

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4675719号  
(P4675719)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 N</b>	<b>1/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 N 1/14
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/029</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F 7/029
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F 7/00 5 0 3
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F 7/004 5 0 5

請求項の数 6 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2005-248494 (P2005-248494)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年8月29日(2005.8.29)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2007-62051 (P2007-62051A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成20年2月5日(2008.2.5)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	嶋田 和人
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷方法及び平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、少なくとも(A)赤外線吸収剤と、(B)重合開始剤と、(C)重合性化合物と、(D)バインダーポリマーを含有し、赤外線の照射により記録可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の赤外線レーザー未露光部分が除去されることを特徴とする平版印刷方法であって、(B)重合開始剤が電子供与性基を3つ以上有し、該電子供与性基の少なくとも1つがアルコキシ基であるジアリールヨードニウム塩を含有すること特徴とする平版印刷方法。

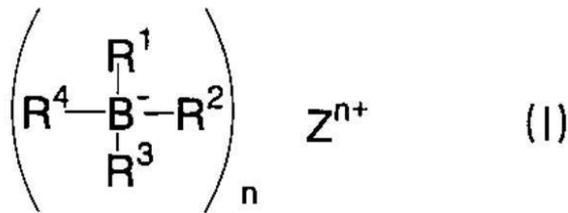
【請求項2】

前記ジアリールヨードニウム塩が、カウンターアニオンとして、フルオロアルキル基を有するスルホン酸アニオン、 $PF_6^-$ 又は $BF_4^-$ を有するジアリールヨードニウム塩である請求項1に記載の平版印刷方法。

【請求項3】

前記画像記録層に、さらに、下記一般式(I)で表される構造を有するポレート化合物を含有する請求項1又は請求項2に記載の平版印刷方法。

【化 1】



10

前記一般式 ( I ) 中、 $R^1 \sim R^4$  は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、及びシクロアルキル基から選ばれる 1 価の有機基を表し、 $Z^{n+}$  は  $n$  価のカチオンを表す。 $n$  は 1 ~ 6 の整数を表す。

【請求項 4】

支持体上に、少なくとも ( A ) 赤外線吸収剤と、( B ) 電子供与性基を 3 つ以上有し、該電子供与性基の少なくとも 1 つがアルコキシ基であるジアリールヨードニウム塩を含む重合開始剤と、( C ) 重合性化合物と、( D ) バインダーポリマーを含有し、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を有する平版印刷版原版。

【請求項 5】

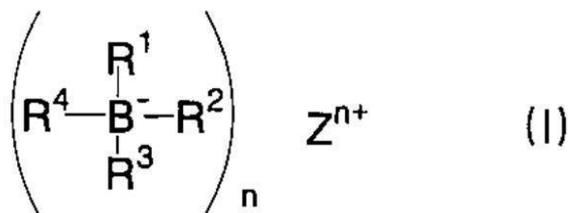
前記ジアリールヨードニウム塩が、カウンターアニオンとして、フルオロアルキル基を有するスルホン酸アニオン、 $PF_6^-$  又は  $BF_4^-$  を有するジアリールヨードニウム塩である請求項 4 に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項 6】

前記画像記録層に、さらに、下記一般式 ( I ) で表される構造を有するボレート化合物を含有する請求項 4 又は請求項 5 に記載の平版印刷版原版。

【化 1】



30

前記一般式 ( I ) 中、 $R^1 \sim R^4$  は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、及びシクロアルキル基から選ばれる 1 価の有機基を表し、 $Z^{n+}$  は  $n$  価のカチオンを表す。 $n$  は 1 ~ 6 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を

50

利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

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

10

#### 【0003】

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

#### 【0004】

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

20

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

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

30

#### 【0005】

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

#### 【0006】

一方、近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の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、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適應した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

40

#### 【0007】

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

#### 【0008】

50

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

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

#### 【0009】

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

#### 【0010】

近年におけるレーザーの発展は目覚ましく、特に波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザーおよび固体レーザーは、高出力かつ小型のものを容易に入手することができるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、このような赤外線レーザーは極めて有用である。

しかしながら、画像記録層として実用上有用な感光性記録材料の多くは、感光波長が760nm以下の可視光域にあるため、赤外線レーザーでは画像記録をすることができない。このため、赤外線レーザーで画像記録をすることができる材料が望まれている。

#### 【0011】

これに対して、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。この平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および/またはインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

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。

#### 【0012】

また、機上現像可能な他の態様として、文献2及び3には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷原版（例えば、特許文献2、3参照。）や、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する感光層を設けた平版印刷版原版（例えば、特許文献4参照。）が提案されている。

このように重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有するが、実用的な観点から見ると、機上現像性、耐刷性および重合効率（感度）のいずれも未だ不十分であり、実用化には至っていない。

10

20

30

40

50

さらに、重合反応を用いた画像形成機構では、安定性が十分でなく、経時において版の変色、機上現像性の低下などの問題も懸念される。

また、露光後、自動現像機などを用いた現像処理工程を有するシステムでは、非画像部が現像工程で除去され、画像部との色の違い、濃度の違いなどにより画像の確認、及び、印刷機上への設置の際、画像の上下などが簡単に識別できる。しかし、機上により現像、印刷するシステムでは現像処理工程後に画像を確認するという作業を行うことが困難であり、このため、画像の状態が直ちに確認できることが好ましく、露光部、未露光部との色相の差異を大きくすることが求められている。

【特許文献 1】特許第 2 9 3 8 3 9 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 2 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 8 7 3 3 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

上記問題点を考慮してなされた本発明の目的は、赤外線を放射するレーザーにより画像記録が可能である平版印刷版原版を用いて、コンピュータ等のデジタルデータから直接、画像を記録させ、現像処理工程を行うことなく、機上現像する平版印刷方法であって、記録層の発色性に優れ、印刷前に画像の確認が行い易く、かつ、経時後での機上現像性に優れる平版印刷方法を提供することにある。

また、本発明のさらなる目的は、このような機上現像を行う平版印刷方法に好適に用いられる、露光後の画像の確認が行いやすく、機上現像性の経時的な安定性に優れた平版印刷版原版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者は、平版印刷版原版の画像記録層に用いられるネガ型画像記録材料の構成成分に着目して鋭意研究した結果、特定の化合物を添加することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の平版印刷方法は、支持体上に、少なくとも (A) 赤外線吸収剤と、(B) 重合開始剤と、(C) 重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含有し、赤外線の照射により記録可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の赤外線レーザー未露光部分が除去されることを特徴とする平版印刷方法であって、(B) 重合開始剤が電子供与性基を 3 つ以上有し、該電子供与性基の少なくとも 1 つがアルコキシ基である ジアリアルヨードニウム塩を含有すること特徴とする。

また、本発明の請求項 4 に係る平版印刷版原版は、支持体上に、少なくとも (A) 赤外線吸収剤と、(B) 電子供与性基を 3 つ以上有し、該電子供与性基の少なくとも 1 つがアルコキシ基である ジアリアルヨードニウム塩を含む重合開始剤と、(C) 重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含有し、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を有することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

ここで、本発明の平版印刷方法に好適に用いられる本発明の平版印刷版原版において、前記電子供与性基を 3 つ以上有する ジアリアルヨードニウム塩が、電子供与性基としてアルコキシ基を有するジアリアルヨードニウム塩であることを要する。

【 0 0 1 6 】

本発明において、機上現像性の経時的な安定性が向上する理由は定かではないが、ヨードニウム塩に電子供与性基を導入することでヨードニウム塩の水、やアニオンによる分解、或いは、求核性種による経時での分解が抑制され、分解に伴う経時での変色、暗重合などが抑えられるためと考えられる。また、別の要因として、電子供与性基の導入によりヨ

10

20

30

40

50

ードニウム塩のLUMOが上がり、経時での熱などによる色素等からの電子移動などによる分解が抑えられることも考えられる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の平版印刷方法によれば、赤外線を放射するレーザーにより画像記録が可能である平版印刷版原版を用いて、コンピュータ等のデジタルデータから直接、画像を記録させ、現像処理工程を行うことなく、機上現像することができ、また、用いられる平版印刷版は、印刷前に画像の確認が行い易く、経時的な機上現像性の低下が抑制され、安定性に優れている。

また、本発明の平版印刷版原版は、機上現像による平版印刷方法に好適に用いられ、露光による発色性に優れ、露光部と未露光部との色相の差異が明確となり、インク及び/又は湿し水により未露光部が容易に除去しうる機上現像性の経時的な安定性に優れた画像記録層を有するという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の平版印刷方法に好適に用いられる平版印刷版原版について説明する。

[平版印刷版原版]

<画像記録層>

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、以下に詳述する特定の(B)重合開始剤と、(C)重合性化合物と、(D)バインダーポリマーと、所望により(E)ポレート化合物をさらに含有し、赤外線の照射により記録可能な画像記録層を有する。

この平版印刷版原版においては、赤外線の照射により画像記録層の露光部が硬化して疎水性(親油性)領域を形成し、かつ、印刷開始時に未露光部が湿し水、インキまたは湿し水とインキとの乳化物によって支持体上から速やかに除去される。即ち、上記画像記録層は、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層である。以下、画像記録層の各構成成分について説明する。

【0019】

<(B)重合開始剤>

まず、本発明の重要な成分である重合開始剤について説明する。重合開始剤は露光により分解してラジカル、酸などの開始種を発生させる化合物であり、この開始種により画像記録層中に共存する(C)重合性化合物の重合反応を開始、促進させる化合物である。

重合開始剤として一般的に用いられるヨードニウム塩は重合感度、発色感度が十分であるものの、感材として安定性が不十分であり、使用方法が困難であった。

本発明においては、重合開始剤として、(B-1)電子供与性基を3つ以上有し、該電子供与性基の少なくとも1つがアルコキシ基であるジアリールヨードニウム塩(以下、適宜、(B-1)特定重合開始剤と称する)を含有することを特徴とする。このようにジアリールヨードニウム塩に電子供与性基であるアルコキシ基を導入することで、経時での水や求核剤による分解や、色素などの組み合わせ時に熱による電子移動が抑制されることなどにより、安定性が向上するものと思われる。

【0020】

本発明に用いる(B-1)特定重合開始剤は、反応性、安定性、機上現像性の観点から、ジアリールヨードニウム骨格を有する化合物であり、且つ、電子供与性基を3個以上有するヨードニウム塩化合物である。

本発明における電子供与性基としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ウレア基、アルコキシアルキル基、アシロキシアミノ基、シクロアルキル基、アリル基が挙げられ、それらは電子供与性を失わない範囲でアルキル基、アルケニル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、チオール基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等の置換基を有していても良い。

10

20

30

40

50

上記の中でも特に好ましい電子供与性基としては、アルキル基、アルコキシ基が挙げられ、最も好ましい置換基はアルコキシ基であり、電子供与性基としてのアルコキシ基を少なくとも1つ有することを要する。

電子供与性基の好ましい具体例としては、炭素数1～20のアルキル基、例えば、メチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、ドデシル基など、炭素数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘテロキシ基、オクチロキシ基、ドデシロキシ基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

複数の電子供与性基は同じでも互いに異なるものであってもよい。

【0021】

電子供与性基の置換数として、3置換以上であることを要し、最も好ましくは4置換 10  
 されている化合物である。

電子供与性基はヨードニウム塩のアリール基に導入されるが、その好ましい置換位置としては、パラ位、オルト位が挙げられる。電子供与性基はヨードニウム塩における2つのアリール基の双方に1個以上導入されていてもよく、また、片方のみに2個以上導入されていてもよい。

組み合わせとして、(B-1)特定重合開始剤分子内に、アルコキシ基を3置換以上、より好ましくは4置換以上で有する化合物が好ましい。

【0022】

電子供与性基を導入するにあたっての物性値としての目安を挙げれば、置換基(アリール基に導入される電子供与性基)のハメット値の総和が、 $-0.27$ 以下であることが好 20  
 ましく、 $-0.54$ 以下がより好ましく、 $-0.84$ 以下であることが最も好ましい。

なお、ハメット値はジアリールヨードニウム塩構造における置換基の電子吸引性の程度を表すものであり、本発明におけるハメット値としては、日本化学会 編、化学便覧 基礎編ⅠⅠ(1984年、丸善(株)発行)に記載の数値を参照することができる。

ハメット値は通常、置換位置がm位、p位の値で用計算される。今回、電子的な効果として今回o位の値はp位の値と同値として計算する。

【0023】

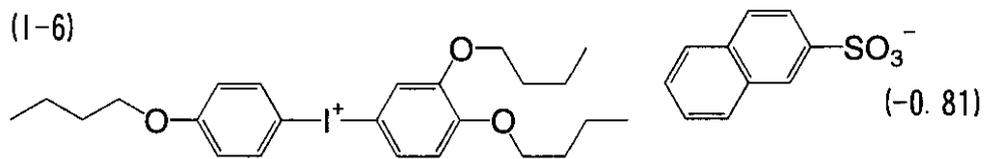
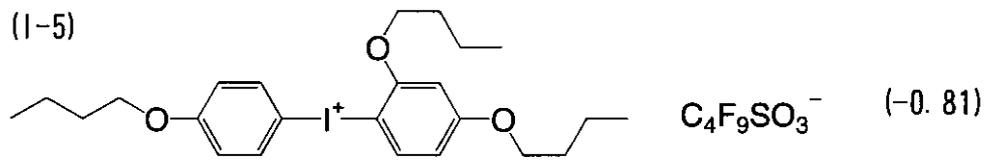
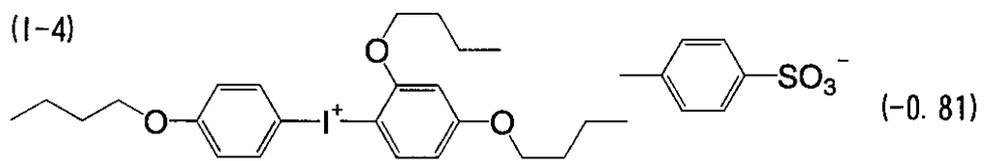
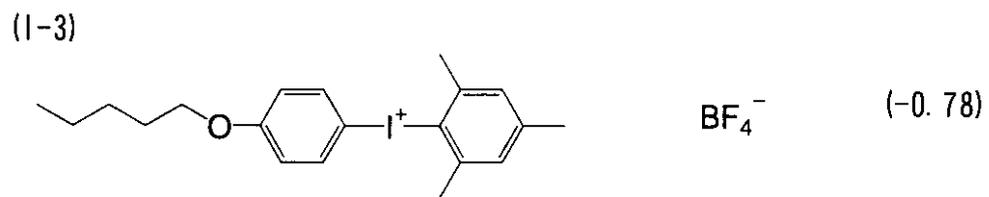
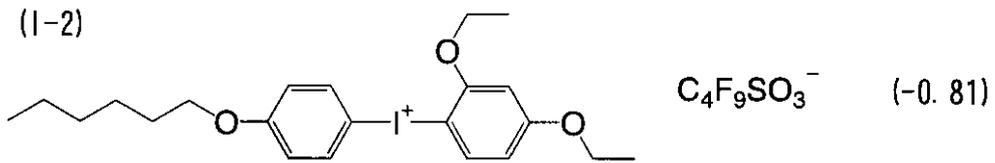
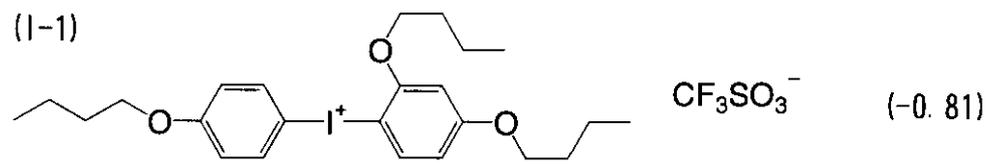
本発明のヨードニウム塩のカウンターアニオンに関して、アニオン構造を有するものであれば制限無く、使用することが可能である。使用可能なカウンターアニオンとしては、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、スルホンアミドアニオン、ボレートアニオン 30  
 、リン酸アニオン、スルフィン酸アニオン、硫酸アニオン、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、ハロゲンアニオンなどが挙げられる。これらの中で、安定性、発色性の観点から、スルホン酸基を有するアニオン特にフルオロアルキル基を有するスルホン酸基、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ が好ましい。

以下に、本発明に好適に用いうる(B-1)特定重合開始剤の例〔例示化合物(I-1)～(I-8)、(I-10)～(I-27)、及び(I-29)〕を、アリール基に導入された電子供与性基のハメット値の総和〔( )内の数値〕とともに挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

なお、本発明におけるハメット値の総和を計算するにあたり、アルコキシ基はメトキシ基と同値で計算する。また、アルキル基の数値として、エチル基よりも高級アルキルは、 40  
 エチル基と同値として計算する。

【0024】

## 【化 1】



## 【 0 0 2 5 】

10

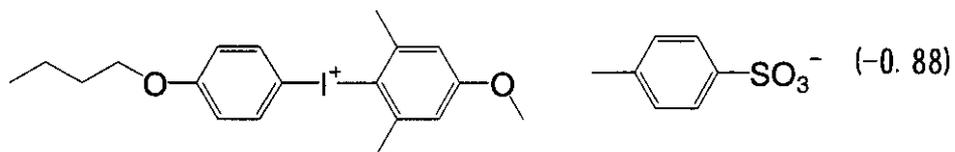
20

30

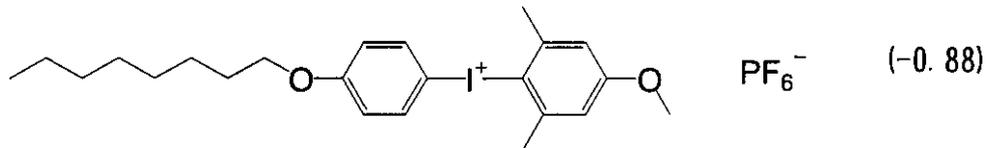
40

## 【化2】

(1-7)

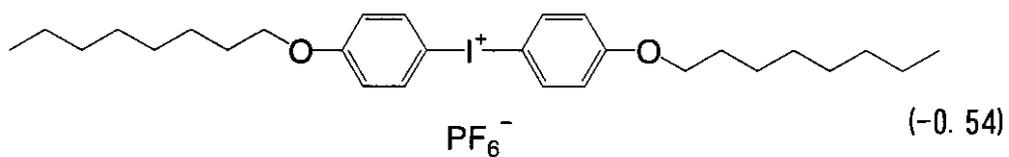


(1-8)



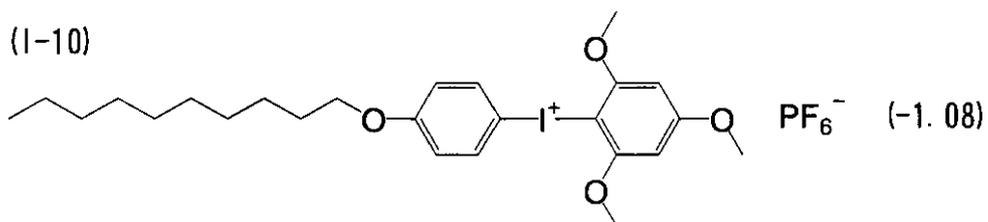
10

(1-9)

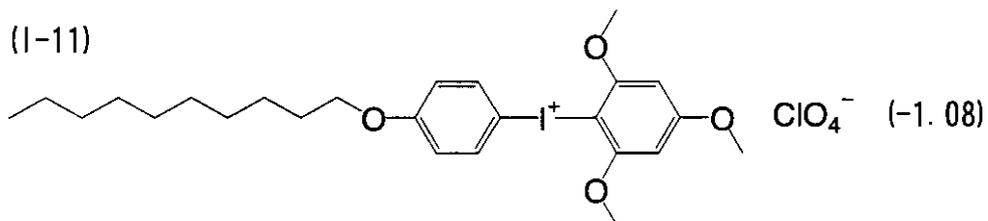


20

(1-10)

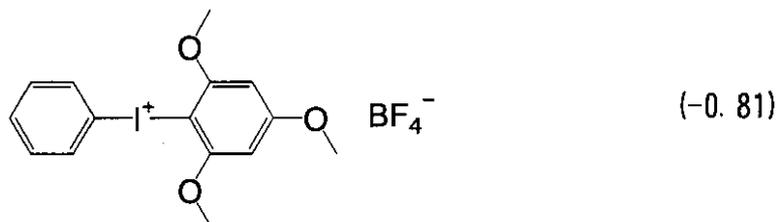


(1-11)



30

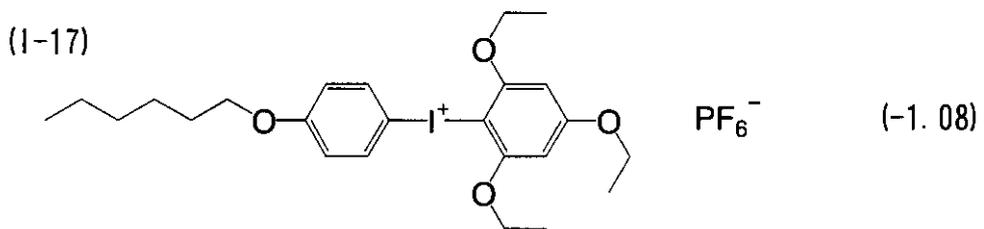
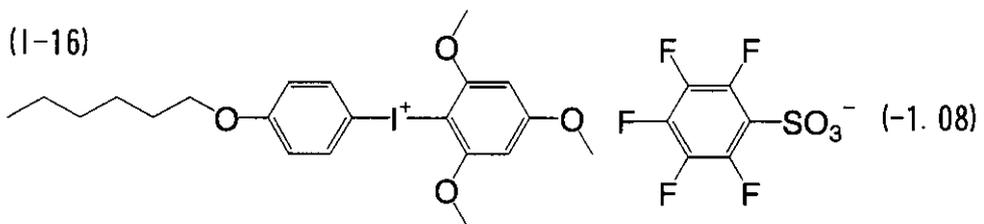
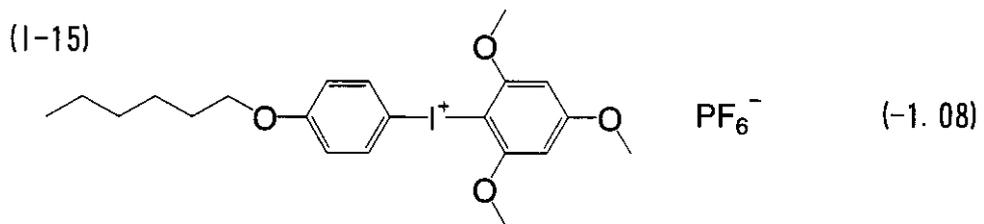
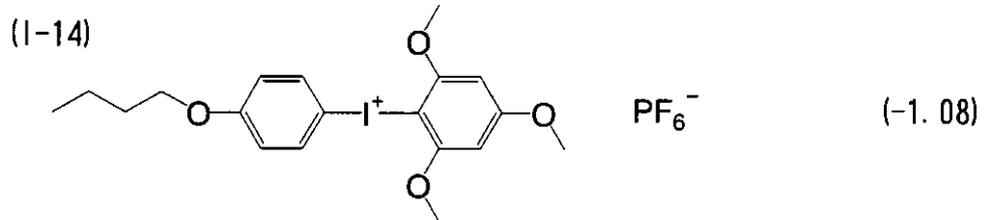
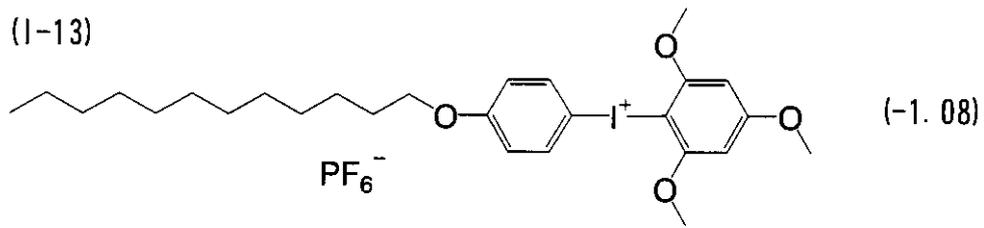
(1-12)



40

【0026】

## 【化3】



【0027】

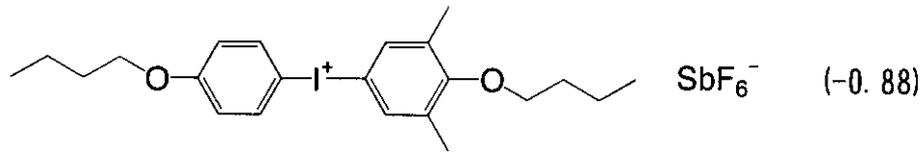
10

20

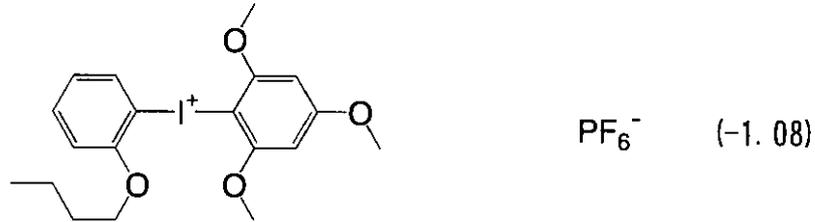
30

## 【化4】

(I-18)

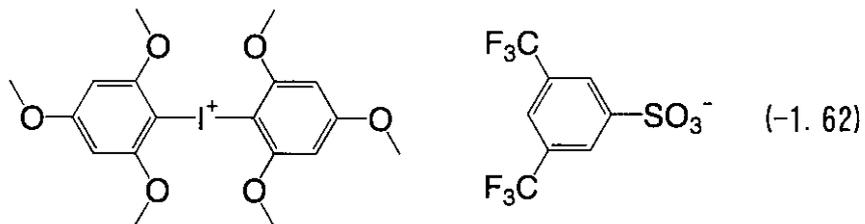


(I-19)



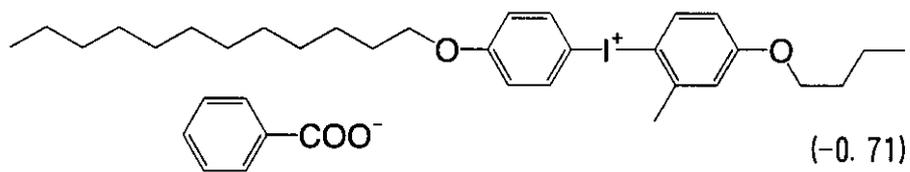
10

(I-20)



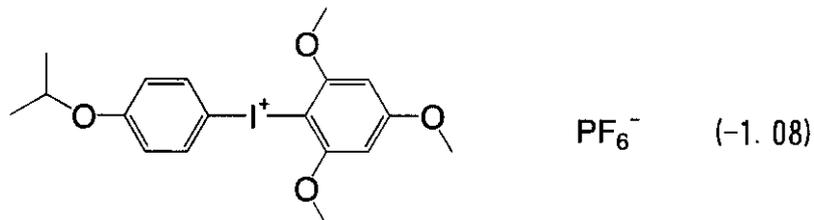
20

(I-21)

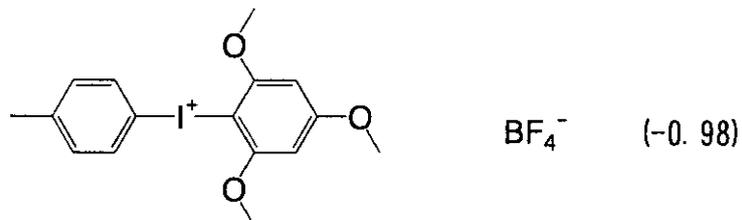


30

(I-22)



(I-23)

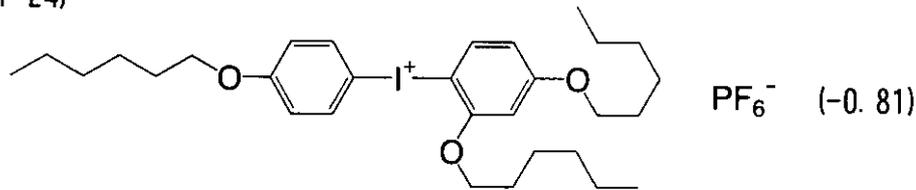


40

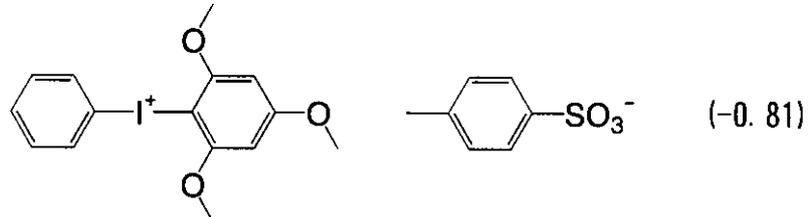
【0028】

## 【化5】

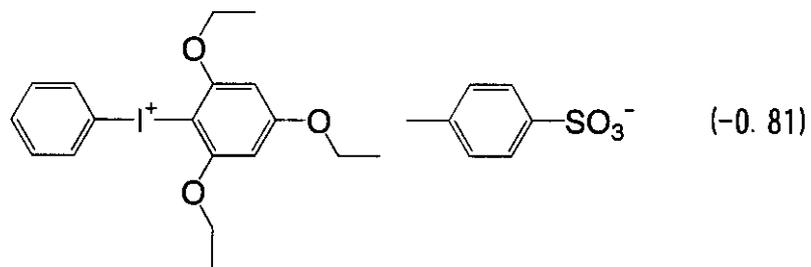
(I-24)



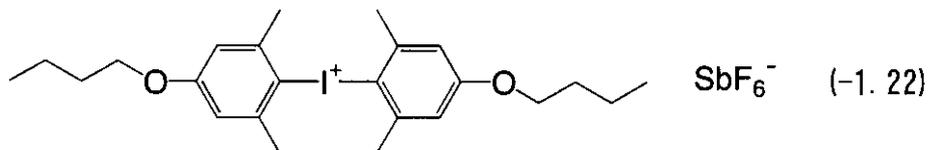
(I-25)



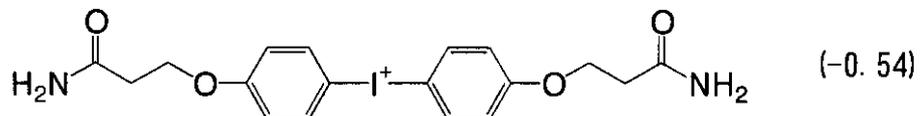
(I-26)



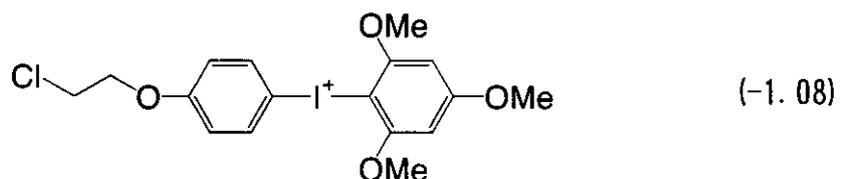
(I-27)



(I-28)



(I-29)



## 【0029】

(B-1) 特定重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～40質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの(B-1)特定重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用して

も良い。これらの ( B - 1 ) 特定重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【 0 0 3 0 】

また、本発明では、前記 ( B - 1 ) 特定重合開始剤に加え、本発明の効果を失わない範囲で公知の他の重合開始剤を併用することが可能である。

前記 ( B - 1 ) 特定重合開始剤と併用可能な重合開始剤としては、ロフィンダイマー化合物、ジスルホン化合物、アゾ化合物、過酸化化合物、オキシムエステル化合物、ハロアルキル化合物、トリアジン化合物、ポレート化合物、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、ピリジニウム塩化合物などが挙げられる。

該併用する重合開始剤の添加量は好ましくは、( B ) 重合開始剤全重量に対して、5 0 質量%以下、好ましくは2 5 質量%以下、最も好ましくは1 0 質量%以下である。

【 0 0 3 1 】

< ( A ) 赤外線吸収剤 >

本発明の平版印刷版原版の画像記録層中には、感度向上の観点から、赤外線吸収剤を含有する。赤外線吸収剤は、7 0 0 ~ 1 2 0 0 n m に吸収極大を有する化合物であることが好ましく、赤外線吸収剤を含むことで、本発明の平版印刷版原版の画像記録層は赤外線波長域に感応性を有することになる。赤外線吸収剤としては、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から、波長7 6 0 ~ 1 2 0 0 n m に吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

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4 5 年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキシノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

好ましい染料としては、例えば、特開昭5 8 - 1 2 5 2 4 6 号公報、特開昭5 9 - 8 4 3 5 6 号公報、特開昭5 9 - 2 0 2 8 2 9 号公報、特開昭6 0 - 7 8 7 8 7 号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭5 8 - 1 7 3 6 9 6 号公報、特開昭5 8 - 1 8 1 6 9 0 号公報、特開昭5 8 - 1 9 4 5 9 5 号公報等に記載されているメチン染料、特開昭5 8 - 1 1 2 7 9 3 号公報、特開昭5 8 - 2 2 4 7 9 3 号公報、特開昭5 9 - 4 8 1 8 7 号公報、特開昭5 9 - 7 3 9 9 6 号公報、特開昭6 0 - 5 2 9 4 0 号公報、特開昭6 0 - 6 3 7 4 4 号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭5 8 - 1 1 2 7 9 2 号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許4 3 4 , 8 7 5 号明細書に記載のシアニン染料等を挙げる事ができる。

【 0 0 3 4 】

また、米国特許第5 , 1 5 6 , 9 3 8 号明細書に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 , 8 8 1 , 9 2 4 号明細書に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5 7 - 1 4 2 6 4 5 号公報(米国特許第4 , 3 2 7 , 1 6 9 号明細書)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭5 8 - 1 8 1 0 5 1 号公報、同5 8 - 2 2 0 1 4 3 号公報、同5 9 - 4 1 3 6 3 号公報、同5 9 - 8 4 2 4 8 号公報、同5 9 - 8 4 2 4 9 号公報、同5 9 - 1 4 6 0 6 3 号公報、同5 9 - 1 4 6 0 6 1 号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭5 9 - 2 1 6 1 4 6 号公報記載のシアニン色素、米国特許第4 , 2 8 3 , 4 7 5 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 - 1 3 5 1 4 号公報、同5 - 1 9 7 0 2 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。

【 0 0 3 5 】

また、赤外線吸収染料として好ましい別の例としては、米国特許第4 , 7 5 6 , 9 9 3 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

10

20

30

40

50

る。

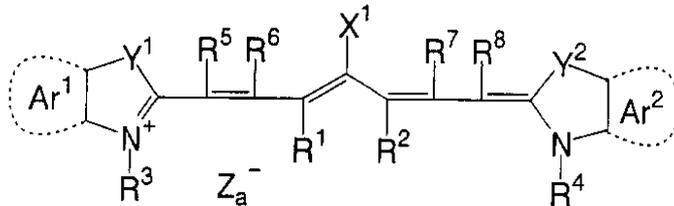
【0036】

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、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の感光性組成物で使用した場合に、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0037】

【化6】

一般式(a)

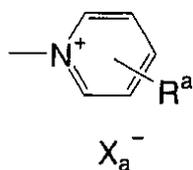


【0038】

一般式(a)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $X^2 - L^1$ 、 $-N(L^2)(L^3)$ 、又は以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$ は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を示し、 $L^1$ 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。 $L^2$ 及び $L^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12の炭化水素基、アリール基、ヘテロ原子を含む芳香族環を示す。 $L^1 \sim L^3$ は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、メルカプト基、スルホンアミド基、アミノ基、及びこれらの基を含む置換基、が好適に挙げられる。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 $Xa^-$ は後述する $Za^-$ と同様に定義され、 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0039】

【化7】



【0040】

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。本発明の感光性組成物を、平版印刷版原版的記録層塗布液に用いた場合の保存安定性からは、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0041】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレ

10

20

30

40

50

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。原料の入手性からは、好ましくは水素原子である。

また、Z a<sup>-</sup>は、対アニオンを示す。但し、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ a<sup>-</sup>は必要ない。好ましいZ a<sup>-</sup>は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボン酸イオン、及びスルホン酸イオンであり、アルカリ可溶性樹脂との相溶性や塗布液への溶解性の観点からは、ハロゲンイオン、及び、カルボン酸イオンやスルホン酸イオンの有機酸イオンが好ましく、より好ましくはスルホン酸イオンであり、中でもアリールスルホン酸イオンが特に好ましい。

10

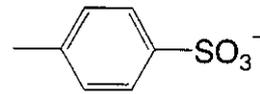
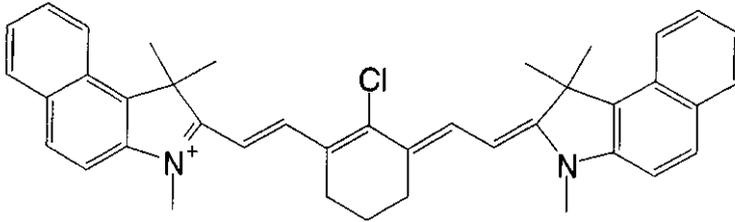
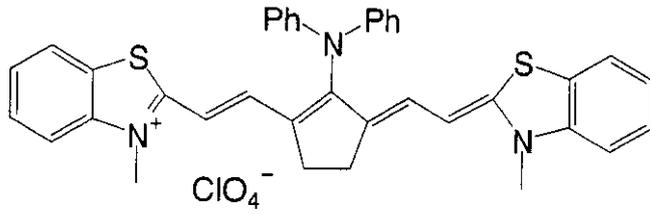
**【0042】**

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-133969公報の段落番号[0017]~[0019]、特開2002-40638公報の段落番号[0012]~[0038]、特開2002-23360公報の段落番号[0012]~[0023]に記載されたものを挙げるることができる。

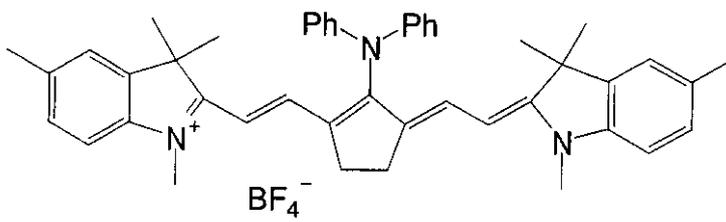
**【0043】**

20

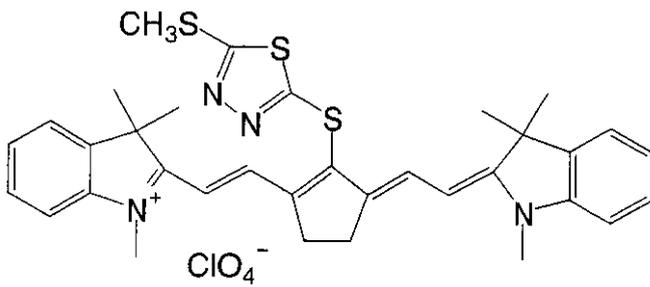
【化 8】



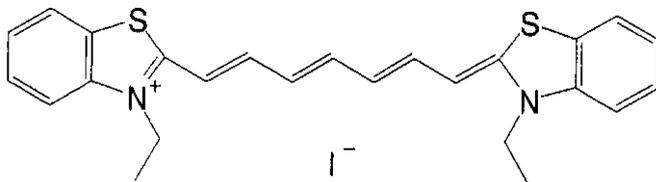
10



20



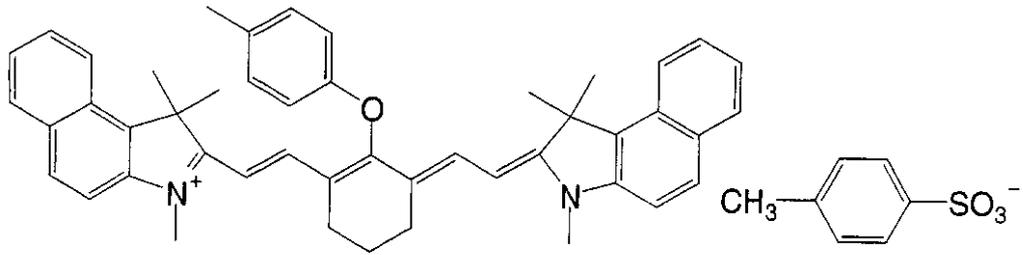
30



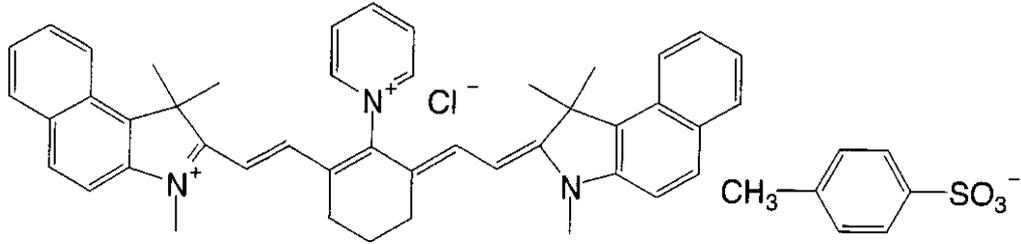
40

【 0 0 4 4 】

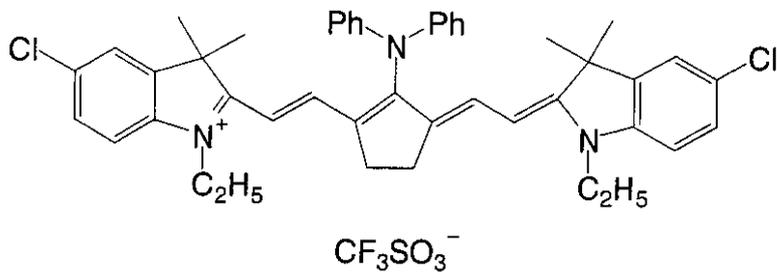
【化9】



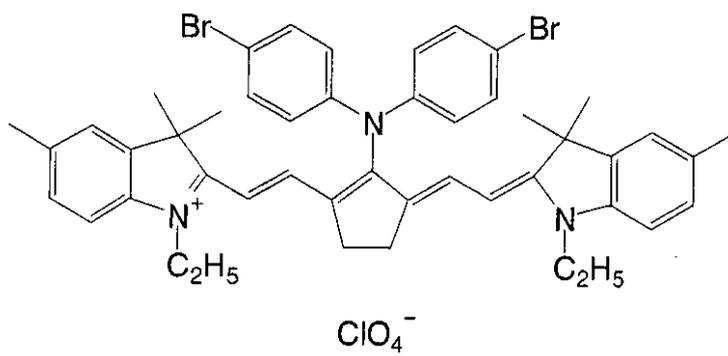
10



20



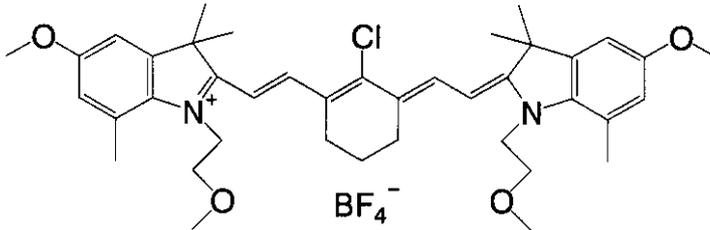
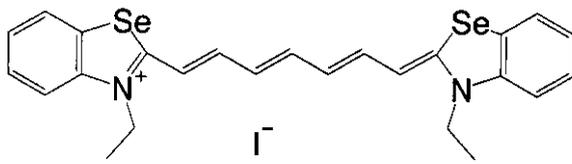
30



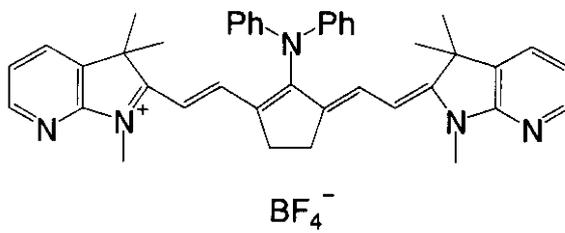
40

【0045】

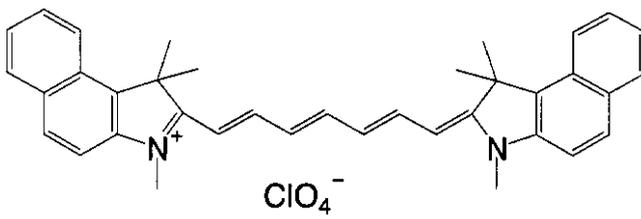
【化 1 0】



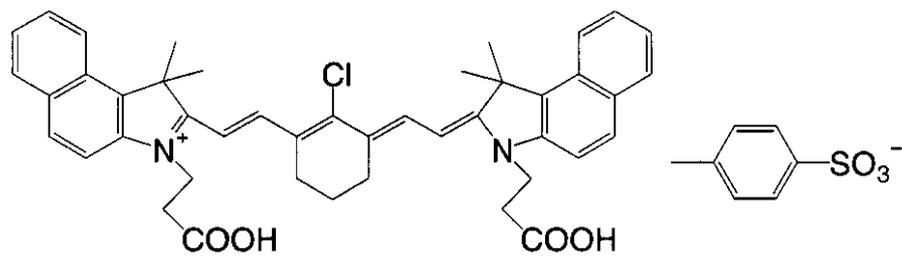
10



20



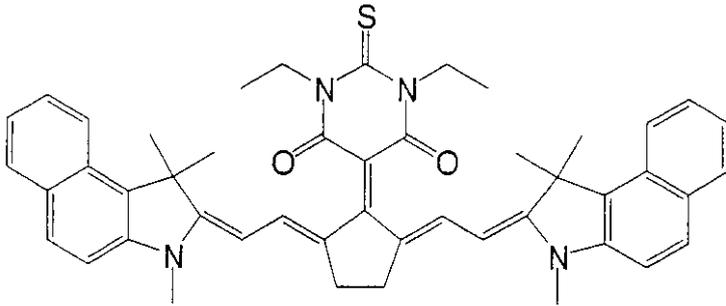
30



40

【 0 0 4 6】

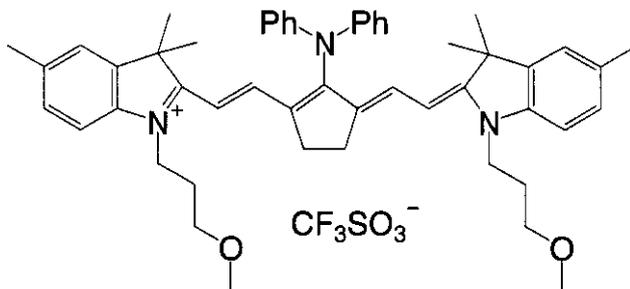
【化11】



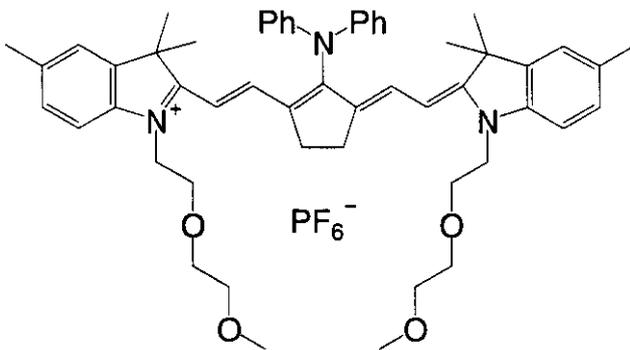
10

【0047】

【化12】



20

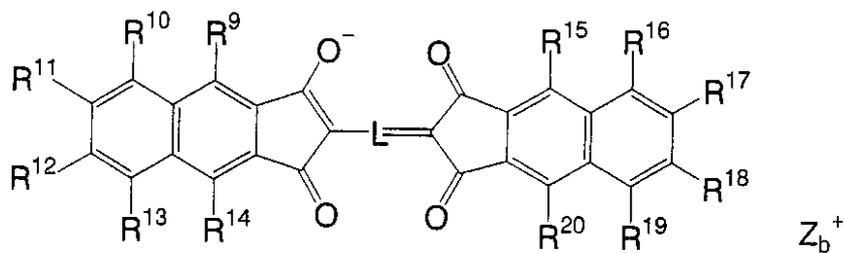


30

【0048】

【化13】

一般式 (b)



40

【0049】

一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z<sup>b+</sup> は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウ

50

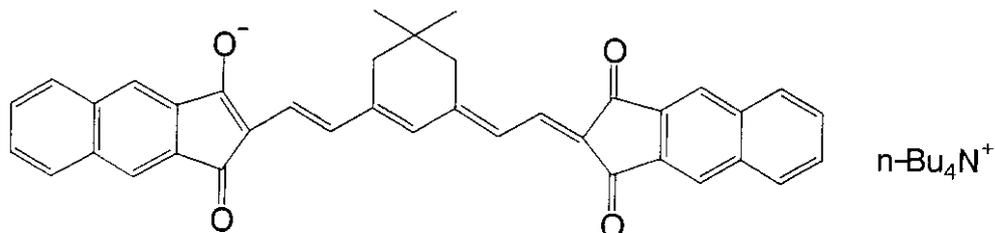
ム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン ( $\text{Ni}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ ) などが挙げられる。 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$  及び  $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{20}$  は、互いに独立に、水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$  及び  $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{20}$  がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0050】

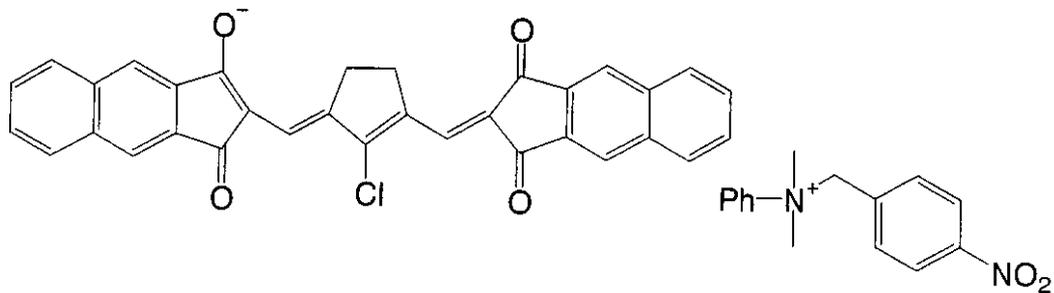
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0051】

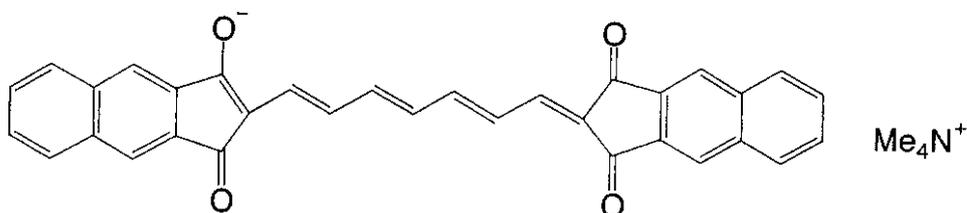
【化14】



20



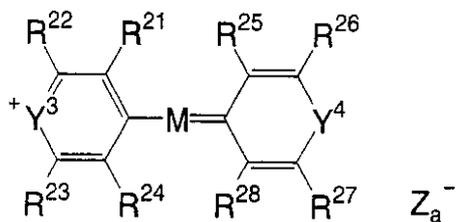
30



【0052】

【化15】

一般式 (c)



50

## 【 0 0 5 3 】

一般式 ( c ) 中、 $Y^3$  及び  $Y^4$  は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$  及び  $R^{25} \sim R^{28}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中  $Z a^-$  は対アニオンを表し、前記一般式 ( a ) における  $Z a^-$  と同義である。

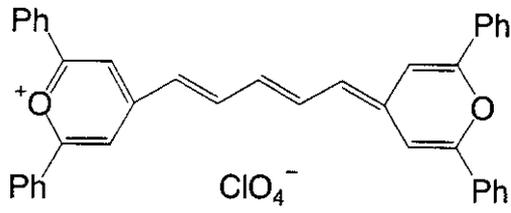
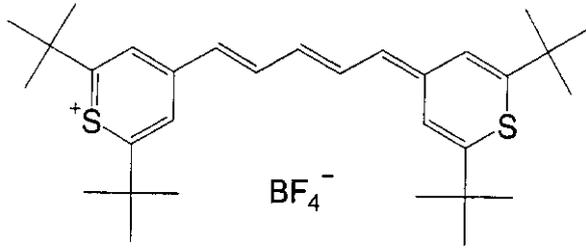
## 【 0 0 5 4 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 ( c ) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

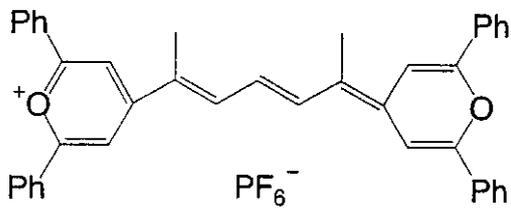
10

## 【 0 0 5 5 】

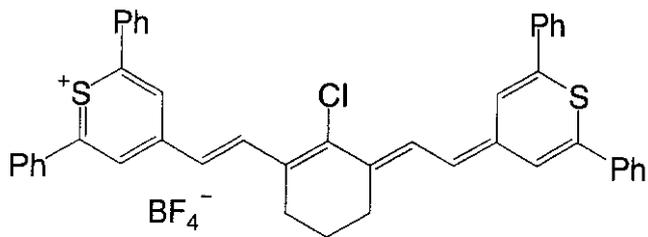
【化 1 6】



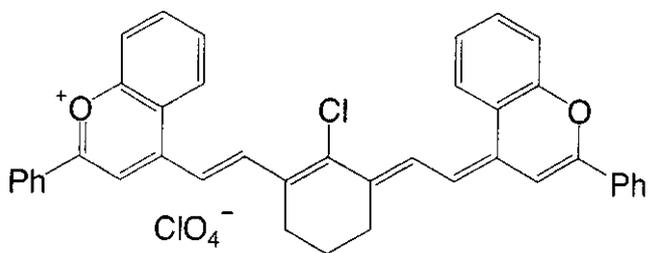
10



20



30

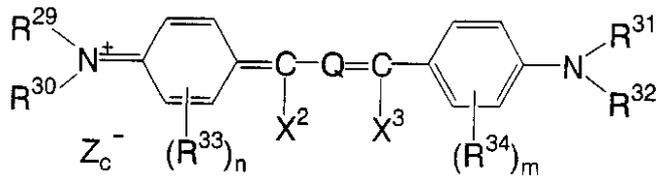


40

【 0 0 5 6 】

【化17】

一般式 (d)



【0057】

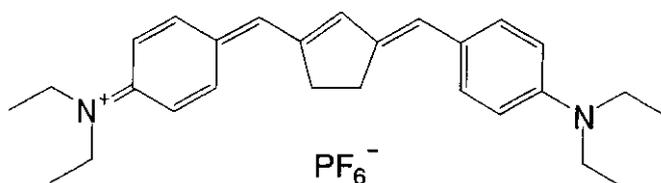
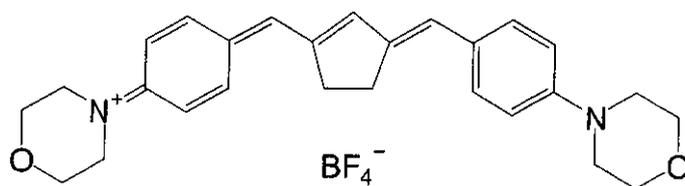
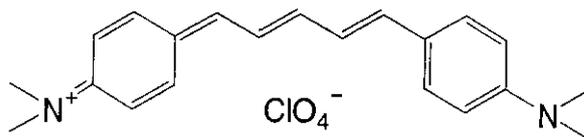
一般式 (d) 中、 $R^{29}$  ないし  $R^{31}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリー  
ル基を示す。 $R^{33}$  及び  $R^{34}$  は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子  
を示す。 $n$  及び  $m$  は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 $R^{29}$  と  $R^{30}$ 、又は  $R^{31}$  と  $R^{32}$  は  
それぞれ結合して環を形成してもよい。また、 $R^{29}$  及び / 又は  $R^{30}$  は  $R^{33}$  と、また  $R^{31}$  及  
び / 又は  $R^{32}$  は  $R^{34}$  と結合して環を形成してもよく、さらに、 $R^{33}$  或いは  $R^{34}$  が複数存在  
する場合には、 $R^{33}$  同士或いは  $R^{34}$  同士は、互いに結合して環を形成してもよい。 $X^2$  及  
び  $X^3$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 $X^2$  及び  $X^3$  の少  
なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 $Q$  は置換基を有していてもよいトリメチ  
ン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Zc^-$   
は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における  $Za^-$  と同義である。

【0058】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例とし  
ては、以下に例示するものを挙げる事ができる。

【0059】

【化18】



【0060】

10

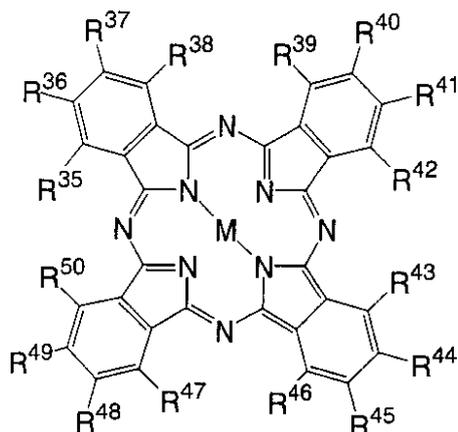
20

30

40

【化 19】

一般式 (e)



10

【0061】

一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$  は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。M は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、II A、III B、IV B 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

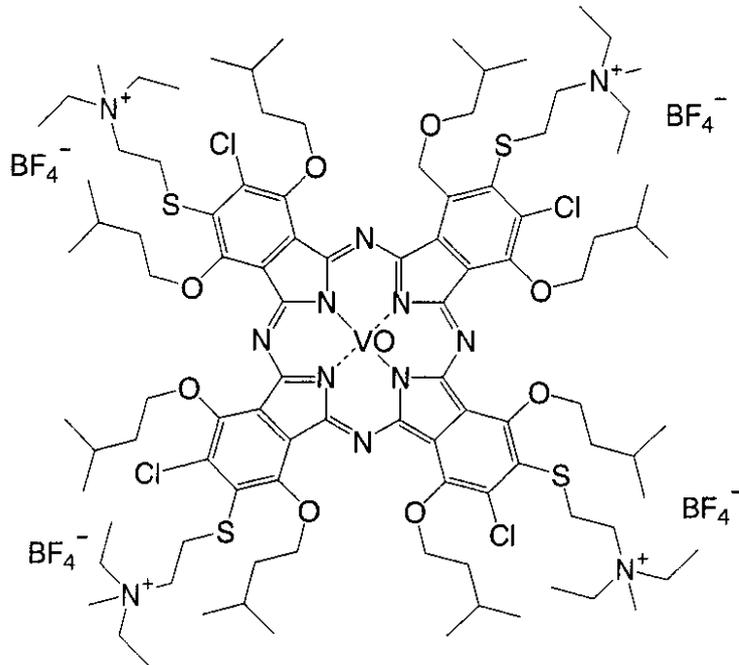
20

【0062】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げる事ができる。

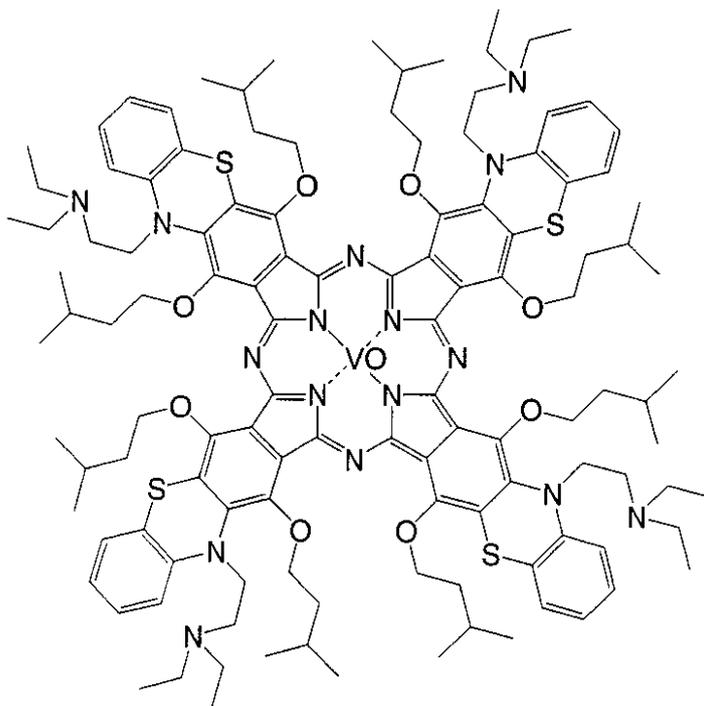
【0063】

## 【化20】



10

20



30

40

## 【0064】

本発明において、(A)成分とし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挙げられる。

## 【0065】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔

50

料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0066】

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

10

【0067】

顔料の粒径は0.01~10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05~1 $\mu$ mの範囲にあることが更に好ましく、特に0.1~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0068】

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

20

【0069】

本発明における(A)赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

本発明における(A)赤外線吸収剤としては、塗布液溶解性、機上現像性の観点からエーテル基を含む置換基を有する赤外線吸収色素が望ましい。

感度の観点からは、一般式(a)で示されるシアニン色素がより好ましく、一般式(a)で示されるシアニン色素の中でも、 $X^1$ がジアリールアミノ基又は $X^2-L^1$ であるシアニン色素が好ましく、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素がさらに好ましい。

30

また、両末端のインドレニン部位は、発色性の観点から、無置換であるか、又は、該インドレニン部位に電子吸引性基を有するシアニン色素も好ましく、例えば、特願2001-6323号明細書中に記載のものが好適に用いられる。最も好ましくは、 $X^1$ がジアリールアミノ基であり、両末端のインドレニン部位に電子吸引性基を有するシアニン色素である。

【0070】

(A)赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、画像記録層の波長760nm~1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.3~1.2の範囲にあるように添加する。好ましくは、0.4~1.1の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

40

画像記録層の吸光度は、画像記録層に添加する赤外線吸収剤の量と画像記録層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの画像記録層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

画像記録層への好ましい添加量としては全固形分中、0.1~30質量%添加されることが好ましく、0.5~20質量%であることがさらに好ましく、1~10質量%添加さ

50

れることがより好ましい。この含有量の範囲で、優れた露光感度と、膜の均一性や強度の両立が達成される。

【0071】

<(C)重合性化合物>

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

【0072】

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

【0073】

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。

## 【 0 0 7 4 】

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

10

## 【 0 0 7 5 】

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

## 【 0 0 7 6 】

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

20

## 【 0 0 7 7 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(II)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。

30

## 【 0 0 7 8 】

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH} \quad (\text{II})$$

(ただし、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【 0 0 7 9 】

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

40

## 【 0 0 8 0 】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げる事ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げる事ができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(19

50

84年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0081】

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

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

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

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

#### 【0082】

##### <(D)バインダーポリマー>

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

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

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

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COORまたは-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

#### 【0083】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_nCR^1=C R^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=C R^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=C R^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=C R^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=C R^2R^3$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数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、 $-CH_2CH=CH_2$ (特公平7-21633号公報に

10

20

30

40

50

記載されている。)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ および $-CH_2CH_2O-X$ (式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ (式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

#### 【0084】

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

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

#### 【0085】

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

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

#### 【0086】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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。

#### 【0087】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導體、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60質量%以上、好ましくは80質量%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、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。

#### 【0088】

(D)バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ま

10

20

30

40

50

しく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～1.0であるのが好ましい。

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

【0089】

（D）バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

10

（D）バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

【0090】

（D）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。

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

20

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

【0091】

<（E）ボレート化合物>

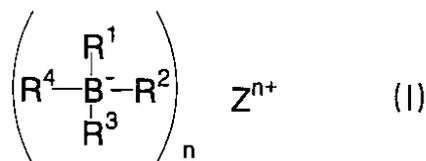
本発明の平版印刷版原版の画像記録層には、上記（A）～（D）の必須成分に加えて、さらに発色性（検版性）向上のため（E）ボレート化合物を含むことが好ましい。

本発明に使用することができるボレート化合物は、硼素アニオン構造を有すれば、制限なく使用することができるが、下記一般式構造を有するボレート化合物が好ましい。

【0092】

【化21】

30



【0093】

一般式（I）中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に1価の有機基を表し、 $Z^{n+}$ はn価のカチオンを表す。Nは1～6の整数を表す。

$R^1 \sim R^4$ で表される1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられ、なかでもアリーール基が好ましい。これらの有機基は、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、スルホ基、チオアルコキシ基、カルボキシル基などが挙げられる。

40

なかでも、好ましくは $R^1 \sim R^4$ がそれぞれアリーール基である化合物であり、更に好ましくは置換基として電子吸引性基を有するアリーール基が挙げられる。ここで、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよい。

アリーール基に導入される好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、フルオロアルキル基が好ましく、中でもフッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

50

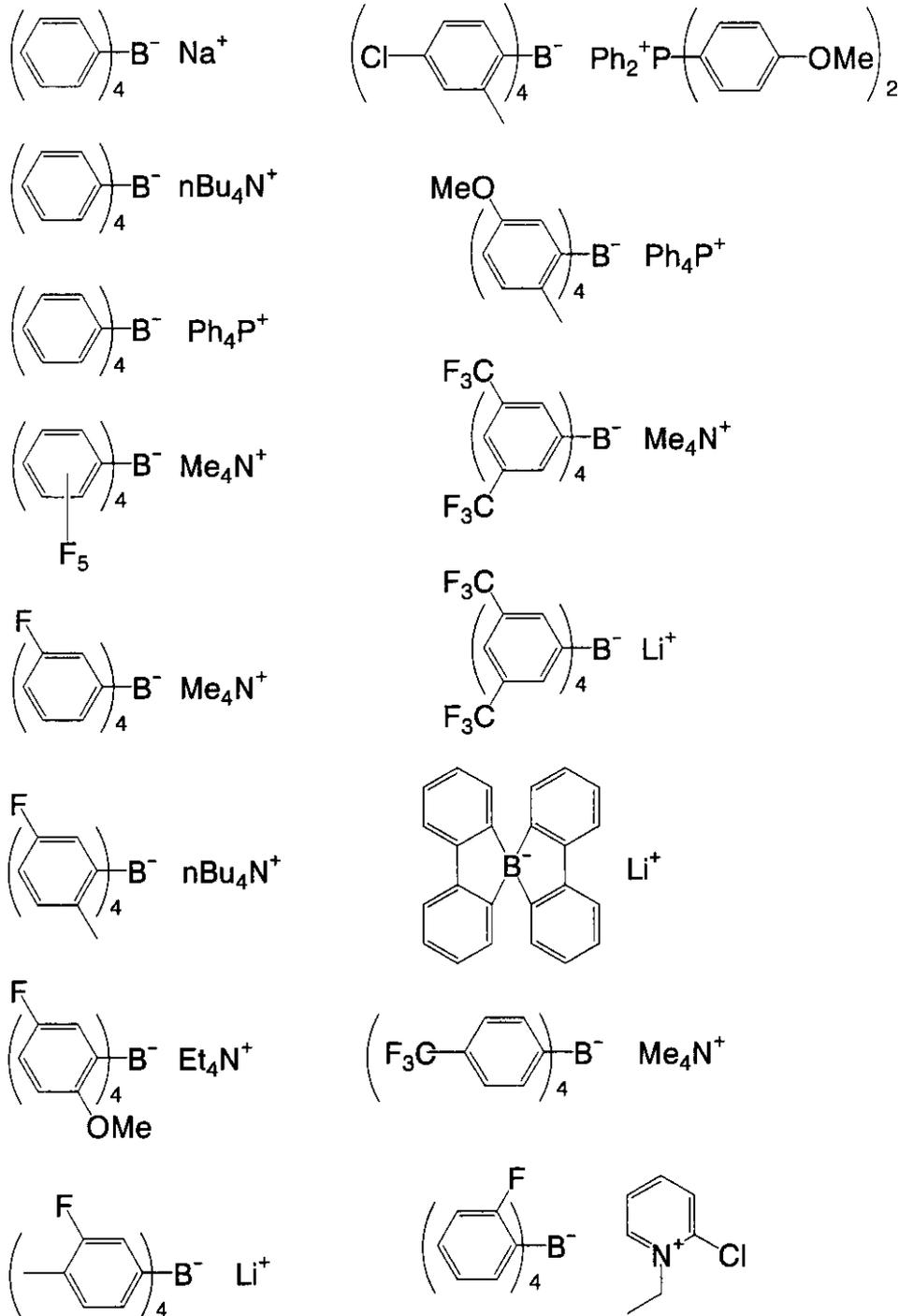
## 【 0 0 9 4 】

Z<sup>n+</sup>は前記硼素アニオンを中和しうるカチオンであれば、制限無く使用できるが、好ましい例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アジニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩などを使用することができる。

下記に本発明に用いられる好ましい(E)ボレート化合物の例を示すが、本発明は下記に制限されるものではない。

## 【 0 0 9 5 】

## 【 化 2 2 】



10

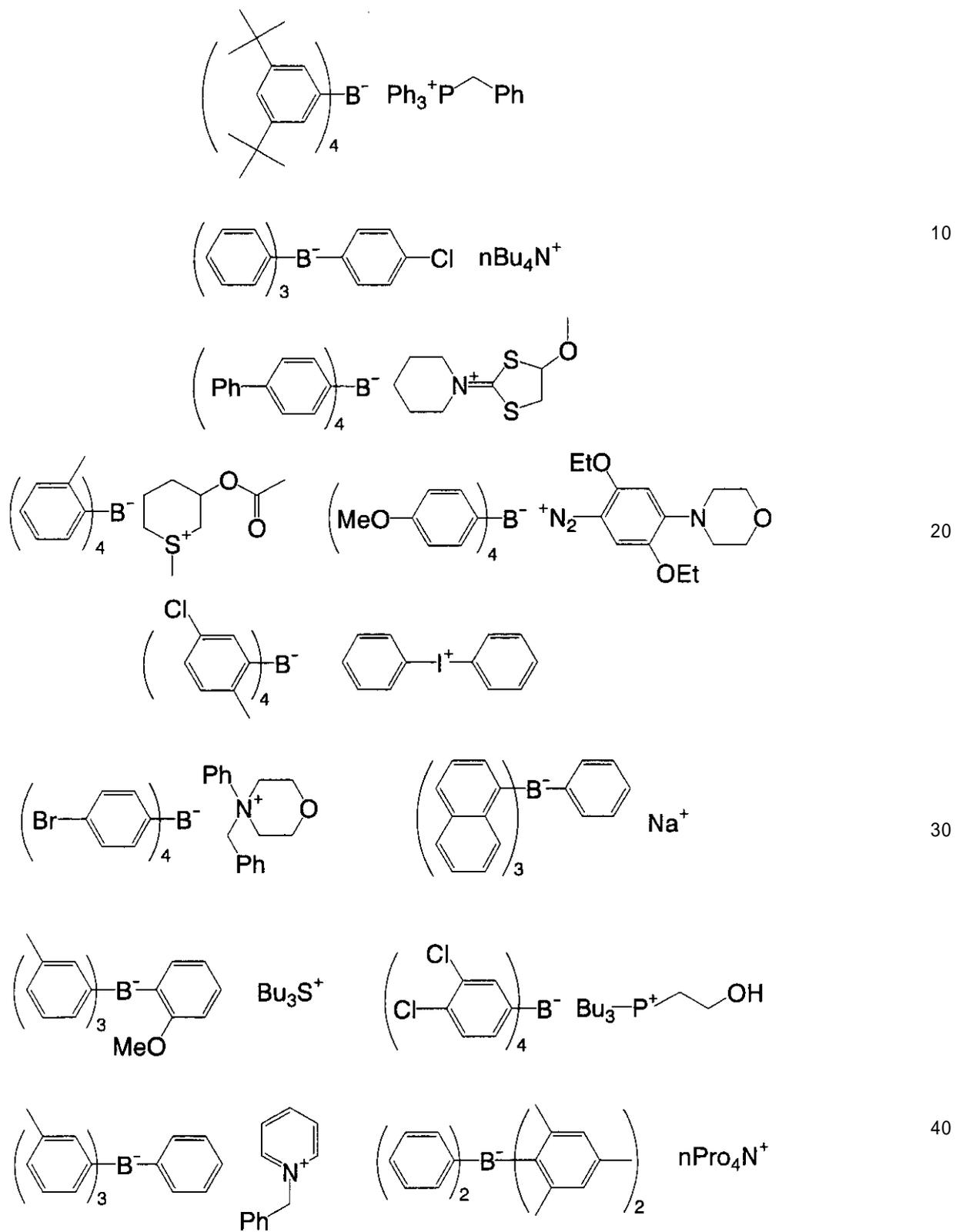
20

30

40

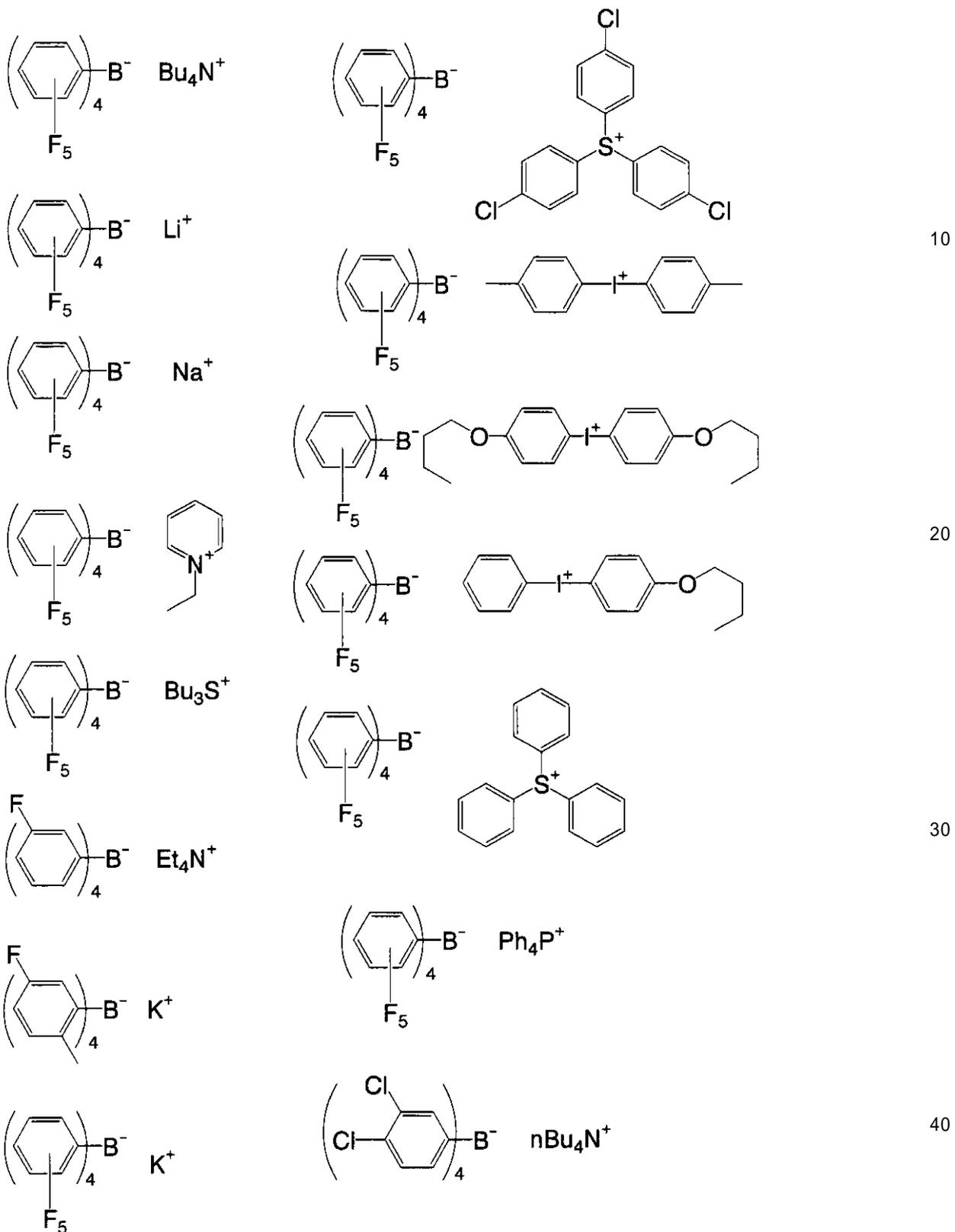
## 【 0 0 9 6 】

【化 2 3】



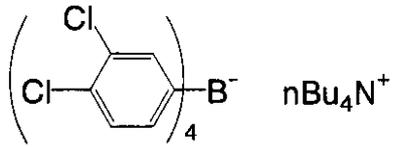
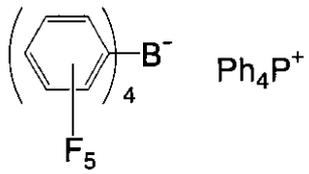
【 0 0 9 7 】

【化 2 4】

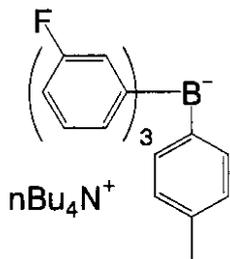


【 0 0 9 8 】

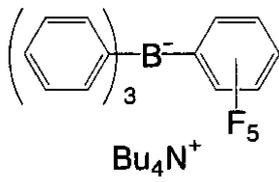
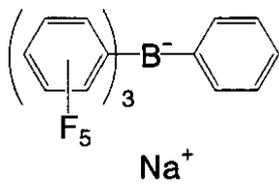
【化 2 5】



10



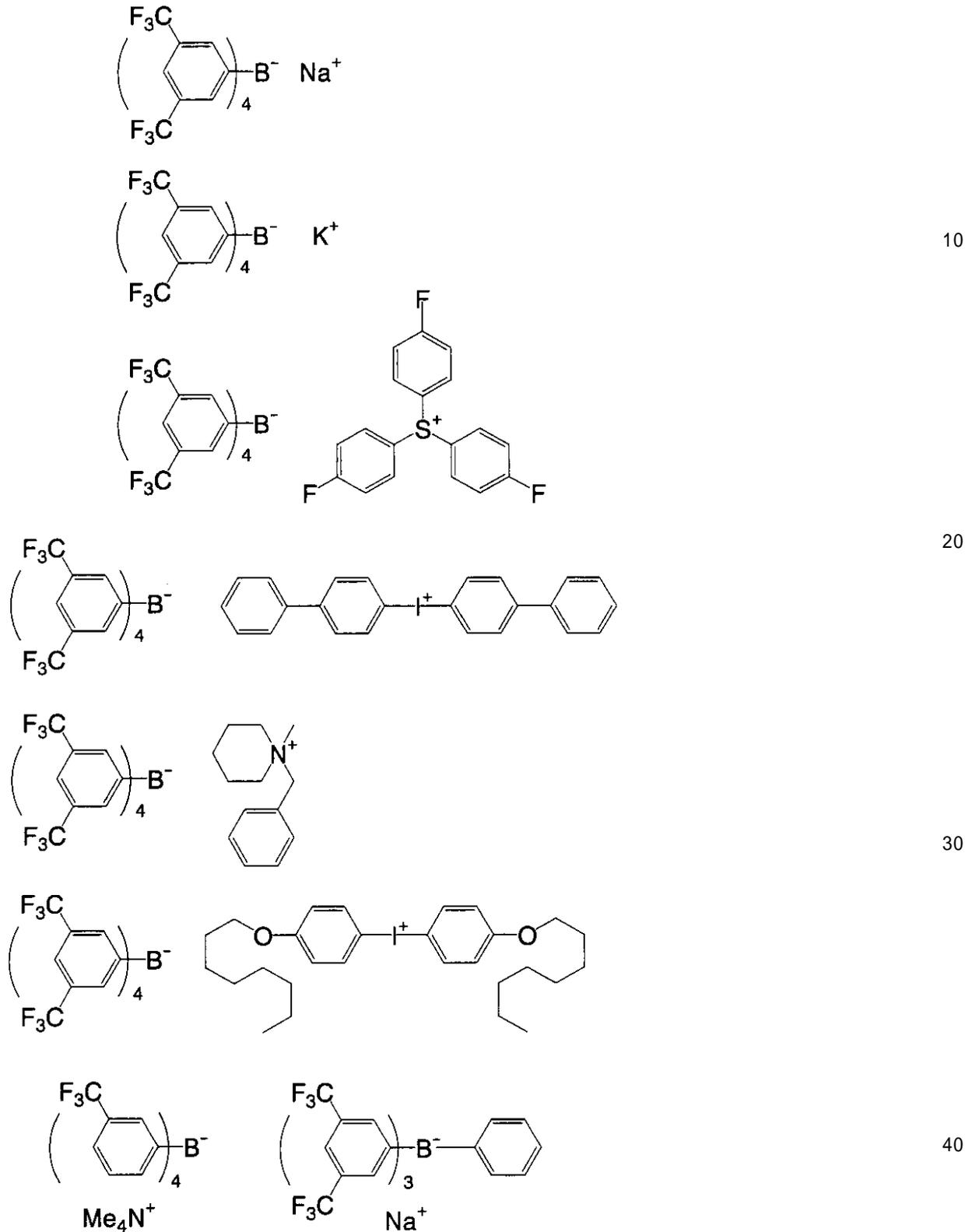
20



30

【 0 0 9 9 】

## 【化 2 6】



## 【0100】

本発明の画像記録層における(E)ポレート化合物の好ましい含有量としては、固形分換算で、発色性、現像性の観点から、固形分換算で0.1~20質量%であることが好ましく、さらに好ましくは、1~10質量%の範囲である。

## 【0101】

<マイクロカプセル・マイクロゲル>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分(A)~(E)及び後述するその他構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。他の一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。更に他の態様として、画像記録層に架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様が挙げられる。該マイクロゲルは、その中および/または表面に該構成成分の一部を含有することが出来る。特に重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

10

より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型もしくはマイクロゲル型画像記録層であることが好ましい。

#### 【0102】

画像記録層構成成分をマイクロカプセル化、もしくはマイクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

#### 【0103】

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号明細書、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号明細書、特公昭38-19574号公報、同42-446号公報にみられる界面重合による方法、米国特許第3418250号明細書、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号明細書、同第4087376号明細書、同第4089802号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号公報、同51-9079号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号明細書、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号明細書、同第967074号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。

20

30

#### 【0104】

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

40

#### 【0105】

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

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

#### 【0106】

50

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

【0107】

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

【0108】

本発明に係る画像記録層は、前記(A)~(E)成分、或いは、これらのうち任意の成分を含有してなるマイクロカプセルやマイクロゲルの他、本発明の効果を損なわない範囲において、目的に応じて種々の化合物を含有することができる。

<界面活性剤>

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

【0109】

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

【0110】

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

【0111】

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

10

20

30

40

50

ことができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

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

#### 【0112】

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。

#### 【0113】

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

#### 【0114】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0115】

##### <着色剤>

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、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（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01~10質量%の割合である。

#### 【0116】

##### <焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸又はラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、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。

#### 【0117】

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

10

20

30

40

50

、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、ベンゾブルプリン4B、ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH [保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603 [オリエン化学工業(株)製]、オイルピンク#312 [オリエン化学工業(株)製]、オイルレッド5B [オリエン化学工業(株)製]、オイルスカレット#308 [オリエン化学工業(株)製]、オイルレッドOG [オリエン化学工業(株)製]、オイルレッドRR [オリエン化学工業(株)製]、オイルグリーン#502 [オリエン化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土ケ谷化学工業(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フトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-フェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp,p',p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

10

## 【0118】

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-ベンゾフロオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

20

30

40

酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~10質量%の割合である。

## 【0119】

## &lt;重合禁止剤&gt;

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

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-

50

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

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

#### 【0120】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 0.1 ~ 約 10 質量%であるのが好ましい。

10

#### 【0121】

<可塑剤>

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

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

20

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。

#### 【0122】

<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及び非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

30

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

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

40

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。

#### 【0123】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエス

50

テル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩等が上げられる。

#### 【0124】

##### <画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、又は溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシアセテート、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

10

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

20

#### 【0125】

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

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

#### 【0126】

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

30

#### 【0127】

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

40

#### 【0128】

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

50

のがより好ましく、0.2～0.3 mmであるのが更に好ましい。

【0129】

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。

【0130】

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

10

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

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

【0131】

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

【0132】

20

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5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

30

【0133】

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

【0134】

40

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

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

【0135】

<バックコート層>

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

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高

50

分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

#### 【0136】

##### <下塗層>

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

10

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

下塗層の塗布量(固形分)は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

#### 【0137】

##### <保護層>

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

20

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

30

#### 【0138】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

40

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100%加水分解された重合度300~2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

#### 【0139】

50

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（即ち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時に不要な重合反応が生じたり、画像露光時に不要なカブリ、画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25、1気圧下における酸素透過性Aが0.2 A 20 (cc/m<sup>2</sup>・day)であることが好ましい。

#### 【0140】

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

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

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

#### 【0141】

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

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

#### 【0142】

次に、前記本発明の平版印刷版原版を用いた本発明の平版印刷版方法について説明する。本発明の平版印刷版方法は、前記平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の赤外線レーザー未露光部分が除去されることを特徴とする。

#### 【0143】

##### [露光]

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

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

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

#### 【0144】

## 〔印刷〕

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

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

## 【0145】

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

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

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

## 【実施例】

## 【0146】

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

## 【0147】

## 1. 平版印刷版原版の作成

## (1) 支持体の作成

## &lt;アルミニウム板&gt;

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

## 【0148】

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

ついで、画像記録層と支持体との密着性を良好にし、かつ、非画像部に保水性を与えるため、粗面化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、硝酸1質量%および硝酸アルミニウム

0.5質量%を含有する水溶液(液温45℃)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度20A/dm<sup>2</sup>、duty比1:1の交番波形で、アルミニウム板が陽

10

20

30

40

50

極時の電気量が  $240\text{ C/dm}^2$  となるように電解して、電気化学的粗面化処理を施した。

更に、10質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いて35℃で30秒間、エッチング処理を施し、その後、30質量%硫酸水溶液を用いて50℃で30秒間、中和およびスマット除去処理を施した。

【0149】

その後、耐摩耗性、耐薬品性および保水性を向上させるために、陽極酸化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、20質量%硫酸水溶液(液温35℃)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度  $14\text{ A/dm}^2$  の直流で電解して、 $2.5\text{ g/m}^2$  の陽極酸化皮膜を作成した。

10

その後、非画像部の親水性を確保するため、1.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて70℃で15秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は  $10\text{ mg/m}^2$  であった。その後、水洗して、支持体を得た。得られた支持体の中心線平均粗さ  $R_a$  は  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0150】

上記支持体下記下塗り液(1)を乾燥塗布量が  $6\text{ mg/m}^2$  になるよう塗布して水溶性高分子を含む下塗層を設け、以下の実験に用いる支持体を作製した。

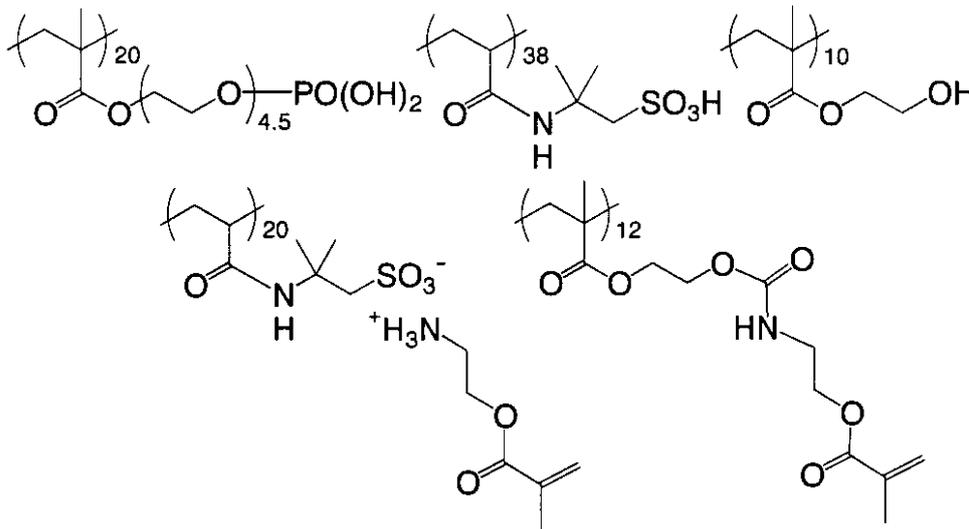
【0151】

下塗り液(1)

・下塗り化合物(1)(Mw:40,000)	0.017g	20
・メタノール	9.00g	
・水	1.00g	

【0152】

【化27】



30

40

【0153】

2. 平版印刷版原版の作製

〔実施例1~6〕

上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、100℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0\text{ g/m}^2$  の画像記録層を形成した。各実施例で支持体1~4のいずれを用いるかは表1に示した。

画像記録層塗布液(1)は下記感光液(1)およびマイクロゲル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0154】

感光液(1)

50

・ ( D ) バインダーポリマー ( 表 1 に記載の化合物 )	0 . 1 6 2 g
・ ( B ) 重合開始剤 ( 表 1 に記載の化合物 )	0 . 1 0 0 g
・ ( A ) 赤外線吸収剤 ( 表 1 に記載の化合物 )	0 . 0 2 0 g
・ ( C ) 重合性化合物 ( 表 1 に記載の化合物 )	0 . 3 8 5 g
・ フッ素系界面活性剤 ( 1 )	0 . 0 4 4 g
・ ( E ) ボレート化合物 ( 1 )	( 0 又は 0 . 0 5 g )
・ メチルエチルケトン	1 . 0 9 1 g
・ 2 - メトキシ - 1 - プロパノール	8 . 6 0 9 g

## 【 0 1 5 5 】

ミクロゲル液 ( 1 )

10

・ 下記の通り合成したミクロゲル ( 1 )	2 . 6 4 0 g
・ 蒸留水	2 . 4 2 5 g

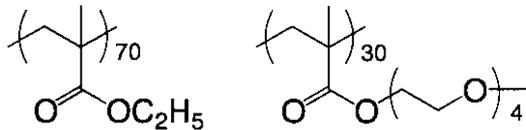
## 【 0 1 5 6 】

上記感光液 ( 1 ) に使用したバインダーポリマー [ バインダーポリマー 1 ( M w : 9 0 , 0 0 0 ) 、 バインダーポリマー 2 、 ( M w : 7 5 , 0 0 0 ) ] 、 赤外線吸収剤、  
: 重合性化合物、フッ素系界面活性剤 ( 1 ) 、 ボレート化合物 ( 1 ) 及び比較重合開始剤  
[ ( H - 1 ) 、 ( H - 2 ) ] の構造を以下に示す。本発明に係る特定重合開始剤の構造は  
、前記例示化合物に示すものと同様である。

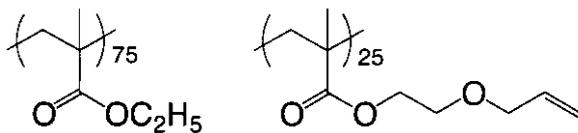
## 【 0 1 5 7 】

## 【 化 2 8 】

20



バインダーポリマー 1



バインダーポリマー 2

30

## 【 0 1 5 8 】

( 重合性化合物 )

M - 1 : アロニックス M - 2 1 5 ( 東亜合成 ( 株 ) 製 )

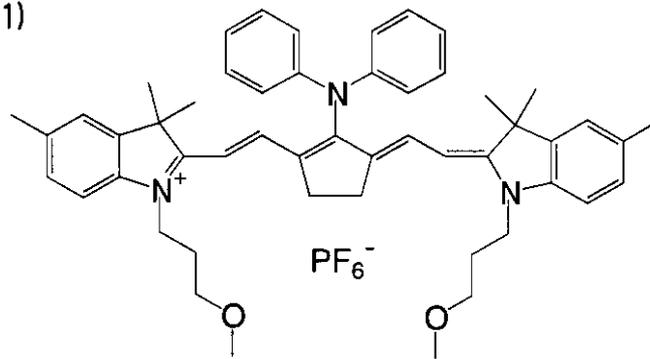
M - 2 : ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート  
( 日本化薬 ( 株 ) 製 S R - 3 9 9 E )

40

## 【 0 1 5 9 】

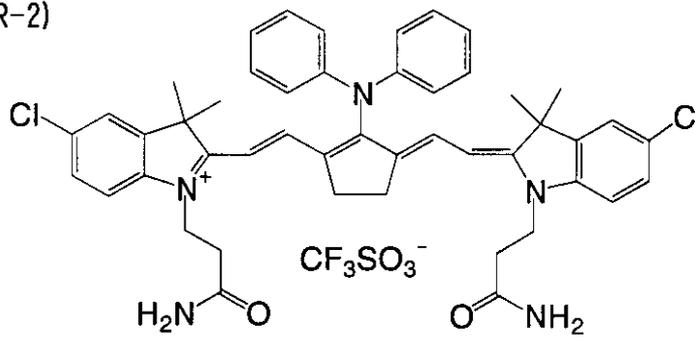
【化29】

(IR-1)



10

(IR-2)



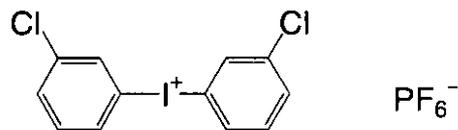
20

(H-1)



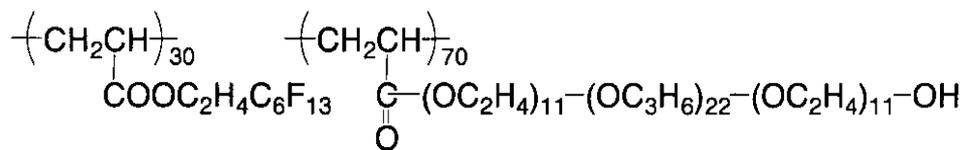
30

(H-2)



【0160】

【化30】

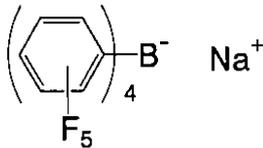


40

フッ素系界面活性剤 (1)

【0161】

## 【化 3 1】



## ボレート化合物 (1)

## 【0162】

10

(ミクロゲル(1)の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体(三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N)10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製、SR444)3.15gおよびパイオニンA-41C(竹本油脂(株)製)0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50で3時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2μmであった。

20

## 【0163】

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、125、75秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m<sup>2</sup>の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

## 【0164】

保護層塗布液(1)

- |   |         |    |
|---|---------|----|
| ・ポリビニルアルコール<br>〔(株)クラレ製PVA105(ケン化度98.5モル%、重合度500)<br>6質量%水溶液〕 | 2.24g   |    |
| ・酢酸ビニル/ビニルピロリドン共重合体<br>(BASF製ルビスコールVA64W、50質量%水溶液)            | 0.0073g | 30 |
| ・ポリビニルピロリドン(K30)  | 0.0053g |    |
| ・界面活性剤<br>(花王(株)製エマレックス710、1質量%水溶液)                           | 2.15g   |    |
| ・鱗状合成雲母<br>〔UNICOO(株)製MEB3L(平均粒径1~5μm)、<br>3.4質量%水分散物〕        | 3.75g   |    |
| ・蒸留水  | 10.60g  |    |

## 【0165】

〔実施例7〕

40

表1に記載の支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(2)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の画像記録層を形成し、次いで実施例1と同様に保護層を設けて平版印刷版原版を得た。

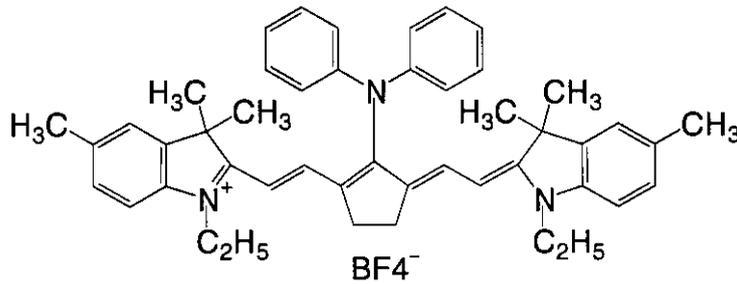
画像記録層塗布液(2)は下記感光液(2)および下記マイクロカプセル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

## 【0166】

感光液(2)

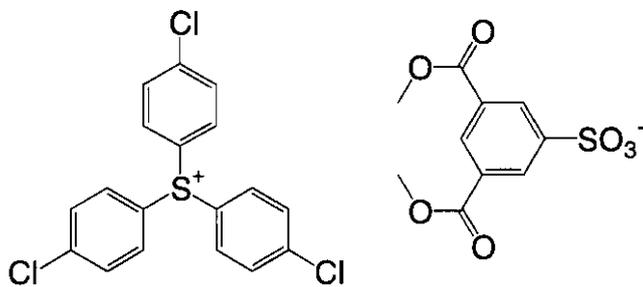
- |               |        |    |
|---------------|--------|----|
| ・バインダーポリマー(1) | 0.162g |    |
| ・重合開始剤(2)     | 0.160g |    |
| ・重合開始剤(3)     | 0.180g | 50 |

- ・赤外線吸収剤 ( 2 ) 0 . 0 3 8 g
  - ・重合性化合物 0 . 3 8 5 g  
     ( アロニックス M - 2 1 5 ( 東亜合成 ( 株 ) 製 ) )
  - ・フッ素系界面活性剤 ( 1 ) ( 前記構造 ) 0 . 0 4 4 g
  - ・メチルエチルケトン 1 . 0 9 1 g
  - ・2 - メトキシ - 1 - プロパノール 8 . 6 0 9 g
- 【 0 1 6 7 】  
 【 化 3 2 】



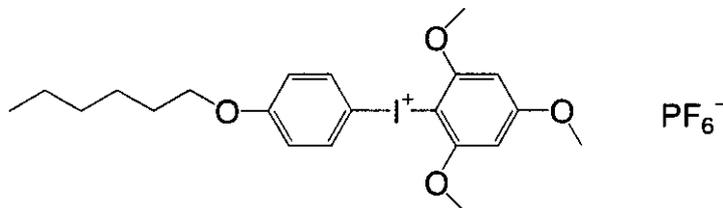
赤外線吸収剤 (2)

10



重合開始剤 (2)

20



重合開始剤 (3)

30

【 0 1 6 8 】

〔 マイクロカプセル ( 1 ) の合成 〕

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 ( 三井武田ケミカル ( 株 ) 製、タケネート D - 1 1 0 N ) 1 0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート ( 日本化薬 ( 株 ) 製、SR444 ) 3 . 1 5 g、下記の赤外線吸収剤 ( 1 ) 0 . 3 5 g、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ( 山本化成 ( 株 ) 製 ODB ) 1 g、およびパイオニン A - 4 1 C ( 竹本油脂 ( 株 ) 製 ) 0 . 1 g を酢酸エチル 1 7 g に溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール ( ( 株 ) クラレ製 PVA - 2 0 5 ) の 4 質量 % 水溶液 4 0 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモナイザーを用いて 1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 2 5 g に添加し、室温で 3 0 分攪拌後、4 0 で 3 時間攪拌した。このようにして得

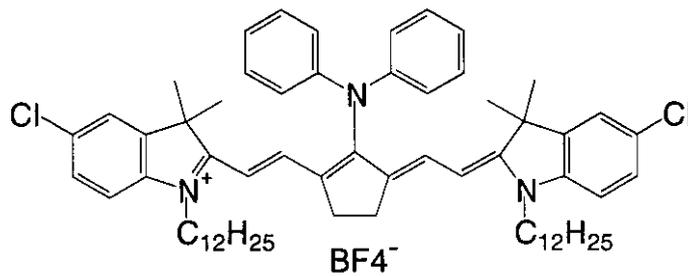
40

50

られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。マイクロカプセルの平均粒径は0.2 μmであった。

【0169】

【化33】



赤外線吸収剤 (1)

10

【0170】

### 3. 平版印刷版原版の評価

得られた平版印刷版原版の評価を下記のように行った。

得られた平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像には細線チャートを含むようにした。

20

【0171】

(検版性評価)

上記で得られた版を60%湿度10%で2日放置後、上記露光方法により露光済み原版を現像処理することなく、暗所、25%湿度50%の雰囲気下で露光から30分間静置した後に検版性を評価した。検版性の評価には、細線チャートの見え易さの目視評価と、KONICA MINOLTA製分光測色計(CM2600d)とオペレーションソフト(CM-S100W)を用いてSCE(正反射光除去)方式による測定値を用いた。SCE方式では、正反射光を除去し、拡散光だけを測定しているため、目視に近い画像評価ができる。また、検版性の数値化にはL\*a\*b\*表色系のL値(明度)を用い、露光部のL値と未露光部のL値の差の絶対値をLとして表記した。L値が大きいほど検版性が優れることを意味している。

30

【0172】

(印刷：機上現像性の評価、経時安定性評価)

この得られた露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水(EU-3(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業社製)とを用い、湿し水とインクを供給した後、毎時6,000枚の印刷速度で印刷を行った。この時、画像記録層の未露光部(非画像部)に、インキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数により機上現像性を評価した。上記版を45%RHに設定した恒温恒湿槽の中に、3日間放置した後、上記の露光条件で露光しハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水(IF102(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/=4/96(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、湿し水とインクを供給し、上記と同様にして、機上現像性を計測した。放置前後での機上現像枚数の差を記載する。枚数の差が少ないほど安定性が良好である。

40

【0173】

【表 1】

	(B)重合開始剤	(A)赤外線吸収剤	(C)重合性化合物	(D)バインダーポリマー	(E)ポレート化合物	機上現像枚数差	経時後の発色 $\Delta L$
実施例 1	I-1	IR-1	M-1	2	—	5	4.0
実施例 2	I-7	IR-2	M-2	1	—	7	3.1
実施例 3	I-8	IR-1	M-1	1	—	4	4.1
実施例 4	I-3	IR-1	M-2	2	—	9	3.0
実施例 5	I-27	IR-2	M-1	1	—	8	3.4
実施例 6	I-8	IR-1	M-1	1	(1)	5	4.6
実施例 7	I-15	(2)	M-1	1	—	10	4.0
比較例 1	H-1	IR-1	M-1	2	—	45	1.8
比較例 2	H-2	IR-2	M-1	1	—	85	0.9

10

20

## 【0174】

表 1 から明らかなように、本発明の実施例 1 乃至 6 の平版印刷版原版を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の重合開始剤を用いた画像記録層を有する平版印刷版原版を用いた場合（比較例 1、比較例 2）に比べて、検版性および機上現像性の経時安定性が優れていた。このことから、本発明によれば、優れた機上現像性を維持しながら、機上現像タイプの平版印刷版原版における検版性の問題を解決し、機上現像の経時的な安定性の改良も図れることがわかる。また、実施例 3 と実施例 6 との対比において、画像記録層に（E）ポレート化合物を添加することで、発色性、即ち、検版性が一層向上することがわかる。

---

フロントページの続き

審査官 松川 直樹

(56)参考文献 特開2005-014603(JP,A)  
特開2004-271807(JP,A)  
国際公開第2004/101280(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41N 1/14  
G03F 7/00