においても、良好な結果が得られた。これに対して、炭素原子の総数が本発明の範囲外であるアニオン性界面活性剤を用いた場合(比較例 3)や、アニオン性界面活性剤の代わりにノニオン性界面活性剤を用いた比較例 4 では、印刷汚れが発生した。

【 0 3 6 2 】

実施例 7 に示す様に水溶性樹脂を含有しない水溶液を用いた場合においても、同様に良好な結果が得られた。現像処理の後には、図示されない、水洗部、及びガム部を連結させて、水洗及びガム処理(カ`ム液FN-6)を行った。他方、アニオン性界面活性剤を過剰に添加した比較例 5 では、明確に現像性が低下しており、疲労液のみならず、新液でも印刷汚れが発生した。

【 0 3 6 3 】

実施例 8 に示す様に水平搬送方式を用いた場合においても、疲労液処理時の印刷汚れがなく、良好な印刷物が得られた。

・実施例 9 に示す様に、一般的なアルカリ現像系において用いられる自動現像機を使用した場合でも、良好な現像性が得られ、また印刷汚れが防止された。

【 0 3 6 4 】

更に、実施例 1 2 に示す様に、高露光量で描画し、プレヒ - トを行わない場合でも、良好な結果が得られた。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 3 6 5 】

【 図 1 】 本発明の平版印刷版原版の処理方法で使用する現像機の模式図

【 図 2 】 本発明の平版印刷版原版の処理方法で使用する他の現像機の模式図

【 図 3 】 本発明の平版印刷版原版の処理方法で使用する更に他の現像機の模式図

【 符号の説明 】

【 0 3 6 6 】

1 搬送ローラ対

2 搬送ローラ対

3 回転ブラシローラ

4 搬送ローラ対

5 搬送ローラ対

6 回転ブラシローラ

7 回転ブラシローラ

8 搬送ローラ対

9 搬送ローラ対

1 0 受けローラ

1 1 搬送ローラ対

1 2 搬送ローラ対

10

20

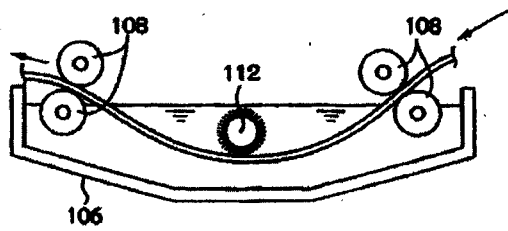
30

40

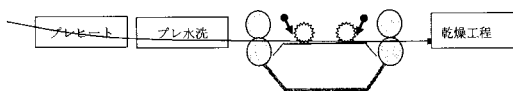
50

- 1 3 搬送ローラ対
- 1 0 6 現像槽
- 1 0 8 搬送ローラ
- 1 1 2 回転ブラシ

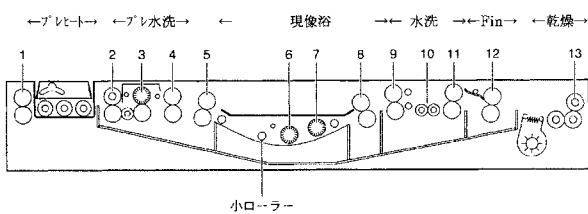
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 田口 貴規

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 尚志

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2007-212870(JP,A)

特開2007-233321(JP,A)

特開2005-242108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42