

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-76199

(P2006-76199A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 N</b> 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
<b>G 0 3 F</b> 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3	2 H 0 9 6
<b>G 0 3 F</b> 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 1 1 4
<b>G 0 3 F</b> 7/11 (2006.01)	G 0 3 F 7/11 5 0 3	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 90 頁)

(21) 出願番号	特願2004-264094 (P2004-264094)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年9月10日 (2004.9.10)		神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷方法

(57) 【要約】

【課題】

視認性良好な色画像を形成可能な平版印刷版原版およびそれを用いた平版印刷方法を提供すること。

【解決手段】

支持体上に、レーザー露光により画像記録可能な感光 - 感熱層を有する平版印刷版原版であって、前記感光 - 感熱層と支持体の間に、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版、および前記平版印刷版原版を、レーザー露光による画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷する平版印刷方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体上に、レーザー露光により画像記録可能な感光 - 感熱層を有する平版印刷版原版であって、前記感光 - 感熱層と支持体との間に、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

**【請求項 2】**

前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物が、(a2)支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と、(a3)高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位とを有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版原版。

10

**【請求項 3】**

前記感光 - 感熱層が、(D)ラジカル重合性化合物及び(E)ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の平版印刷版原版。

**【請求項 4】**

前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物が、(a1)ラジカル重合性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する繰り返し単位と(a2)支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a3)高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位と(a4)親水性官能基を少なくとも一つ有する繰り返し単位とを有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

20

**【請求項 5】**

前記平版印刷版原版が、レーザー露光による画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能な平版印刷版原版であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の平版印刷版原版。

**【請求項 6】**

請求項1~4のいずれかに記載の平版印刷版原版を、レーザー露光による画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷する平版印刷方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

30

**【0001】**

本発明は、平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷方法に関する。詳細には、視認性良好な色画像を形成可能な平版印刷版原版に関する。

**【背景技術】****【0002】**

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインク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成る。従来の平版印刷版は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。

近年では、コンピューターが画像をデジタル情報として電子的に処理し、蓄積して、出力する。従って、デジタル画像情報に応じた画像形成処理は、レーザー光のような指向性の高い活性放射線を用いる走査露光により、リスフィルムを介することなく、平版印刷版原版に対して直接画像形成を行うことが望ましい。このようにデジタル画像情報からリスフィルムを介さずに印刷版を製版する技術は、コンピューター・トゥー・プレート(CTP)と呼ばれている。

40

従来のPS版による印刷版の製版方法を、コンピューター・トゥー・プレート(CTP)技術で実施しようとする、レーザー光の波長領域と感光性樹脂の感光波長領域とが一致しないという問題がある。

**【0003】**

また、従来のPS版では、露光の後、非画像部を溶解除去する工程(現像処理)が不可

50

欠である。さらに、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程も必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のPS版の大きな検討課題となっている。前記のデジタル処理によって製版工程の前半（画像形成処理）が簡素化されても、後半（現像処理）が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不十分である。

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。環境への配慮からも、湿式の後処理は、簡素化するか、乾式処理に変更することが望ましい。

#### 【0004】

そこで、処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶性感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

従来のPS版では、このような要求を満足することは、実質的に不可能であった。

#### 【0005】

そこで、このような要求を満足するために、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光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）。その製版に際しては、赤外線レーザーで露光して、光熱変換により生じた熱で熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて画像形成した後、印刷機のシリンダー上に版を取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかを供給することにより機上現像できる。この平版印刷版原版は感光域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

しかし、熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて形成する画像は、強度が不十分で、印刷版としての耐刷性に問題がある。

#### 【0006】

また、熱可塑性微粒子に代えて、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献2～7参照）。このような提案にかかる原版では、重合性化合物の反応により形成されるポリマー画像が微粒子の融着により形成される画像よりも強度に優れているという利点がある。

また、重合性化合物は反応性が高いため、マイクロカプセルを用いて隔離しておく方法が多く提案されている（例えば、特許文献2～7参照）。そして、マイクロカプセルのシェルには、熱分解性のポリマーを使用することが提案されている。

#### 【0007】

【特許文献1】特許2938397号公報

【特許文献2】特開2000-211262号公報

【特許文献3】特開2001-277740号公報

【特許文献4】特開2002-29162号公報

【特許文献5】特開2002-46361号公報

【特許文献6】特開2002-137562号公報

【特許文献7】特開2002-326470号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

しかしながら、上記特許文献2～7に記載の従来の平版印刷版原版では、レーザー露光により形成される画像を印刷版上で確認すること（検版）が困難であった。このため、印刷機上において印刷版の上下を間違えると、印刷してみるまで画像のずれが生じているかどうか分からないという問題が生じる可能性があった。このため、視認性をより向上さ

10

20

30

40

50

せることが要望されている。

検版のための色画像形成材料は、通常低分子の変色化合物や低分子の変色助剤からなる。しかしながら、これらの化合物を印刷版画像形成層に添加すると、低分子化合物であるために、画像形成層強度が低下し、耐刷性が悪くなるという問題を有していた。本発明は上記課題を解決するためのものである。

従って、本発明の目的は、視認性良好な色画像を形成可能な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】

【0009】

すなわち、本発明は、以下の通りである。

(1) 支持体上に、レーザー露光により画像記録可能な感光・感熱層を有する平版印刷版原版であって、前記感光・感熱層と支持体との間に、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

(2) 前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物が、(a2) 支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と、(a3) 高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位とを有する高分子化合物であることを特徴とする(1)に記載の平版印刷版原版。

(3) 前記感光・感熱層が、(D) ラジカル重合性化合物及び(E) ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする(1)または(2)に記載の平版印刷版原版。

(4) 前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物が、(a1) ラジカル重合性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する繰り返し単位と(a2) 支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a3) 高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位と(a4) 親水性官能基を少なくとも一つ有する繰り返し単位とを有する高分子化合物であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(5) 前記平版印刷版原版が、レーザー露光による画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能な平版印刷版原版であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(6) (1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版原版を、レーザー露光による画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷する平版印刷方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の実施形態は、支持体上に、レーザー露光により画像記録可能な感光・感熱層を有する平版印刷版原版であって、該感光・感熱層と支持体の間に、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層(以下、変色下層と称する場合がある。)を設けたことを特徴とする平版印刷版原版である。

【0011】

[熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層]

<熱又は光の作用によって変色する高分子化合物>

本発明に用いられる熱又は光の作用によって変色する高分子化合物とは、サーマルヘッドのような加熱機器による加熱、赤外線レーザー露光のような光熱変換過程による加熱、或いは紫外線、可視光線、又は赤外線を発振するレーザーによる露光によって、変色する高分子化合物である。該高分子化合物の変色は、高分子化合物単独によって起こされても、熱又は光の作用によって分解する化合物の分解物との相互作用によって起こされても良い。本発明においては、上記のような高分子化合物であればいずれも好適に使用することができるが、好ましい高分子化合物は、(a2) 支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a3) 高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位とを有する高分子化合物であり、特に好ましくは(a1) エチレン性不飽和

10

20

30

40

50

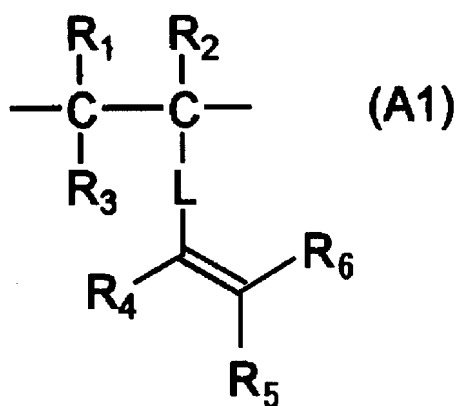
結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と、(a2)支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と、(a3)高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位と、(a4)親水性官能基を少なくとも一つ有する繰り返し単位と、を有する高分子化合物である。

【0012】

(a1)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式(A1)で表される。

【0013】

【化1】



10

20

【0014】

式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、またはハロゲン原子を表す。 $R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、アシル基、またはアシルオキシ基を表す。また $R_4$ と $R_5$ 、または $R_5$ と $R_6$ で環を形成してもよい。Lは $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

【0015】

組み合わせからなるLの具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

30

L1:  $-CO-NH-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L2:  $-CO-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L3:  $-CO-O-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L4: 二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L5:  $-CO-NH-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

L6:  $-CO-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

L7: 二価の芳香族基  $-O-CO-$

L8:  $-CO-$  二価の脂肪族基  $-CO-O-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L9:  $-CO-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

40

L10:  $-CO-$  二価の芳香族基  $-CO-O-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L11:  $-CO-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$

L12:  $-CO-$  二価の脂肪族基  $-CO-O-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

L13:  $-CO-$  二価の脂肪族基  $-O-CO-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

L14:  $-CO-$  二価の芳香族基  $-CO-O-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

L15:  $-CO-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$  二価の芳香族基  $-O-CO-$

【0016】

二価の脂肪族基とは、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またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレ

50

ン基が好ましく、アルキレン基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。

二価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至12であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

二価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

10

【0017】

二価の芳香族基とは、アリール基または置換アリール基を意味する。好ましくは、フェニレン、置換フェニレン基、ナフチレンおよび置換ナフチレン基である。

二価の芳香族基の置換基の例としては、上記二価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

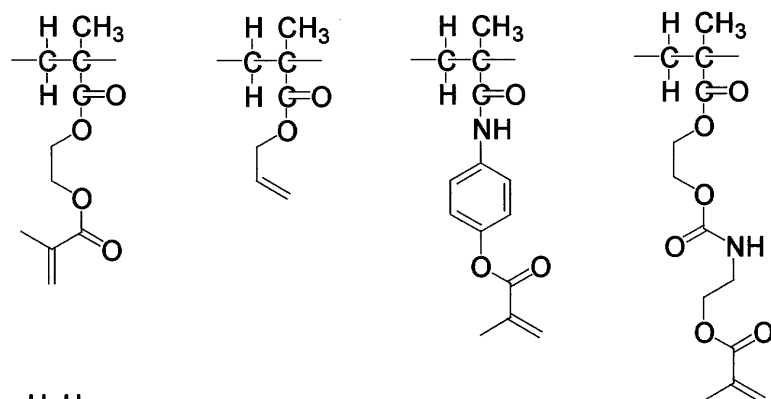
【0018】

(a1)で表される繰り返し単位を以下に示すがこれらに限定されない。

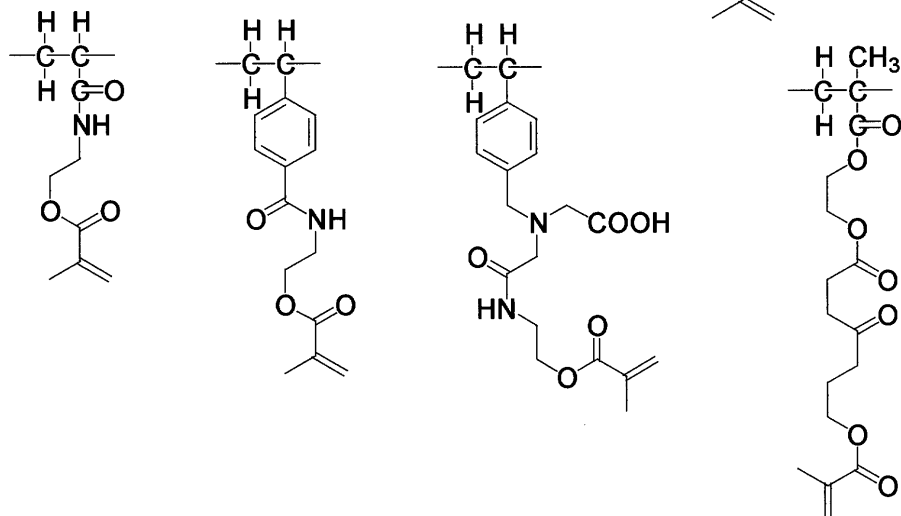
【0019】

【化2】

20



30



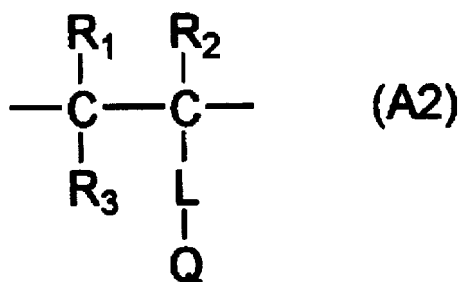
40

【0020】

また、(a2)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式(A2)で表される。

【0021】

## 【化3】



10

## 【0022】

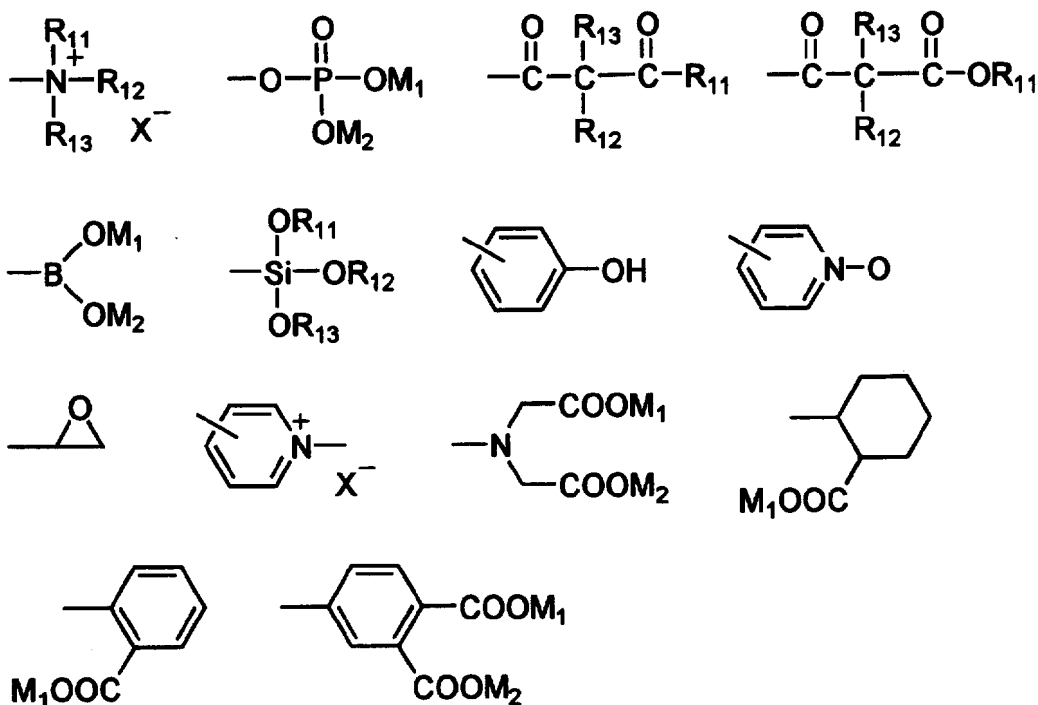
式中、 $R_1 \sim R_3$ およびLは前記式(A1)で表されるものと同義である。Qは支持体表面と相互作用する官能基(以下、「特定官能基」と略記する場合がある。)を表す。

特定官能基としては、具体的には支持体表面のSi-OH、Si-O<sup>-</sup>、Al<sup>3+</sup>、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等と共有結合、イオン結合、水素結合、極性相互作用、ファンデルワールズ相互作用などの相互作用が可能な基が挙げられる。特定官能基の具体例を以下に挙げる。

## 【0023】

## 【化4】

20



30

40

## 【0024】

(上記式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、またはアルケニル基を表し、 $M_1$ および $M_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、金属原子、またはアンモニウム基を表し、 $X^-$ はカウンターアニオンを表す。)

これらのなかでも特定官能基としては、アンモニウム基、ピリジニウム基等のオニウム塩基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホウ酸基、アセチルアセトン基などの-ジケトン基などが好適である。

## 【0025】

50

式(A2)において、Lは-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

組み合わせからなるLの具体例としては、前記(A1)におけるLの具体例に加えて以下のものを挙げることができる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

L16: -CO-NH-

L17: -CO-O-

L18: -二価の芳香族基-

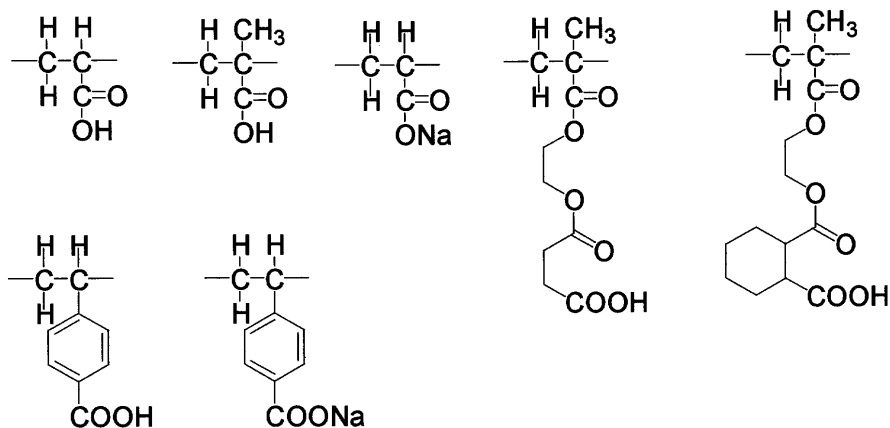
【0026】

(a2)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すがこれらに限定されない。

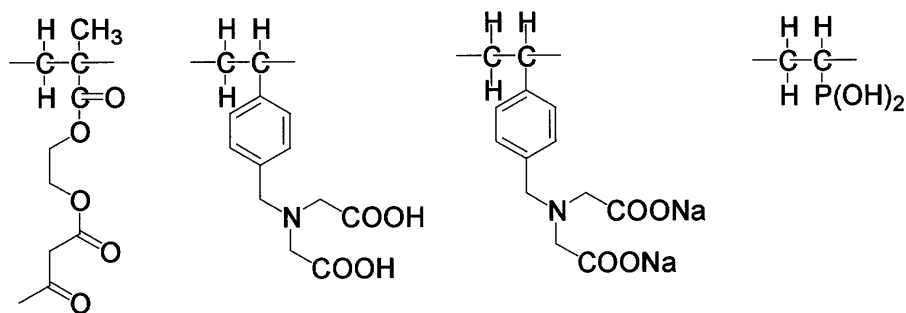
10

【0027】

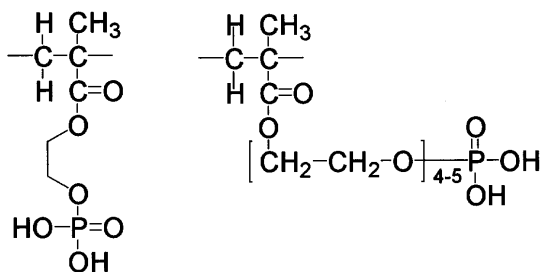
【化5】



20



30



40

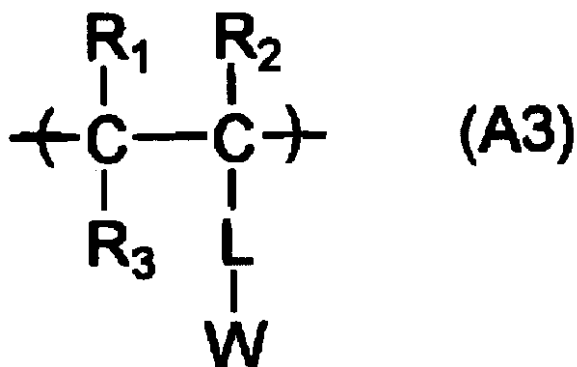
【0028】

また、(a4)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式(A3)で表される。

【0029】



【化6】



10

【0030】

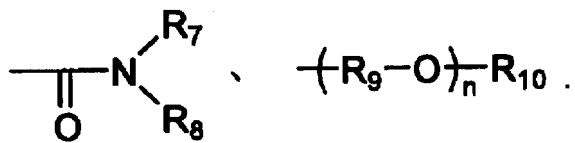
式中、 $R_1 \sim R_3$ およびLは前記式(A1)で表されるものと同義である。Wは下記基を表す。

【0031】

【化7】



20



【0032】

ただし、 $M_1$ は前記式(A2)の説明で表されるものと同義である。

$R_7$ および $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基を表す。

30

$R_9$ は炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。

$R_{10}$ は水素原子または炭素数1~12のアルキル基を表す。

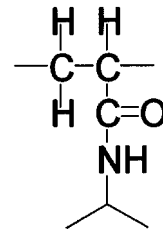
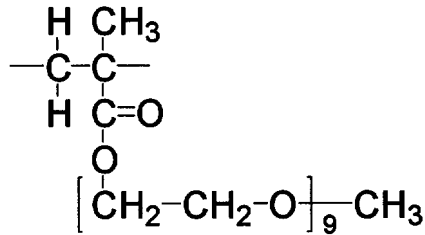
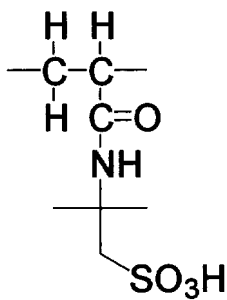
nは1~100の整数を表す。

【0033】

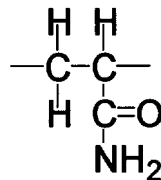
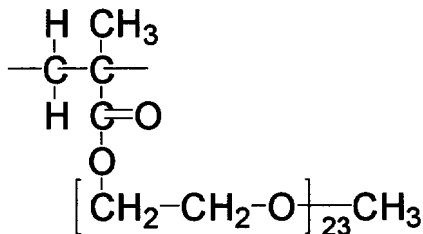
(a4)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すがこれらに限定されない。

【0034】

## 【化 8】



10



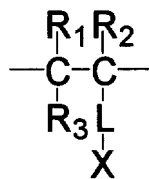
20

## 【0035】

本発明に用いられる熱又は光の作用によって変色する高分子化合物に使用される、(a3) 高分子化合物に熱又は光変色機能を付与する繰り返し単位とは、好ましくは、以下の一般式で表される繰り返し単位である。

## 【0036】

## 【化 9】



30

## 【0037】

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  および  $\text{L}$  は前記式 (A1) で表されるものと同義である。 $\text{X}$  は熱又は光の作用、或いは熱又は光によって他の分子から生成する化合物と相互作用することによって可視領域の光に対する吸収特性が変化する官能基である。かかる官能基としては、色素或いは色素前駆体から誘導される官能基が好ましい。色素或いは色素前駆体の具体例を以下に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

40

## 【0038】

ロイコクリスタルバイオレット、ロイコオパールブルー、ロイコベルベリンブルー I、ロイコマラカイトグリーン、ロイコロザニリン等のロイコトリアリールメタン化合物、3,6-ビス(ジメチルアミノ)-9-(p-ジメチルアミノフェニル)キサントレン等のロイコキサントレン化合物、3,6-ビス(ジメチルアミノ)-9-(p-ジメチルアミノフェニル)チオキサントレン等のロイコチオキサントレン化合物；

クリスタルバイオレットラクトン、フェノールフタレイン、o-クレゾールフタレイン等のトリアリールメタンラクトン(フタリド)化合物、プロモフェノールブルー、プロモ

50

クレゾールパープル、クロロフェノールレッド、プロモクレゾールグリーン、プロモチモールブルー、フェノールレッド、クレゾールレッド、キシレノールブルー、チモールブルー等のトリアリールメタンサルトン化合物、アルカリブルー 6 B、ペンタメトキシレッド、マラカイトグリーンカルピノール塩酸塩等のトリアリールカルピノール化合物、オーラミンベース等のビスアリールメタン化合物、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、エチルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、ブリリアントグリーン等のトリアリールメタン化合物、フルオレセイン、エオシン B、ローズベンガルラクトン、ローダミン B ベース、ピロガロールレッド、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン等のフルオラン化合物、メチレンバイオレット、メチレンブルー、トルイジンブルー O 等のチアジン化合物、1, 3, 3 - トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 8 ' - メトキシベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 6 ' - ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノナフトスピロオキサジン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 8 ' - ピペリジノナフトスピロオキサジン等のスピロ化合物、メチルイエロー、メチルオレンジ、コンゴレッド、メチルレッド、アリザリンイエロー等のアゾ化合物、ニュートラルレッド、インドシアニン B、アニリンブラック等のアジン化合物、ナイルブルー等のオキサジン化合物；

10

ステインズ - オール ( S T A I N S - A L L )、スルホプロピルスルフォプロピル - ナフトチアゾイリデンメチルブチニルナフトチアゾール、3, 3' - ジエチルオキサカルボシアニンアイオダイド、2 - { 4 - (ジメチルアミノ) スチリル } - 1 - メチルキナリニウムアイオダイド、キナリジンレッド、チアゾールオレンジ、ニューインドシアニングリーン、3, 3' - ジエチルチオカルボシアニンアイオダイド等のシアニン色素；  
その他、エチリデンコハク酸誘導体 (フルギド系化合物)、ジアリールエテン化合物、オキソノール系化合物等が挙げられる。

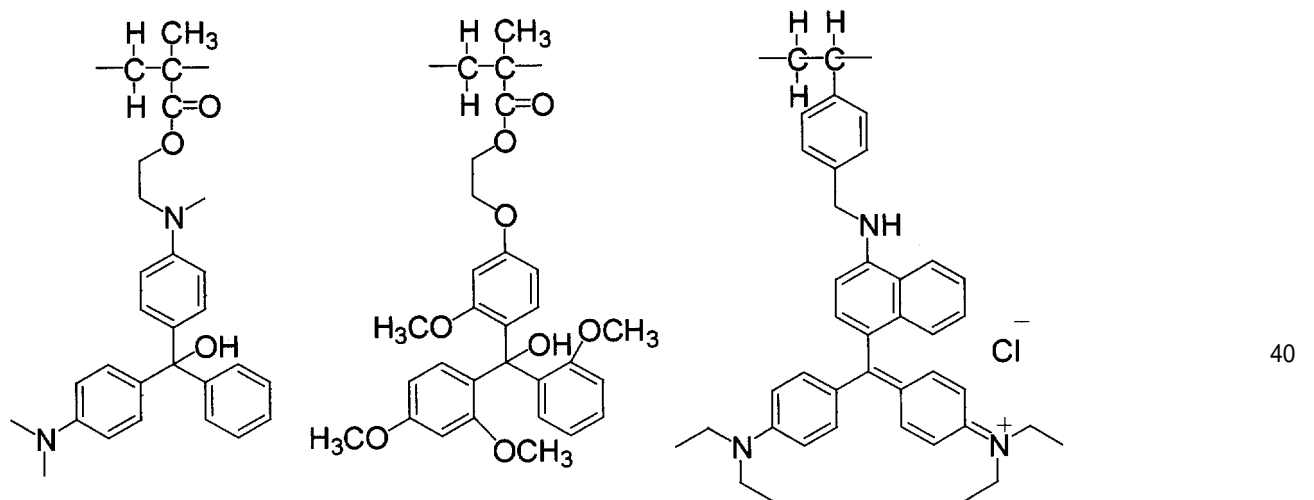
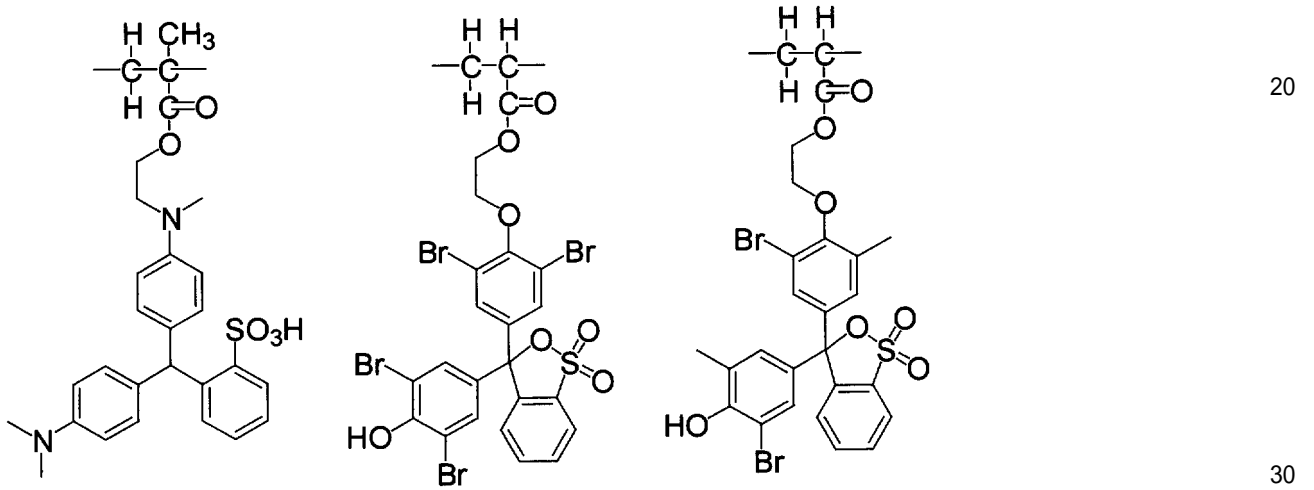
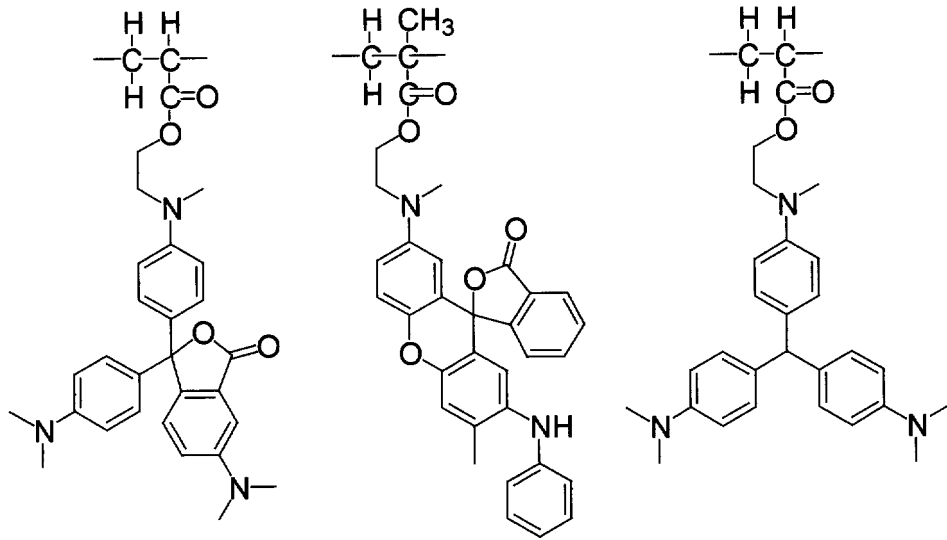
20

【 0 0 3 9 】

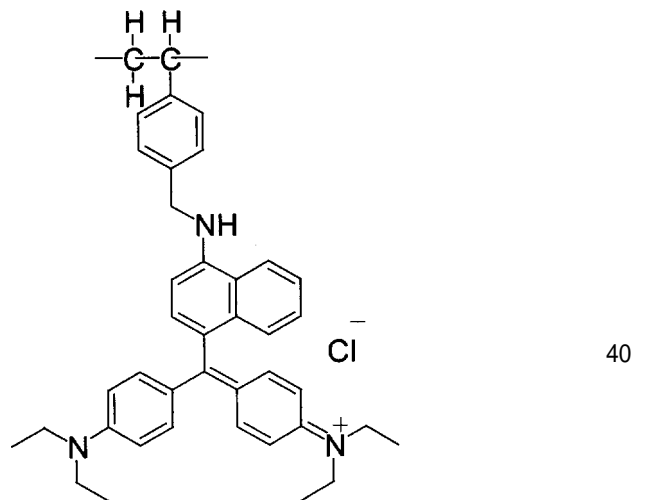
繰り返し単位である ( a 3 ) の具体例を以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

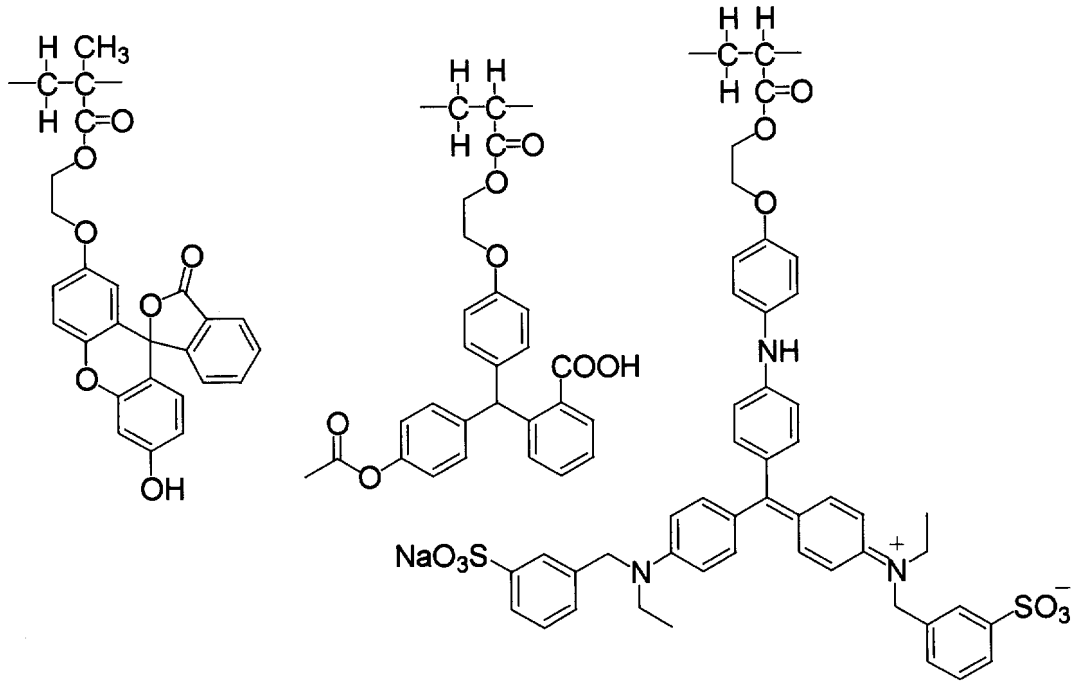
【化 1 0】



【 0 0 4 1】

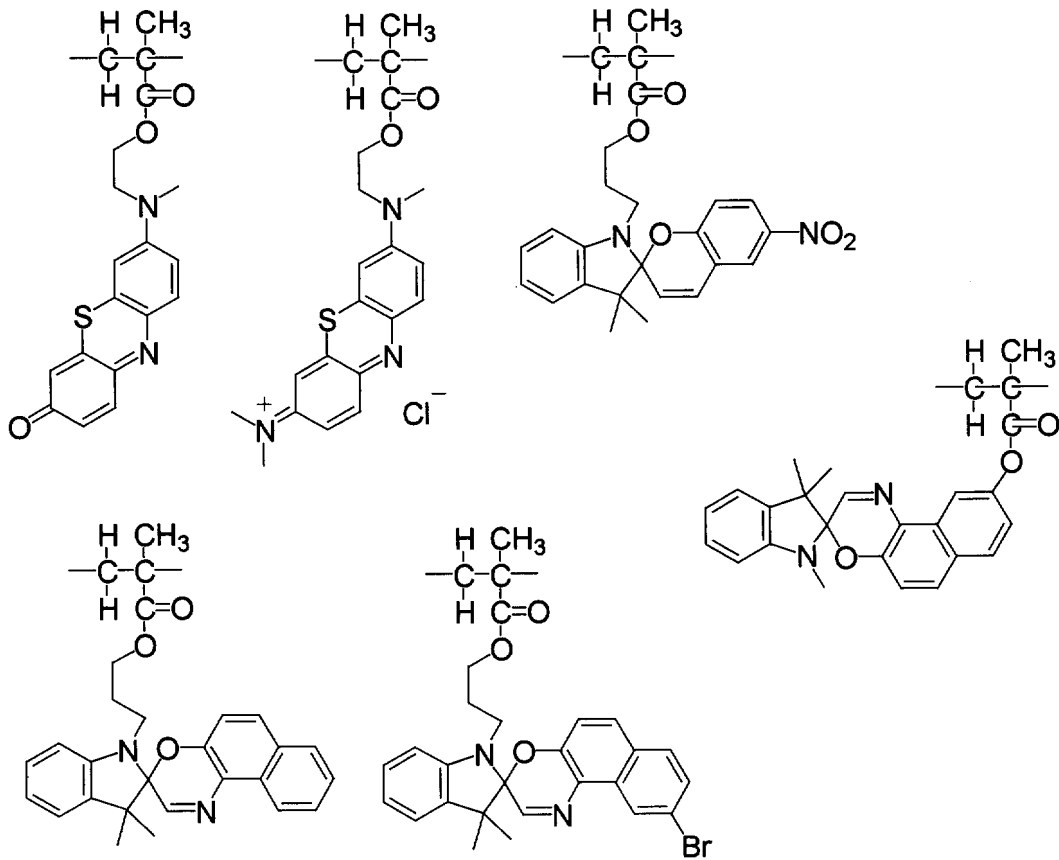


【化 1 1】



10

20

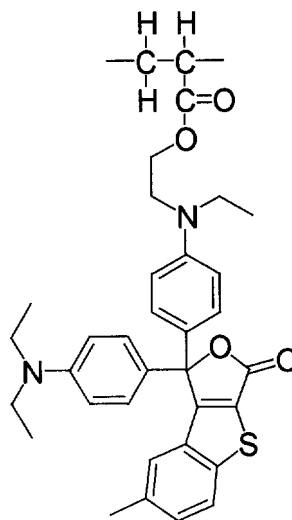
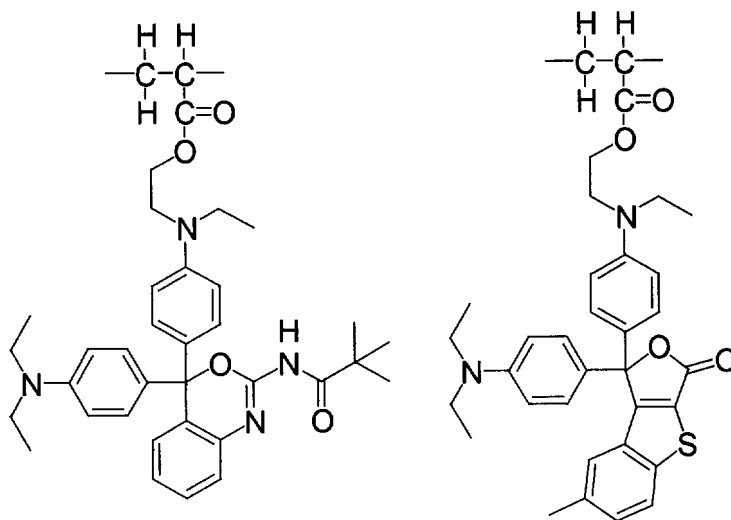
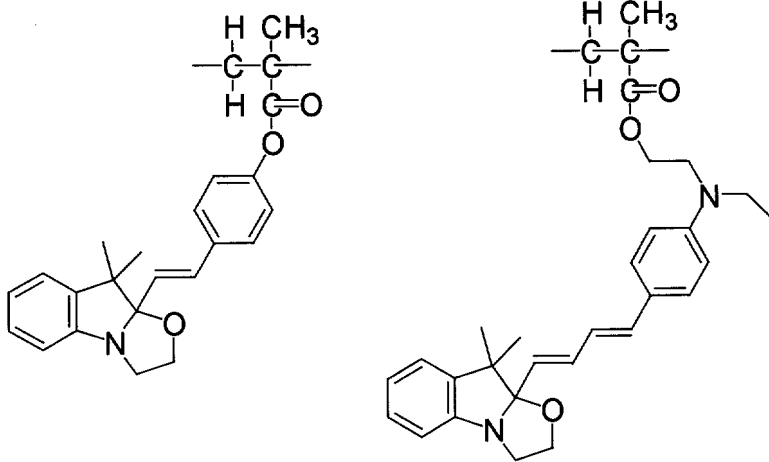
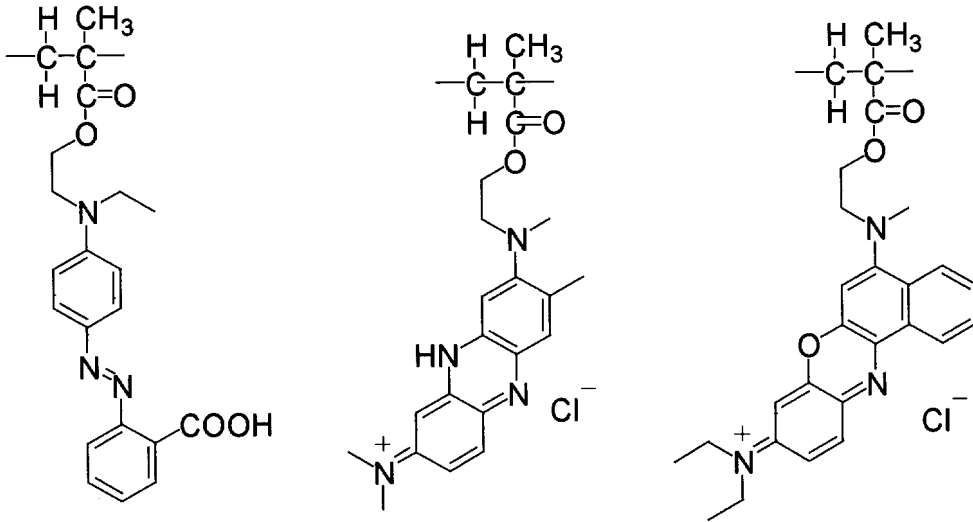


30

40

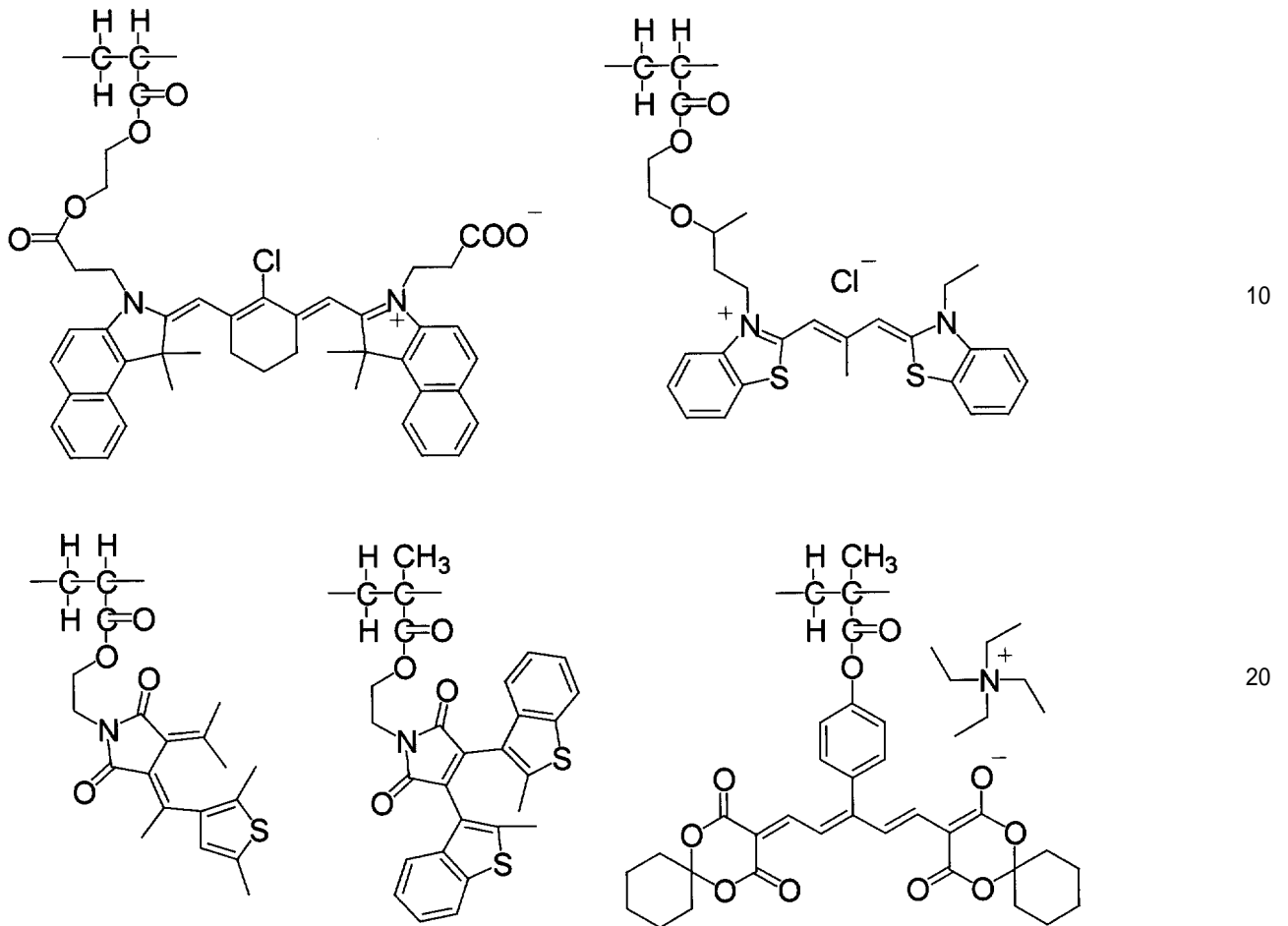
【 0 0 4 2 】

【化 1 2】



【 0 0 4 3 】

## 【化 1 3】



## 【0044】

本発明に用いられる繰り返し単位 (a1)、(a2)、(a3)、(a4) からなる高分子化合物は、一般式  $-(a1)_l-(a2)_m-(a3)_n-(a4)_o-$  で表すことができる。該一般式において、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  および  $o$  は、該高分子化合物における各繰り返し単位のモル分率 (%) を表す。ここで、 $l+m+n+o=100$  とした場合、 $l$  は 0~80 が好ましく、10~50 がより好ましい。 $m$  は 5~80 が好ましく、10~50 がより好ましい。 $n$  は 5~80 が好ましく、10~50 がより好ましい。さらに、 $o$  は 0~80 が好ましく、10~50 がより好ましい。

30

## 【0045】

上記高分子化合物の分子量としては、質量平均分子量で 500~100,000 の範囲が好ましく、700~50,000 の範囲がより好ましい。

上記高分子化合物の変色下層における含有率は、全固形分の 50 質量%~100 質量% が好ましく、60 質量%~95 質量% がより好ましい。

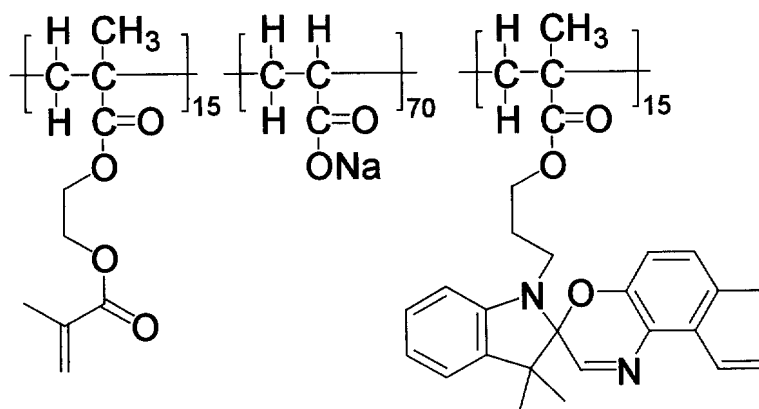
40

## 【0046】

以下に、本発明に使用される変色する高分子化合物の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0047】

【化 1 4】

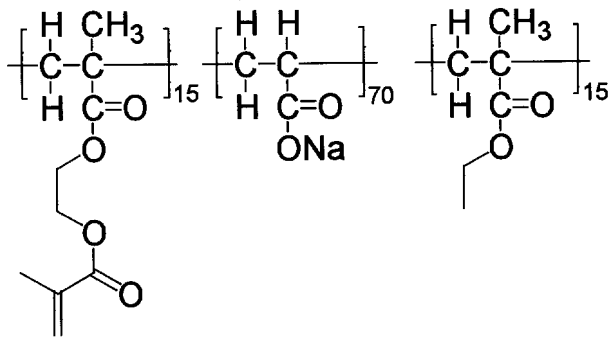


高分子化合物 (1)

【 0 0 4 8 】

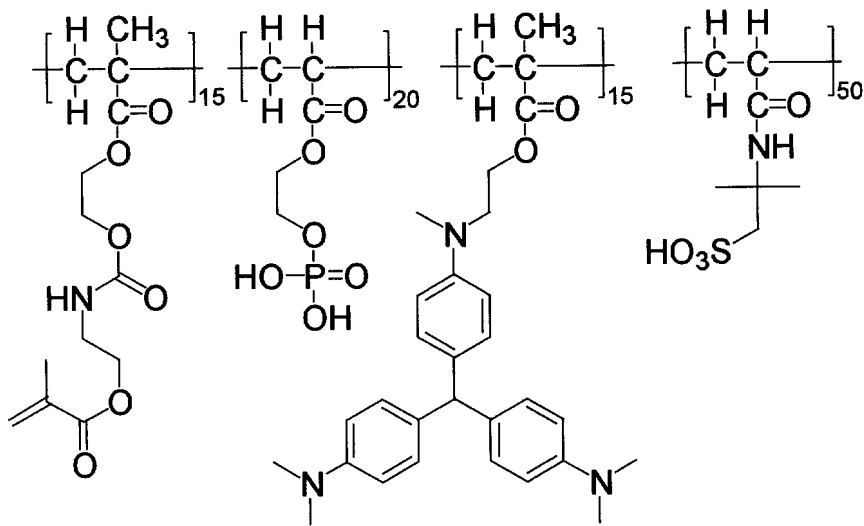


【化 1 5】



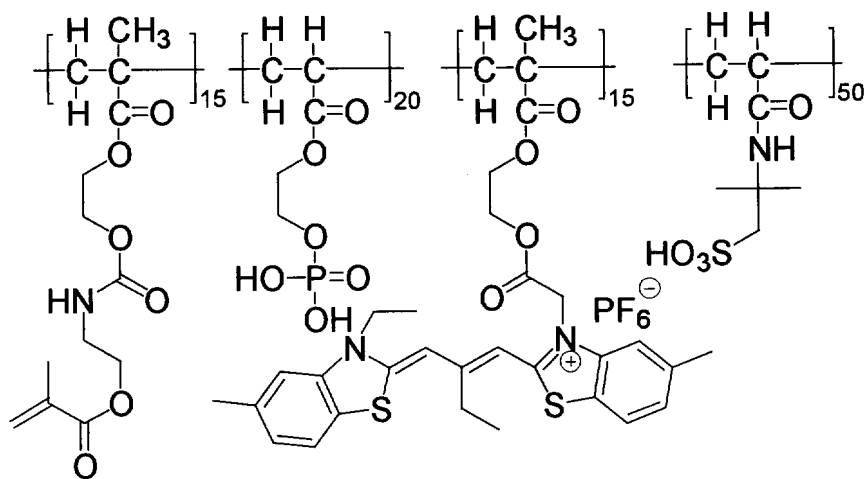
高分子化合物 (2)

10



高分子化合物 (3)

20



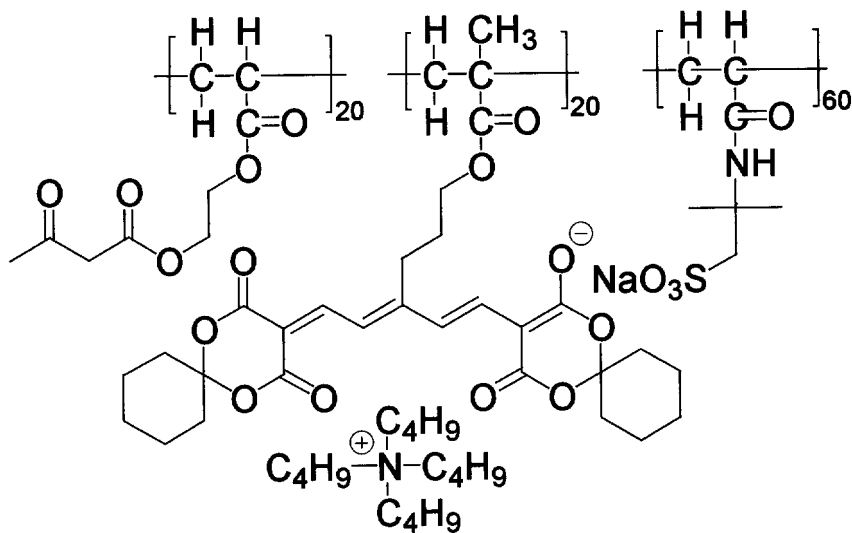
高分子化合物 (4)

30

40

【0049】

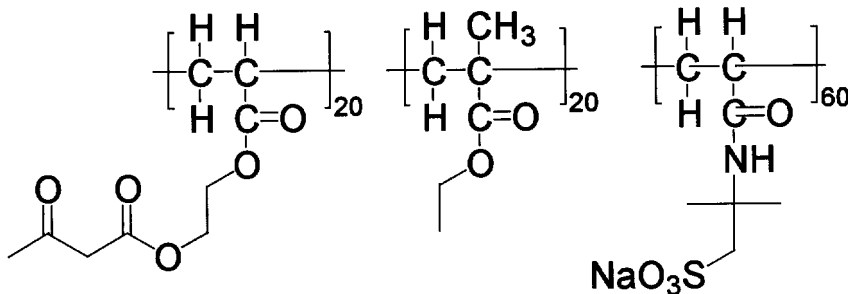
## 【化 1 6】



高分子化合物 (5)

10

20



高分子化合物 (6)

30

## 【0050】

本発明の平版印刷版原版において、上記高分子化合物を含む層は、上記高分子化合物以外に、高分子化合物の変色を補助する物質を添加することもできる。かかる物質としては、(1)ラジカル重合開始剤、(2)酸発生剤と、必要により酸増殖剤、および(3)塩基発生剤と必要により塩基増殖剤等が挙げられる。

## 【0051】

<ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられるラジカル重合開始剤としては、光、熱又はその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明に使用できるラジカル重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤、さらに光酸化剤又は焼き出し剤などと呼ばれている公知のラジカル発生剤などを挙げることができる。中でも、本発明において好適に用いられるラジカル重合開始剤は、熱エネルギーによりラジカルを発生する化合物である。

40

以下、本発明で用いるラジカル重合開始剤についてより具体的に説明するが、かかるラジカル重合開始剤は、単独又は2種以上を併用して用いることができる。

## 【0052】

このようなラジカル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、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアル

50

ビミダゾール化合物、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。

【0053】

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号の各公報、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及びS-トリアジン化合物が好適である。

10

【0054】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( , , -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[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-ナトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

20

30

【0055】

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

40

50

## 【0056】

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

## 【0057】

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ノール、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、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-ジメチルヘキサノール、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)ヘキサノール、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ジカーボネート、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。

## 【0058】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

## 【0059】

上記ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号の各明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'

10

20

30

40

50

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

【0060】

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

10

【0061】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

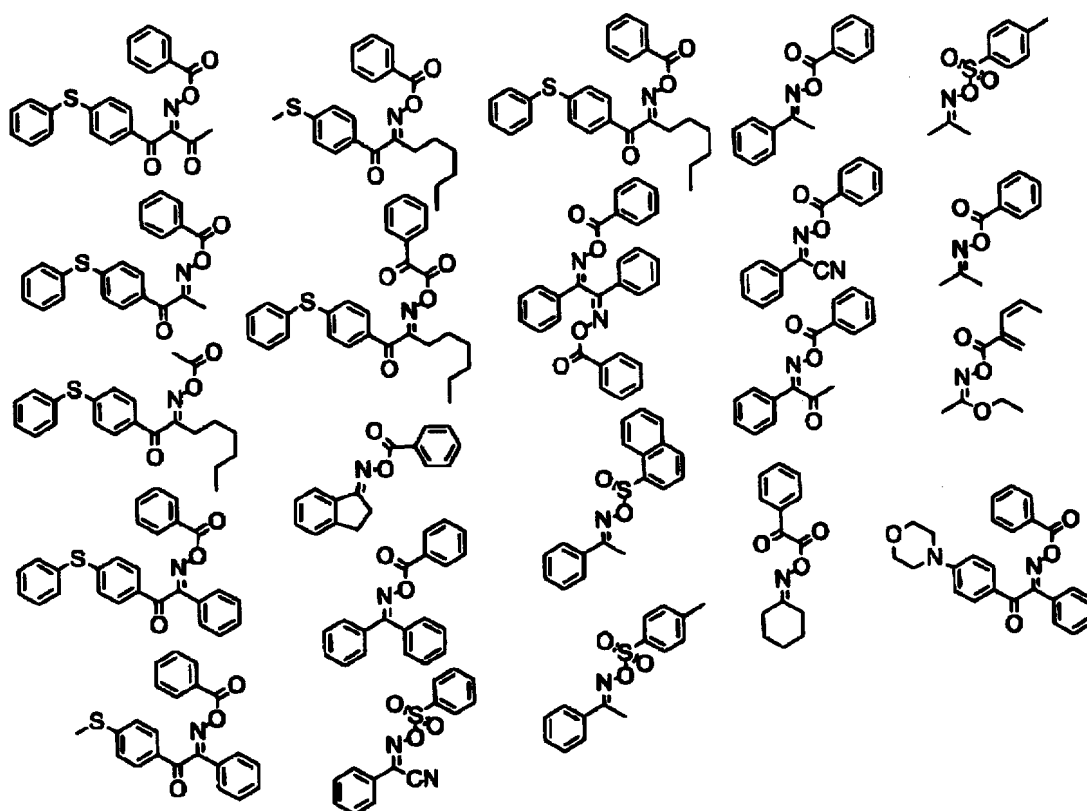
20

【0062】

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

【0063】

## 【化 17】



10

20

## 【0064】

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

30

40

## 【0065】

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

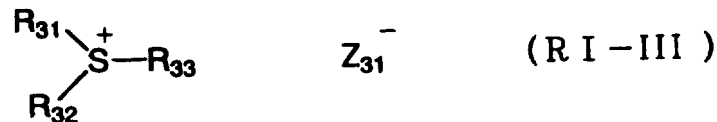
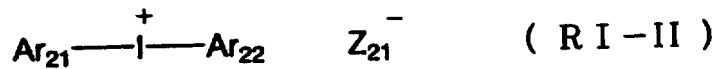
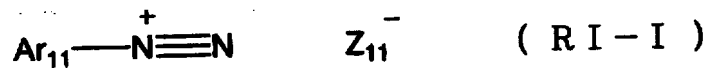
## 【0066】

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(R I - I)~(R I - III)で表されるオニウム塩である。

50

【 0 0 6 7 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 6 8 】

式 ( R I - I ) 中、 $\text{Ar}_{11}$  は置換基を 1 ~ 6 個有していても良い炭素数 20 以下のアリアル基を表し、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 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリアル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリアルアミド基、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 1 ~ 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、スルホン酸イオン及びスルフィン酸イオンが好ましい。

20

30

【 0 0 6 9 】

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

40

【 0 0 7 0 】

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

50

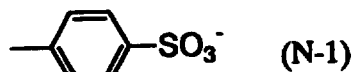
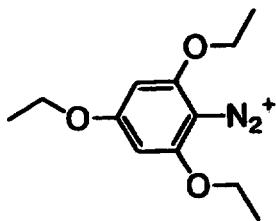
のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。Z<sub>31</sub><sup>-</sup> は 1 価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオ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

10

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

【0071】

【化19】

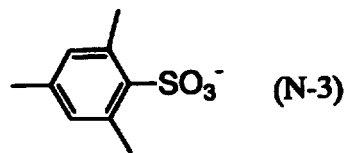
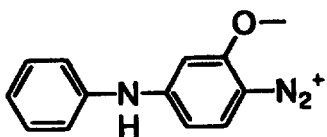


(N-1)

20



(N-2)

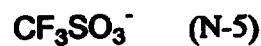
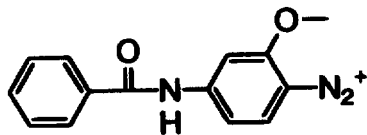


(N-3)



(N-4)

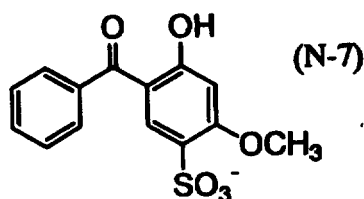
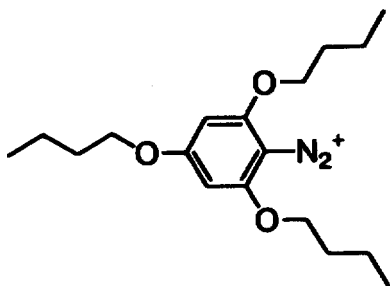
30



(N-5)



(N-6)



(N-7)



(N-8)

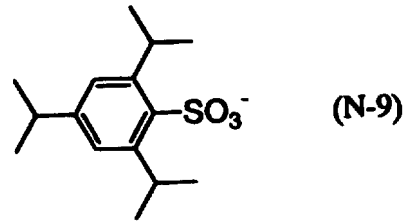
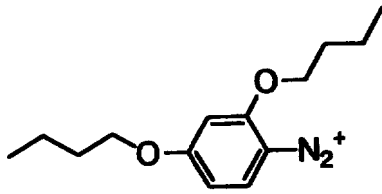
40

50

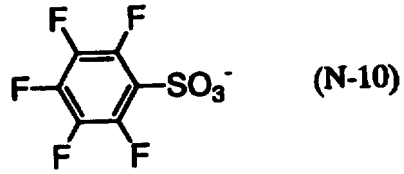


【 0 0 7 2 】

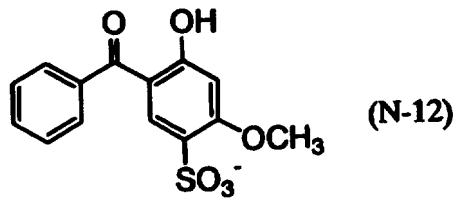
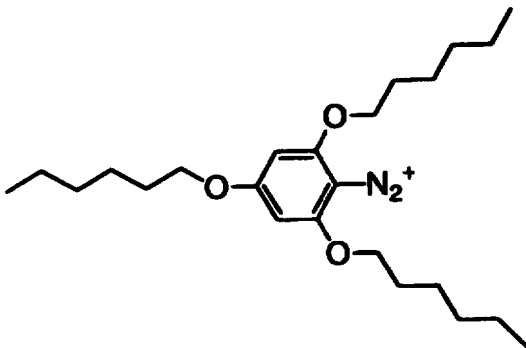
【 化 2 0 】



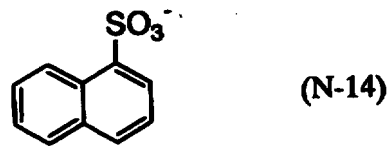
10



20

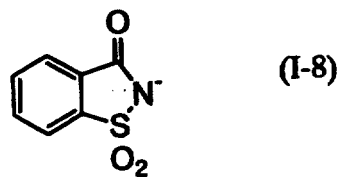
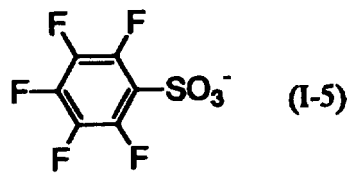
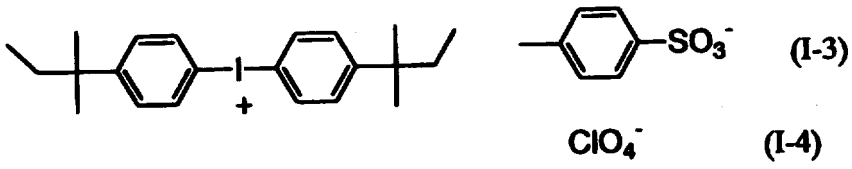
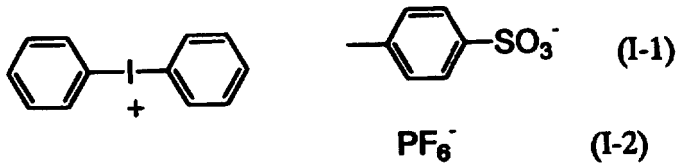


30



【 0 0 7 3 】

【化 2 1】



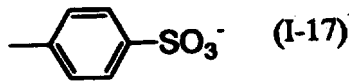
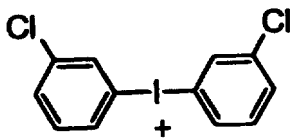
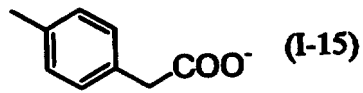
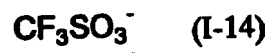
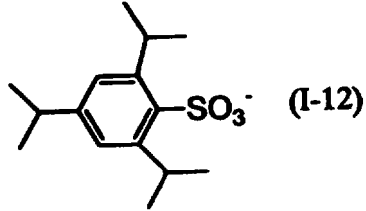
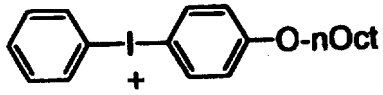
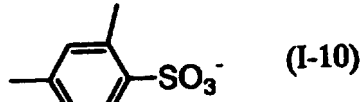
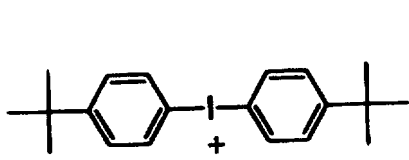
10

20

30

【 0 0 7 4 】

【化 2 2】



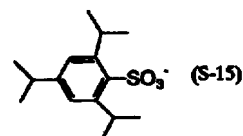
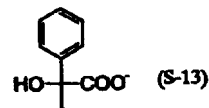
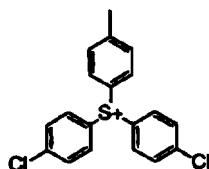
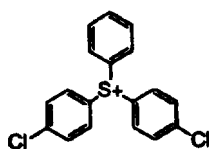
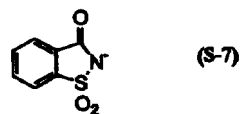
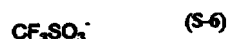
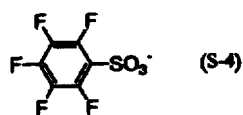
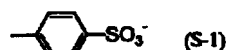
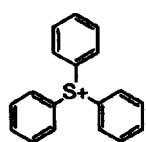
10

20

30

【 0 0 7 5 】

## 【化 2 3】



10

20

## 【0076】

これらのラジカル重合開始剤は、前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物に対し、0.1～100質量%、好ましくは1～90質量%、特に好ましくは5～80質量%の割合で添加することができる。この範囲内で耐刷性が更に向上する。これらのラジカル重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

## 【0077】

## &lt; 酸発生剤 &gt;

本発明において用いられる酸発生剤は、光または熱により酸を発生する化合物であり、たとえば特開平10-282644号公報の〔0039〕～〔0063〕に記載されている化合物などを挙げることができる。

## 【0078】

具体的には、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書、特開平3-140,140号公報等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号明細書、米国特許第339,049号明細書、同第410,201号明細書、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer*

40

50

r Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第 3 7 0 , 6 9 3 号明細書、米国特許 3 , 9 0 2 , 1 1 4 号明細書、欧州特許第 2 3 3 , 5 6 7 号明細書、同 2 9 7 , 4 4 3 号明細書、同 2 9 7 , 4 4 2 号明細書、米国特許第 4 , 9 3 3 , 3 7 7 号明細書、同 4 1 0 , 2 0 1 号明細書、同 3 3 9 , 0 4 9 号明細書、同 4 , 7 6 0 , 0 1 3 号明細書、同 4 , 7 3 4 , 4 4 4 号明細書、同 2 , 8 3 3 , 8 2 7 号明細書、獨国特許第 2 , 9 0 4 , 6 2 6 号明細書、同 3 , 6 0 4 , 5 8 0 号明細書、同 3 , 6 0 4 , 5 8 1 号明細書等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977) 、 J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第 3 , 9 0 5 , 8 1 5 号明細書、特公昭 4 6 - 4 6 0 5 号公報、特開昭 4 8 - 3 6 2 8 1 号公報、特開昭 5 5 - 3 2 0 7 0 号公報、特開昭 6 0 - 2 3 9 7 3 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 5 号公報、特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 7 号公報、特開昭 6 2 - 5 8 2 4 1 号公報、特開昭 6 2 - 2 1 2 4 0 1 号公報、特開昭 6 3 - 7 0 2 4 3 号公報、特開昭 6 3 - 2 9 8 3 3 9 号公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980) 、 D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19 (12), 377 (1986) 、 特開平 2 - 1 6 1 4 4 5 号公報等に記載の有機金属 / 有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、 E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、 Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、 B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973)、 D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571 (1965)、 P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、 M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975)、 J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、 S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11 (4), 191 (1985)、 H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、 P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1972)、 S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799 (1985)、 E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130 (6)、 F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、欧州特許第 0 2 9 0 , 7 5 0 号明細書、同 0 4 6 , 0 8 3 号明細書、同 1 5 6 , 5 3 5 号明細書、同 2 7 1 , 8 5 1 号明細書、同 0 , 3 8 8 , 3 4 3 号明細書、米国特許第 3 , 9 0 1 , 7 1 0 号明細書、同 4 , 1 8 1 , 5 3 1 号明細書、特開昭 6 0 - 1 9 8 5 3 8 号公報、特開昭 5 3 - 1 3 3 0 2 2 号公報等に記載の *o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、 M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35 (8)、 G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4)、 W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55 (697), 45 (1983)、 Akzo、 H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37 (3)、欧州特許第 0 1 9 9 , 6 7 2 号明細書、同 8 4 5 1 5 号明細書、同 1 9 9 , 6 7 2 号明細書、同 0 4 4 , 1 1 5 号明細書、同 0 1 0 1 , 1 2 2 号明細書、米国特許第 4 , 6 1 8 , 5 6 4 号明細書、同 4 , 3 7 1 , 6 0 5 号明細書、同 4 , 4 3 1 , 7 7 4 号明細書、特開昭 6 4 - 1 8 1 4 3 号公報、特開平 2 - 2 4 5 7 5 6 号公報、特開平 4 - 3 6 5 0 4 8 号公報等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号公報等に記載のジスルホン化合物、特開昭 5 0 - 3 6 2 0 9 号公報 ( 米国特許第 3 9 6 9 1 1 8 号明細書 ) 記載の *o*-ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸ハライド、特開昭 5 5 - 6 2 4 4 4 号公報 ( 英国特許第 2 0 3 8 8 0 1 号明細書 ) 記載あるいは特公平 1 - 1 1 9 3 5 号公報記載の *o*-ナフトキノンジアジド化合物を挙げることができる。

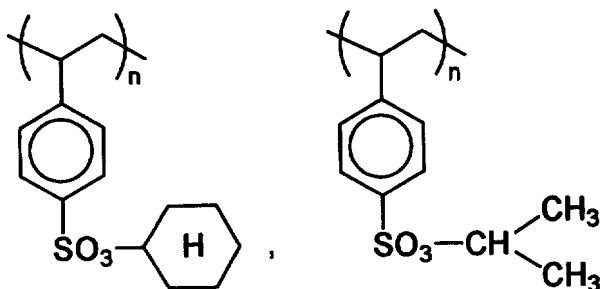
#### 【 0 0 7 9 】

その他の酸発生剤としては、シクロヘキシルシトレート、*p*-アセトアミノベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル、*p*-プロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル等のスルホン酸アルキルエステル、下記構造式で表されるアルキルスルホン酸エステル

等を用いることができる。

【0080】

【化24】



10

【0081】

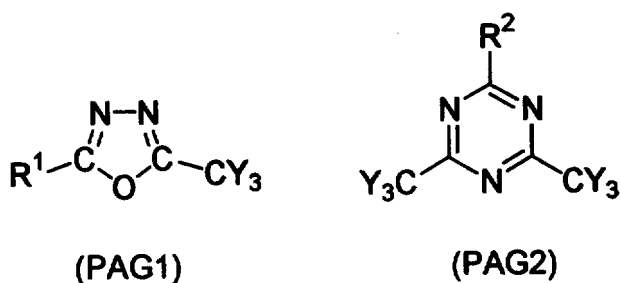
上記光、熱または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に例示する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0082】

20

【化25】



(PAG1)

(PAG2)

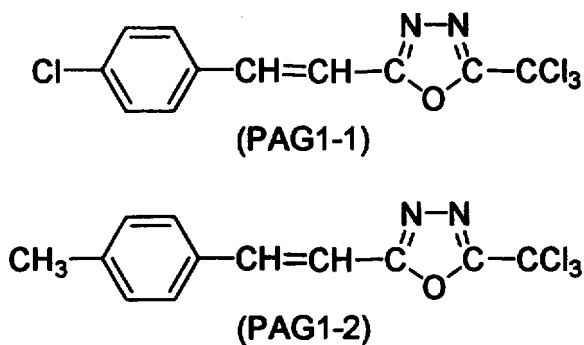
30

【0083】

式中、 $R^1$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^2$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-CY_3$  を示す。Y は塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0084】

【化26】



(PAG1-1)

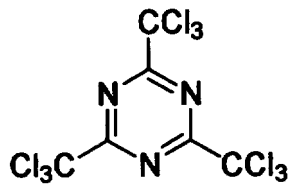
(PAG1-2)

40

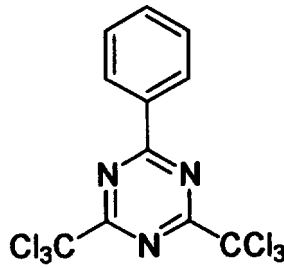
50

【 0 0 8 5 】

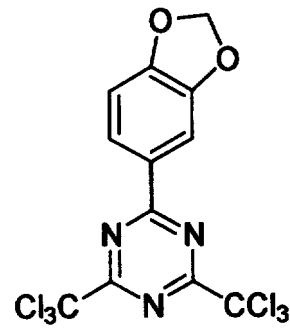
【 化 2 7 】



(PAG2-1)

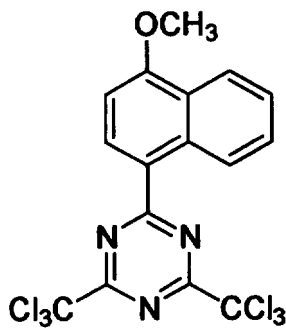


(PAG2-2)

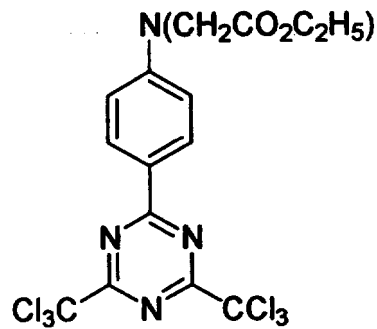


(PAG2-3)

10



(PAG2-4)



(PAG2-5)

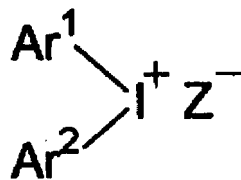
20

【 0 0 8 6 】

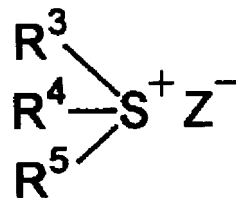
(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩、もしくはジアソニウム塩。

【 0 0 8 7 】

【 化 2 8 】



(PAG3)



(PAG4)

30

40

【 0 0 8 8 】

ここで式  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基およびそれらの

50

置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリアル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

また  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  のうちの 2 つおよび  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0090】

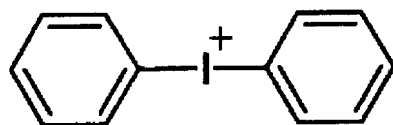
$Z^-$  は対アニオンを示し、例えば  $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の結合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0091】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

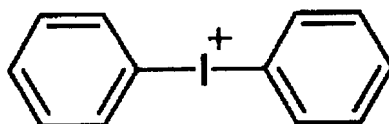
【化29】



(PAG3-1)



20



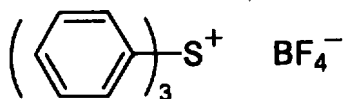
(PAG3-2)



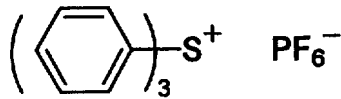
30

【0093】

【化30】



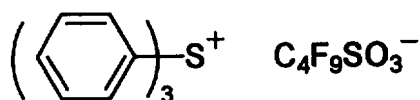
(PAG4-1)



(PAG4-2)



40



(PAG4-3)



【0094】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Or 50



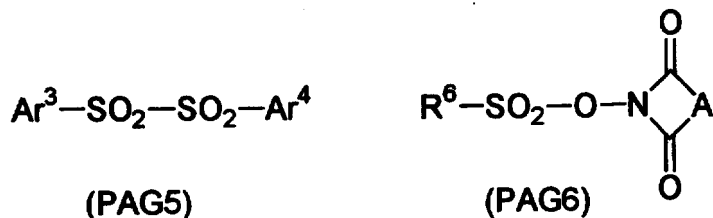
g. Chem., 35, 2532, (1970)、B. Goethas et al, Bull. Soc.Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第 2, 8 0 7, 6 4 8 号および同 4, 2 4 7, 4 7 3 号明細書、特開昭 5 3 - 1 0 1 3 3 1 号公報等に記載の方法により合成することができる。

【 0 0 9 5 】

( 3 ) 下記一般式 ( P A G 5 ) で表されるジスルホン誘導体または一般式 ( P A G 6 ) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 0 9 6 】

【 化 3 1 】



10

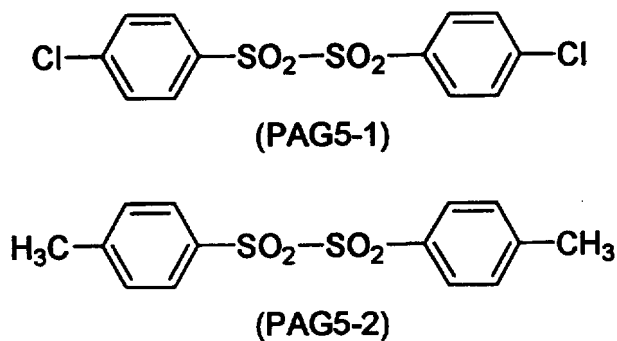
【 0 0 9 7 】

式中  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^6$  は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 9 8 】

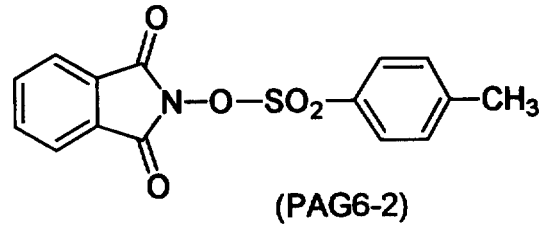
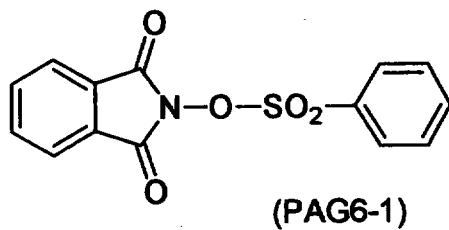
【 化 3 2 】



30

【 0 0 9 9 】

## 【化 3 3】



10

## 【0100】

上記酸発生剤の使用量は、前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物に対し通常0.1～100質量%、好ましくは1～90質量%、特に好ましくは5～80質量%の割合で添加することができる。上記範囲内において、感度および画像強度が良好となる。

## 【0101】

## &lt; 酸増殖剤 &gt;

本発明において用いる酸増殖剤は、酸触媒反応によって更に酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、1回の反応で1つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、 $pK_a$ として3以下であるのが好ましく、特に2以下であるのが好ましい。

20

酸増殖剤の具体例としては、特開平10-1508号公報〔0203〕～〔0223〕、特開平10-282642号公報〔0016〕～〔0055〕及び特表平9-512498号公報第39頁12行目～第47頁2行目に記載の化合物を挙げることができる。

酸増殖剤の添加量は、前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物に対し好ましくは0.1～100質量%、より好ましくは1～90質量%、特に好ましくは5～80質量%の割合で添加することができる。

30

## 【0102】

## &lt; 塩基発生剤 &gt;

本発明に用いられる上記塩基発生剤としては、特開平2-166450号公報の第6頁上段左2行目～同頁上段右15行目に記載されているような化合物、具体的には、加熱により脱炭酸する有機酸と塩基との塩、分子内求核置換反応、ロッセン転移、ベックマン転移などの反応によってアミン類を放出する化合物など、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。

具体的には、塩基の酸塩が挙げられ、該塩基としては、例えば、グアニジン、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ピペリジン、モルホリン、*p*-トルイジン、2-ピコリンなどが挙げられ、酸としては、例えば、酢酸、トリクロロ酢酸、フェニルスルホニル酢酸、4-メチルスルフォニルフェニルスルホニル酢酸、4-アセチルアミノメチルプロピオン酸、蔞酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、炭酸、重炭酸などが挙げられる。

40

これらの塩基発生剤は、固体状のまま分散して粒子状物として層中に導入しても良く、また後述するマイクロカプセルの中に内包された状態で導入しても良い。

また、塩基発生剤の添加量は、前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物に対し0.1～100質量%とするのが露光部の視認性の点で好ましく、1～90質量%とするのが更に好ましい。

## 【0103】

## &lt; 塩基増殖剤 &gt;

50

本発明において用いられる上記塩基増殖剤は、塩基の作用により分解して塩基を発生し、また、この際に発生する塩基と同一の塩基を作用させると、分解して塩基を発生する特性を有するものである。従って、上記塩基増殖剤は、その一定量に対してそれより少ない当量の塩基を作用させるだけで、自己増殖的に分解し、最終的にその全量が分解し、その塩基増殖剤量に対応する多量の塩基を発生させることができる。このような塩基増殖剤としては、特開2000-330270号公報の(0010)~(0032)に記載されている化合物などを挙げるができる。

【0104】

上記塩基増殖剤の添加量は、上記塩基発生剤100質量部に対して、100~100000質量部とするのが、露光部の視認性の点で好ましく、200~5000質量部とするのが更に好ましい。

10

【0105】

これらの添加剤は、前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含む層に添加されることが好ましいが、感光-感熱層等の隣接する層に添加されていても良い。

【0106】

これら化合物以外で前記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含む層に添加されうる化合物としては、赤外線吸収剤、増感色素、界面活性剤、重合禁止剤等が挙げられる。

【0107】

<赤外線吸収剤>

本発明において赤外線吸収剤は、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。該赤外線吸収剤は、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。

20

【0108】

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、ナフトキノ染料、アントラキノ染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

30

【0109】

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ができる。

【0110】

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ペンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号明細書)記載のトリメチンチオピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(

40

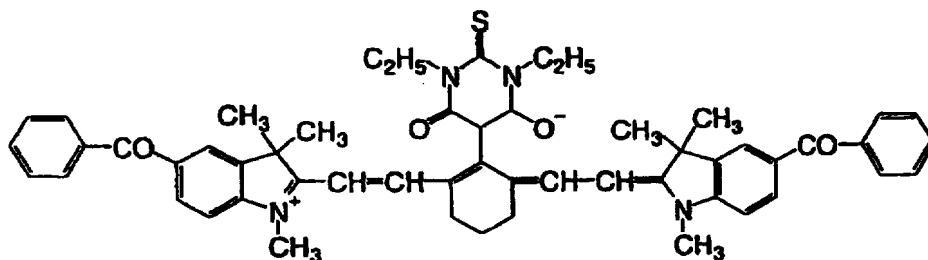
50

11) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

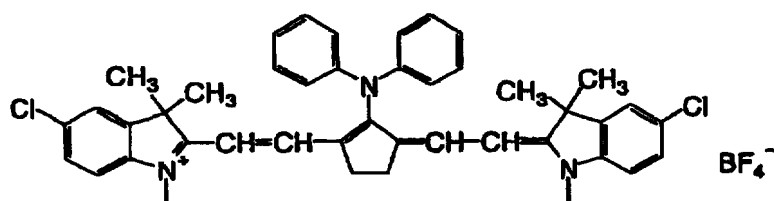
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開 2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0111】

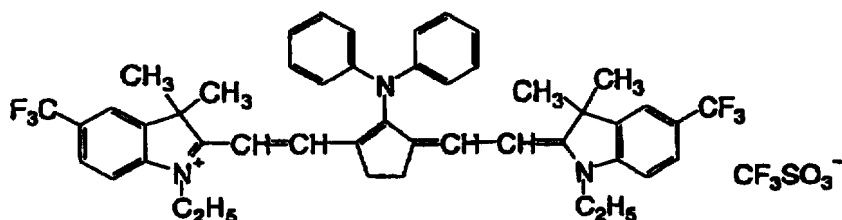
【化34】



10



20



30

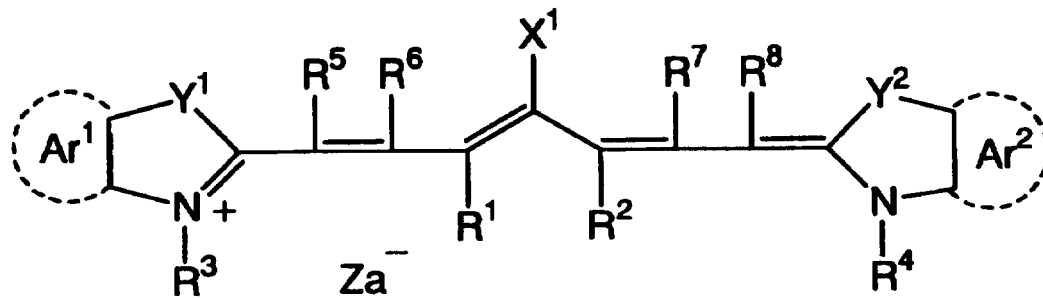
【0112】

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。

【0113】

【化 3 5】

## 一般式( I )



10

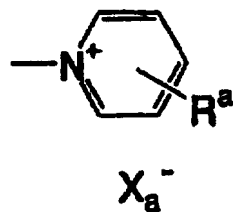
【0 1 1 4】

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。

【0 1 1 5】

20

【化 3 6】



【0 1 1 6】

30

$X^2$ 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、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。

【0 1 1 7】

$R^1$ 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。記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ 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、更に、 $R^1$ 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。

40

【0 1 1 8】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 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ン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ 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

50

化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z a<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 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、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、及びアリアルスルホン酸イオンである。

#### 【0119】

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]から[0019]に記載されたものを挙げるができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開2002-278057号公報に記載の特定インドレンシアニン色素が挙げられる。

#### 【0120】

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。

#### 【0121】

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

#### 【0122】

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。

#### 【0123】

顔料の粒径は0.01~10µmの範囲にあることが好ましく、0.05~1µmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1~1µmの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の感光-感熱層塗布液中での良好な安定性と感光-感熱層の良好な均一性が得られる。

#### 【0124】

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利用できる。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。

#### 【0125】

これらの赤外線吸収剤は、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層に添加してもよいし、感光-感熱層等の他の層に添加してもよい。また、マイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

添加量としては、ネガ型の平版印刷版原版を作成した際に、平版印刷版原版の感光-感

熱層を有する面の露光に使用するレーザーの発振波長における吸光度が、反射測定法で 0.3 ~ 1.5 の範囲にあるように添加することが好ましく、0.4 ~ 1.1 の範囲にあるように添加することがより好ましい。この範囲となるように添加されることで、感光 - 感熱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と共に、良好な検版性が達成できる。平版印刷版原版の感光 - 感熱層を有する面の吸光度は、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層に添加する赤外線吸収剤の量と該層の厚み、及び感光 - 感熱層に添加する赤外線吸収剤の量と該層の厚み（後述）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感光 - 感熱層を形成し、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。

10

## 【0126】

## &lt;増感色素&gt;

本発明において用いられる増感色素としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9 - フルオレノン、2 - クロロ - 9 - フルオレノン、2 - メチル - 9 - フルオレノン、9 - アントロン、2 - ブロモ - 9 - アントロン、2 - エチル - 9 - アントロン、9, 10 - アントラキノン、2 - エチル - 9, 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9, 10 - アントラキノン、2, 6 - ジクロロ - 9, 10 - アントラキノン、キサントン、2 - メチルキサントン、2 - メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p - (ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p - (ジメチルアミノ)フェニル p - メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p - (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン（またはミヒラーケトン）、p - (ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げることができる。

20

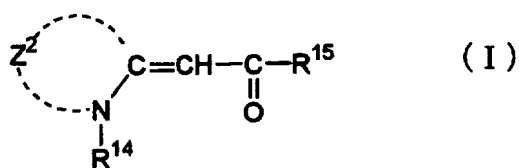
## 【0127】

さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公昭 51 - 48516 号公報に記載されている一般式 (I) で表される化合物が挙げられる。

## 【0128】

## 【化37】

30



## 【0129】

式中、R<sup>14</sup> はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2 - ヒドロキシエチル基、2 - メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2 - カルボキシエチル基など）を表す。R<sup>15</sup> はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p - ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など）を表す。

40

## 【0130】

Z<sup>2</sup> は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類（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など）、ナフトチアゾール類（ - ナフトチアゾール、 - ナフトチアゾールなど）、ベンゾセレナゾール類（ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、6 - メトキシベンゾセレナゾールなど）、ナフトセレナゾール類（ - ナフトセレナゾール、 - ナフトセレナゾールなど）、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオ

50

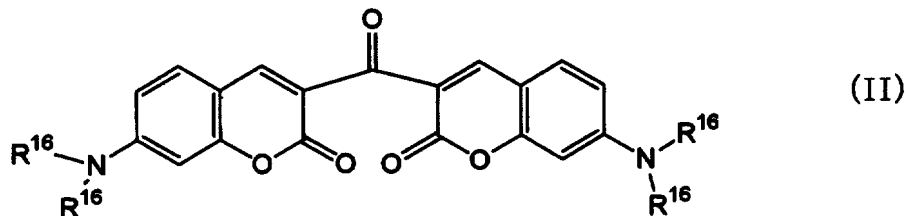
キサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類( - ナフトオキサゾール、 - ナフトオキサゾールなど)を表す。

【0131】

一般式(I)で表される化合物の具体例としては、これら $Z^2$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。したがって、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公平5 - 47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(II)で示されるケトクマリン系化合物も挙げるることができる。

【0132】

【化38】



10

【0133】

ここで $R^{16}$ はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。

【0134】

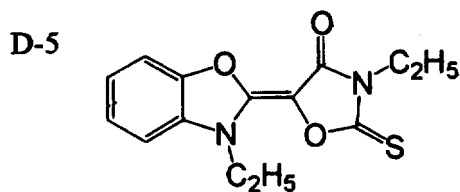
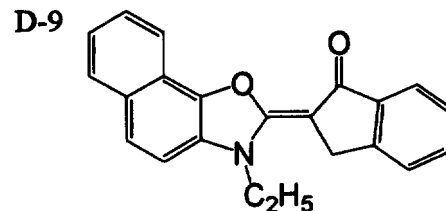
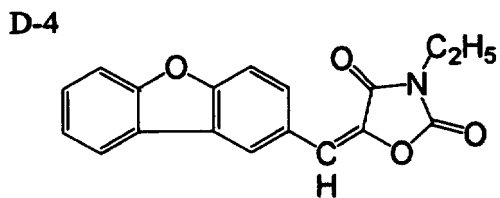
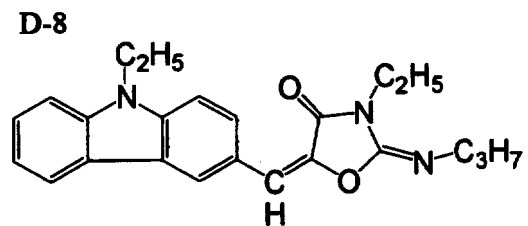
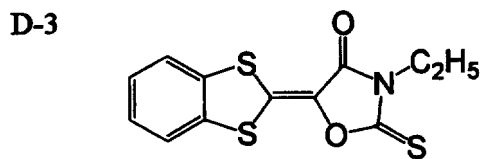
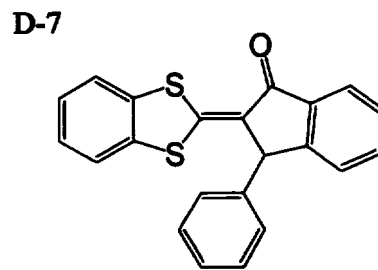
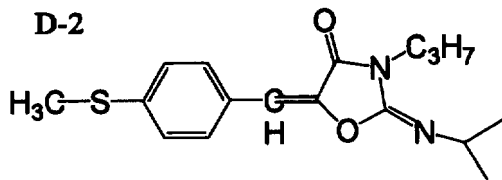
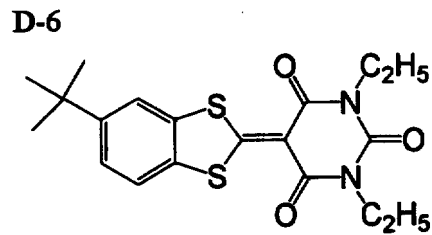
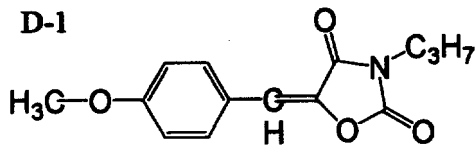
増感色素としてはまた、特開2000 - 147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。具体的には、下記化合物を挙げるることができる。

【0135】

20



## 【化 3 9】



10

20

30

## 【0136】

増感色素の添加量としては、ネガ型の平版印刷版原版を作成した際に、平版印刷版原版の感光・感熱層を有する面の露光に使用するレーザーの発振波長における吸光度が、反射測定法で0.3～1.5の範囲にあるように添加することが好ましく、0.4～1.1の範囲にあるように添加することがより好ましい。この範囲となるように添加されることで、感光・感熱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と共に、良好な検版性が達成できる。

40

## 【0137】

## &lt;界面活性剤&gt;

本発明において、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層には、例えば、印刷開始時の機上現像性を促進させるためや、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いてもよい。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、

50

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。

【0138】

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 10  
 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。

【0139】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分 30  
 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。

【0140】

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

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

【0141】

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。

【0142】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親 50

水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号及び同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

#### 【0143】

界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層の全固形分に対して、0.01~10質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましい。

10

#### 【0144】

<重合禁止剤>

上記熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層には、その製造中又は保存中において例えば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してもよい。

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

20

熱重合防止剤の添加量は、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層の全固形分に対して、約0.01~10質量%であるのが好ましい。

#### 【0145】

本発明における、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層は、例えば、上記各成分を適当な溶剤に溶解、または分散させて塗布液を調製し、既存の方法によって塗布することで形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、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、-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。

30

#### 【0146】

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。上記高分子化合物を含む層は、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。

#### 【0147】

塗布後の乾燥温度は、上記成分が分解しない限りどのような温度で実施しても良いが、室温~200℃が好ましい。また、乾燥時間は、前述の乾燥温度において、使用した溶剤の95%以上が蒸発する時間であればどのような時間で実施しても良いが、5~300秒が好ましい。

40

#### 【0148】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の熱によって変色する高分子化合物を含む層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.001~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.005~1.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。この範囲で、良好な色画像と印刷性能が得られる。

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。

50

## 【0149】

本発明においては、平版印刷版原版の感光 - 感熱層と支持体との間に、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層を設ける。そのことにより、例えば現像処理工程を経ずに印刷機に装着した場合に、検版時の視認性が良好となる。

## 【0150】

以下、本発明の平版印刷版原版のその他の構成要素について、詳しく説明する。

## 【0151】

## 〔感光 - 感熱層〕

本発明に用いられる感光 - 感熱層は、熱又はレーザー露光により画像描画することが可能な種々の組成物の層である。平版印刷版用原版の例として、下記の平版印刷版用原版を挙げることができる。 10

## 【0152】

(1) 特開平10 - 282642号、特開平10 - 282644号、特開平10 - 282646号及び特開平10 - 282672号に記載の特定のスルホンイミド基、ジスルホン基又はスルホン酸エステル基を側鎖に有する親油性ポリマーを含有し、該ポリマーが熱及び/又は酸によりスルホン酸を有する親水性ポリマーに変換される極性変換材料系の画像形成層を設けた現像処理が不要なCTP用平版印刷用原版。

## 【0153】

(2) 特開2000 - 122272号に記載の、 - スルホニル酢酸構造等、脱炭酸を起こすカルボン酸基及びカルボン酸塩基から選ばれた基を有するポリマー極性変換材料を用いた現像処理が不要なCTP用平版印刷用原版。 20

## 【0154】

(3) 特公昭46 - 27919号、特開平7 - 285275号等に記載の、ノボラック樹脂のような会合性のポリマーに熱を加えると溶解性が向上し、熱を与えなかった部分との間に溶解性の差ができ、アルカリ水溶液で現像することによってポジ画像を形成することを利用したポジ型感熱性平版印刷用原版。

## 【0155】

(4) 特開平7 - 20629号及び特開平7 - 271029号に記載の赤外線を吸収して発熱する赤外線吸収色素、酸発生剤である潜在性プレステッド酸又はs - トリアジン化合物、架橋剤であるレゾール樹脂、バインダーであり被架橋ポリマーであるノボラック樹脂を主成分とする熱架橋層を有し、赤外線レーザーによる露光後、版全体を加熱し、次いでアルカリ水溶液で現像して印刷版を得るネガ型感熱性平版印刷用原版。 30

## 【0156】

(5) 日本特許2938397号に記載の親水性樹脂中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設け、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体(融着)させて画像形成した後、そのまま印刷機に版を取付け、湿し水及び/又はインキを供給することにより印刷機上で非画像部分を除去する、いわゆる機上現像が可能である平版印刷版用原版。

## 【0157】

(6) WO94/18005号、WO98/40212号、WO99/19143号等に記載の親油性層の上にシリカなどのコロイドを含有する親水層を設け、この親水層をアブレーションする方式の印刷版様原板や、特開2001 - 96936号及び特願2000 - 276866号に記載のアブレーションカスの飛散を防止するため、親水層上に、水溶性又は親水性オーバーコート層を有する機上現像型の感熱性平版印刷版用原版。 40

## 【0158】

(7) 特開2001 - 277740号、特開2002 - 046361号、特開2002 - 137562号等に記載の、反応性化合物を内包したマイクロカプセルを分散させた感光層を親水性支持体上に設け、赤外線レーザー露光してマイクロカプセルを破壊し、内包した反応性化合物を反応させて画像形成した後、そのまま印刷機に版を取り付け、湿し水及び/又はインキを供給することにより印刷機上で非画像部分を除去する、いわゆる機上 50

現像が可能である平版印刷版用原版。

【0159】

本発明の平版印刷版原版に用いられる感光 - 感熱層は、上記の如き平版印刷版用原版に用いられる画像形成層が好適に使用できる。

【0160】

〔印刷画像を形成するための要素〕

感光 - 感熱層またはその他の層には、印刷画像を形成するための要素を含有させるのが好ましく、使用可能な要素として、例えば (a) ラジカル重合を利用する画像形成要素、及び (b) 疎水化前駆体の熱融着や熱反応を利用する画像形成要素を用いることができる。(a) の要素を用いれば、ラジカル重合系の感光 - 感熱層となり、(b) の要素を用い

10

【0161】

(a) ラジカル重合を利用する画像形成要素

ラジカル重合系要素は、画像形成の感度が高いので、露光エネルギーを焼き出し画像形成に有効に分配することができ、視認性の良好な焼き出し画像を得るのに好適であり、本発明の感光 - 感熱層に最も好ましい。

ラジカル重合系要素は、(D) ラジカル重合性化合物及び (E) ラジカル重合開始剤を基本成分としている。

【0162】

<ラジカル重合開始剤>

感光 - 感熱層に使用するラジカル重合開始剤としては、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含む層に使用するラジカル重合開始剤として説明したものと同様なラジカル重合開始剤を使用することができる。

20

これらのラジカル重合開始剤は、添加される層を構成する全固形分に対し 0.1 ~ 50 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。この範囲内で耐刷性が更に向上する。これらのラジカル重合開始剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、これらのラジカル重合開始剤を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。

【0163】

<ラジカル重合性化合物>

本発明に用いることができるラジカル重合性化合物 (以下では単に重合性化合物ともいう) は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。

30

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。また、本明細書において、「ラジカル重合性化合物」とは、単なるモノマーだけでなく、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を含めて意味する。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。

40

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

50

、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。

【0164】

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、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート等がある。

10

【0165】

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。

20

【0166】

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。

30

40

【0167】

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

【0168】

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

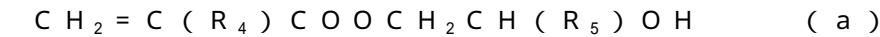
50

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ものを挙げることができる。

【0169】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(a)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0170】



(ただし、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、 $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ を示す。)

【0171】

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。

【0172】

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ことができる。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ことができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー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。

【0173】

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、感光-感熱層中の他の成分(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、基板や後述の保護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。

【0174】

重合性化合物は、添加される層の全固形分に対して、好ましくは5~90質量%、更に好ましくは15~80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

10

20

30

40

50

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。

【0175】

本発明の平版印刷版原版に用いられる(D)、(E)を含有する感光-感熱層には、上記化合物の他に、以下の化合物を含有することが好ましい。

【0176】

<赤外線吸収剤>

感光-感熱層に使用する赤外線吸収剤としては、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含む層に使用する赤外線吸収剤として説明したものと同様な赤外線吸収剤を使用することができる。

添加量としては、ネガ型の平版印刷版原版を作成した際に、平版印刷版原版の感光-感熱層を有する面の露光に使用するレーザーの発振波長における吸光度が、反射測定法で0.3~1.5の範囲にあるように添加することが好ましく、0.4~1.1の範囲にあるように添加することがより好ましい。この範囲となるように添加されることで、感光-感熱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と共に、良好な検版性が達成できる。平版印刷版原版の感光-感熱層を有する面の吸光度は、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層に添加する赤外線吸収剤の量と該層の厚み、及び感光-感熱層に添加する赤外線吸収剤の量と該層の厚み(後述)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感光-感熱層を形成し、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。

【0177】

<バインダーポリマー>

上記感光-感熱層には、バインダーポリマーを含有させることができる。本発明に用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。

【0178】

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又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

【0179】

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

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

【0180】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$  及び  $(CH_2CH_2O)_2-X$  (式中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  又は  $R^3$  とは互いに結

10

20

30

40

50



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。

【0181】

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$  (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$  及び  $CH_2CH_2O-X$  (式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

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。

【0182】

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

【0183】

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。

【0184】

また、例えば機上現象の場合には、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、親油の方が好ましく、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、親水の方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

【0185】

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

【0186】

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

ニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

【0187】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であるのが好ましい。

【0188】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマーのいずれでもよいが、ランダムポリマーがより好ましい。また、バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0189】

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。これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。

20

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。

【0190】

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

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

【0191】

<界面活性剤>

感光-感熱層に使用する界面活性剤としては、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含む層に使用する界面活性剤として説明したものと同様な界面活性剤を使用することができる。

30

界面活性剤の含有量は、感光-感熱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。

【0192】

<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、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

40

【0193】

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

50

方が好ましい。なお、添加量は、感光 - 感熱層の全固形分に対し、0.01 ~ 10 質量%の割合が好ましい。

【0194】

< 重合禁止剤 >

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

10

熱重合防止剤の添加量は、感光 - 感熱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。

【0195】

< 高級脂肪酸誘導体等 >

上記感光 - 感熱層には、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感光 - 感熱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、感光 - 感熱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。

20

【0196】

< 可塑剤 >

上記感光 - 感熱層は、例えば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。

30

可塑剤の含有量は、感光 - 感熱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。

【0197】

< 無機微粒子 >

上記感光 - 感熱層は、画像部の硬化皮膜強度向上や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。

40

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

無機微粒子は、平均粒径が5 nm ~ 10 μmであるのが好ましく、0.5 ~ 3 μmであるのがより好ましい。上記範囲であると、感光 - 感熱層中に安定に分散して、感光 - 感熱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。

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

50

ることができる。

無機微粒子の含有量は、感光 - 感熱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。

【0198】

<低分子親水性化合物>

上記感光 - 感熱層は、例えば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、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、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挙げられる。

【0199】

<ラジカル重合系感光 - 感熱層の形成>

本発明においては、上記の感光 - 感熱層構成成分を感光 - 感熱層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002 - 287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する態様であり、もう一つは、例えば、特開2001 - 277740号公報、特開2001 - 277742号公報に記載のごとく、感光 - 感熱層の構成成分をマイクロカプセルに内包させて感光 - 感熱層に含有させる態様（マイクロカプセル型感光 - 感熱層）である。さらに、マイクロカプセル型感光 - 感熱層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセル型感光 - 感熱層においては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包させ、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有させることがより好ましい態様である。

感光 - 感熱層の構成成分のうち、赤外線吸収剤をマイクロカプセル化することはより好ましい態様である。

【0200】

上記の感光 - 感熱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又は尿素ホルムアルデヒド - レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36 - 9163号、同51 - 9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0201】

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

10

20

30

40

50

セル壁に、前記バインダーポリマー導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0202】

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

【0203】

また、本発明においては、上述した感光・感熱層の各成分、特に好ましくは赤外線吸収剤が、樹脂微粒子に内包されている態様とすることもできる。

このような態様は、各成分を溶媒に溶解した後、高分子溶液（好ましくは高分子水溶液）とホモジナイザー等を用いて混合して得られる樹脂微粒子分散液を調製し、これを用いることにより達成できる。

この際用いることができる上記溶媒としては、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）、ジイソプロピルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、ジクロロエタン、これらの混合溶媒を挙げることができる。

また、上記高分子としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸-アクリル酸メチルコポリマー、メタクリル酸-メタクリル酸メチルコポリマー、スチレン-スチレンスルホン酸ナトリウムコポリマー等が挙げられる。

また、上記高分子として、前述のバインダーポリマーを使用してもよい。

【0204】

上記感光・感熱層は、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。上記感光・感熱層は、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。

【0205】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光・感熱層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 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。

【0206】

（b）疎水化前駆体系の画像形成要素

<疎水性化前駆体>

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

【0207】

上記感光・感熱層に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No.33303、特開平9-123387号公報、同9-13185

10

20

30

40

50

0号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。かかるポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。

【0208】

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

10

【0209】

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

【0210】

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

20

【0211】

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

30

【0212】

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

【0213】

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

40

【0214】

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

【0215】

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

50

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

【0216】

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

【0217】

熱反応性基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号パンフレットに記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0218】

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

【0219】

これらの熱反応性基を有するポリマー微粒子の凝固温度は、70 以上が好ましいが、経時安定性を考えると100 以上がさらに好ましい。ポリマー微粒子の平均粒径は、0.01 ~ 2.0 μm が好ましいが、その中でも0.05 ~ 2.0 μm がさらに好ましく、特に0.1 ~ 1.0 μm が最適である。この範囲内で良好な解像度及び経時安定性が得られる。

【0220】

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

【0221】

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

【0222】

本発明に好適なビニルオキシ基を有する化合物としては、特開2002-29162号公報に記載の化合物が挙げられる。具体例として、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、1,4 - ビス{ 2 - (ビニルオキシ)エチルオキシ } ベンゼン、1,2 - ビス{ 2 - (ビニルオキシ)エチルオキシ } ベンゼン、1,3 - ビス{ 2 - (ビニルオキシ)エチルオキシ } ベンゼン、1,3,5 - トリス{ 2 - (ビニルオキシ)エチルオキシ } ベンゼン、4,4' - ビス{ 2 - (ビニルオ

10

20

30

40

50

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

#### 【0223】

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

#### 【0224】

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

#### 【0225】

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

#### 【0226】

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

#### 【0227】

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

#### 【0228】

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

10

20

30

40

50



などを挙げることができる。

【0229】

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

【0230】

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

【0231】

<その他の感光 - 感熱層成分>

上記感光 - 感熱層には、機上現像性や感光 - 感熱層自体の皮膜強度向上のため親水性樹脂を含有させることができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。

また、親水性樹脂は、疎水化前駆体の有する熱反応性基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、熱反応性基と反応する基を有することが好ましい。例えば、疎水化前駆体がビニルオキシ基又はエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

【0232】

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

【0233】

上記親水性樹脂の感光 - 感熱層への添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0234】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N - メチロール尿素やN - メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス( - ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコ - ルジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル

10

20

30

40

50

ノマレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリアイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0235】

上記感光-感熱層は、前記熱反応基の反応を開始又は促進する反応促進剤を含有することができる。かかる反応促進剤としては、前記のラジカル重合開始剤を好適なものとして挙げることができる。

【0236】

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

10

【0237】

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

20

【0238】

また、上記の疎水化前駆体系の感光-感熱層には、前記重合系感光-感熱層の<その他の感光-感熱層成分>に記載の界面活性剤、着色剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。

【0239】

<疎水化前駆体系の感光-感熱層の形成>

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

30

【0240】

塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光-感熱層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0241】

上記疎水化前駆体系の感光-感熱層を用いると、機上現像可能な平版印刷版原版を作ることができる。

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

【0242】

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

40

【0243】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボ

50

キシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

10

## 【0244】

上記親水性樹脂を本発明に係る感光-感熱層に用いる場合には、親水性樹脂を架橋して用いればよい。架橋構造を形成するために用いる架橋剤としては、前記したものが用いられる。

## 【0245】

また、無処理(無現像)型の感光-感熱層の好ましい態様として、ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂を含有させるものを挙げることができる。好適なゾル-ゲル変換系結着樹脂は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造、即ち、三次元架橋構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有していてこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。ゾル-ゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。中でも、より好ましいのは珪素を用いたゾル-ゲル変換系であり、特に好ましいのはゾル-ゲル変換が可能な、少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、珪素を用いたゾル-ゲル変換系について説明するが、アルミニウム、チタン、ジルコニウムを用いたゾル-ゲル変換系は、下記説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

20

30

## 【0246】

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

## 【0247】

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

40

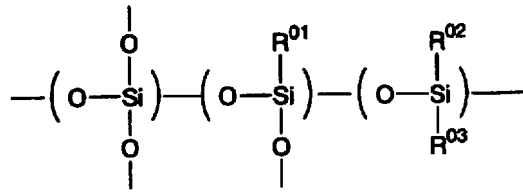
## 【0248】

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

## 【0249】

## 【化 4 0】

## 一般式 (V)



## 【 0 2 5 0】

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

## 【 0 2 5 1】

一般式 (VI)  $(\text{R}^0)_n \text{Si}(\text{Y})_{4-n}$

## 【 0 2 5 2】

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

## 【 0 2 5 3】

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

10

20

30

40

50

ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、を表す。

#### 【0254】

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

10

#### 【0255】

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

20

#### 【0256】

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

30

40

#### 【0257】

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

50

ペンチル基、又はヘキシル基等を表す。

【0258】

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

ただし、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液中での濃度換算)以下が望ましい。

【0259】

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

【0260】

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

【0261】

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

【0262】

また、上記感光-感熱層の厚さは、0.1~10 $\mu$ mとするのが、耐刷性の点で好ましく、0.5~5 $\mu$ mとするのがさらに好ましい。

【0263】

〔親水性支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる上記親水性支持体(以下、単に「支持体」ともいう)は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム及びアルミニウム板が挙げられる。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。

【0264】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、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。

【0265】

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

10

20

30

40

50

## 【0266】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、親水性皮膜形成等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上及び感光 - 感熱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。

## 【0267】

## &lt;粗面化処理&gt;

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、ブラスト研磨法、バ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又は直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

## 【0268】

## &lt;親水性皮膜の形成&gt;

以上のようにして粗面化処理および必要に応じて他の処理を施されたアルミニウム板に、低熱伝導率の親水性皮膜を設けるための処理を施す。親水性皮膜は、膜厚方向の熱伝導率が0.05 W/mK以上であり、好ましくは0.08 W/mK以上であり、また、0.5 W/mK以下であり、好ましくは0.3 W/mK以下であり、より好ましくは0.2 W/mK以下である。膜厚方向の熱伝導率を0.05~0.5 W/mKとすると、レーザー光の露光により感光 - 感熱層に発生する熱が支持体に拡散することを抑制することができる。その結果、本発明の平版印刷版原版を機上現像タイプ、無処理型として用いる場合には、レーザー露光により発生する熱を有効に利用可能となるため感度が高くなり、十分な画像形成及び焼き出し画像形成が可能となる。 20

## 【0269】

以下、本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率について説明する。薄膜の熱伝導率測定方法としては種々の方法がこれまでに報告されている。1986年にはONORAがサーモグラフを用いて薄膜の平面方向の熱伝導率を報告している。また、薄膜の熱物性の測定に交流加熱方法を応用する試みも報告されている。交流加熱法はその起源を1863年の報告にまでさかのぼることができるが、近年においては、レーザーによる加熱方法の開発やフーリエ変換との組み合わせにより様々な測定法が提案されている。レーザーオングストローム法を用いた装置は実際に市販もされている。これらの方法はいずれも薄膜の平面方向（面内方向）の熱伝導率を求めるものである。 30

## 【0270】

しかし、薄膜の熱伝導を考える際にはむしろ深さ方向への熱拡散が重要な因子である。

種々報告されているように薄膜の熱伝導率は等方的でないといわれており、特に本発明のような場合には直接、膜厚方向の熱伝導率を計測することが極めて重要である。このような観点から薄膜の膜厚方向の熱物性を測定する試みとしてサーモコンパレータを用いた方法がLambropoulosらの論文（J. Appl. Phys., 66(9)(1 November 1989)）及びHenagerらの論文（APPLIED OPTICS, Vol. 32, No. 1(1 January 1993)）で報告されている。 40

更に、近年、ポリマー薄膜の熱拡散率を、フーリエ解析を適用した温度波熱分析により測定する方法が橋本らによって報告されている（Netsu Sokutei, 27(3)(2000)）。

## 【0271】

本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率は、上記サーモコンパレータを用いる方法で測定される。以下、上記方法を具体的に説明するが、上記方法の基本的な原理に 50

については、上述した Lambropoulosらの論文及び Henagerらの論文に詳細に記載されている。本発明では、特開2003-103951号公報の図3に示されているサーモコンパレータを用い、同公報記に記載の方法で測定した。

【0272】

上記各温度と皮膜の熱伝導率の関係は、下記式(1)のようになる。

【0273】

【数1】

$$\frac{(T_r - T_b)}{(T_r - T_t)} = \left( \frac{4K_{tf}r_1}{K_{tf}A_3} \right) t + \left( 1 + \left( \frac{4K_1r_1}{K_2A_2} \right) t_2 + \left( \frac{K_1r_1}{K_{tf}r_1} \right) \right) \quad (1)$$

10

【0274】

ただし、上記式(1)中の符号は、以下の通りである。

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

20

【0275】

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

【0276】

本発明者らは、上記の測定方法を用いてアルミニウム基板上に設けた親水性皮膜(陽極酸化皮膜 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の熱伝導率を求めた。膜厚を変えて温度を測定し、その結果のグラフの傾きから求められた $\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱伝導率は、 $0.69 \text{ W/mK}$ であった。これは、上述したLambropoulosらの論文の結果とよい一致を示している。そして、この結果は、薄膜の熱物性値がバルクの熱物性値(バルクの $\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱伝導率は、 $28 \text{ W/mK}$ )とは異なることも示している。

30

【0277】

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

40

【0278】

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

【0279】

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

50



## 【0280】

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

## 【0281】

密度 ( $\text{kg} / \text{m}^3$ ) = (単位面積あたりの親水性皮膜質量 / 膜厚)

## 【0282】

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

10

## 【0283】

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

20

## 【0284】

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

30

## 【0285】

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

40

## 【0286】

本発明においては、熱伝導率を下げる目的で、陽極酸化処理の後、マイクロポアのポア径を拡げるポアワイド処理を行うことが好ましい。このポアワイド処理は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を酸水溶液又はアルカリ水溶液に浸漬することにより、陽極酸化皮膜を溶解し、マイクロポアのポア径を拡大するものである。ポアワイド処理は、陽極酸化皮膜の溶解量が、好ましくは0.01~20g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.1~5g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは0.2~4g/m<sup>2</sup>となる範囲で行われる。

## 【0287】

50

ポアワイド処理に酸水溶液を用いる場合は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸又はこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。酸水溶液の濃度は10～1000g/Lであるのが好ましく、20～500g/Lであるのがより好ましい。酸水溶液の温度は、10～90であるのが好ましく、30～70であるのがより好ましい。酸水溶液への浸漬時間は、1～300秒であるのが好ましく、2～100秒であるのがより好ましい。一方、ポアワイド処理にアルカリ水溶液を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリの水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液のpHは、10～13であるのが好ましく、11.5～13.0であるのがより好ましい。アルカリ水溶液の温度は、10～90であるのが好ましく、30～50であるのがより好ましい。アルカリ水溶液への浸漬時間は、1～500秒であるのが好ましく、2～100秒であるのがより好ましい。印刷時の耐汚れ性能の劣化を抑制できることから、最表面のマイクロポア径は40nm以下にすることが好ましく、20nm以下にすることがより好ましく、10nm以下にすることが最も好ましい。したがって、断熱性と汚れ性能を両立する。より好ましい陽極酸化皮膜形状としては、表面のマイクロポア径が0～40nmで、内部のマイクロポア径が20～300nmである。例えば、電解液の種類が同じであれば、電解によって、生成するポアのポア径は電解時の電解電圧に比例することが知られている。その性質を利用して電解電圧を徐々に上昇させていくことで底部分の広がったポアが生成する方法を用いることができる。また、電解液の種類を変えるとポア径が変化することが知られていて、硫酸、シュウ酸、リン酸の順にポア径が大きくなる。従って、1段階目に電解液に硫酸を用いて、2段階目にリン酸を用いて陽極酸化する方法を用いることができる。また、陽極酸化処理、及びあるいはポアワイド処理して得られた支持体に後述の封孔処理を行ってもよい。

10

20

#### 【0288】

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

30

#### 【0289】

##### < 封孔処理 >

本発明においては、上述したようにして親水性皮膜を設けて得られた親水性支持体に封孔処理を行ってもよい。本発明に用いられる封孔処理としては、特開平4-176690号公報及び特開平11-301135号公報に記載の加圧水蒸気や熱水による陽極酸化皮膜の封孔処理が挙げられる。また、ケイ酸塩処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、電着封孔処理、トリエタノールアミン処理、炭酸バリウム塩処理、極微量のリン酸塩を含む熱水処理等の公知の方法を用いて行うこともできる。封孔処理皮膜は、例えば、電着封孔処理をした場合にはポアの底部から形成され、また、水蒸気封孔処理をした場合にはポアの上部から形成され、封孔処理の仕方によって封孔処理皮膜の形成され方は異なる。そのほかにも、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーテ

40

50

ィング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。中でも特に好ましいのは、特開2002-214764号公報記載の平均粒径8~800nmの粒子を用いた封孔処理が挙げられる。

【0290】

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

10

【0291】

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

【0292】

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

【0293】

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

20

【0294】

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

30

【0295】

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

40

【0296】

また、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホ

50



## 【0300】

支持体は、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。この範囲で、感光 - 感熱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。

## 【0301】

## 〔バックコート層〕

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

バックコートとしては、例えば、特開平5 - 45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6 - 35174号公報に記載されている有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。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。

## 【0302】

## 〔下塗層〕

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、感光 - 感熱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、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、感光 - 感熱層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

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

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

## 【0303】

## 〔熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層〕

本発明においては、必要に応じて表面処理を施した支持体と感光 - 感熱層の間、または下塗層と感光 - 感熱層の間、もしくは必要に応じて表面処理を施した支持体と下塗層の間に、前述の、熱又は光の作用によって変色する高分子化合物を含有する層を設ける。

## 【0304】

## 〔保護層(オーバーコート層)〕

本発明の平版印刷版原版においては、感光 - 感熱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、感光 - 感熱層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、感光 - 感熱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感光 - 感熱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、感光 - 感熱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号明細書及び特開昭55 - 49729号公報に詳細に記載されている。

## 【0305】

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

10

20

30

40

50

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、エーテル又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。

#### 【0306】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100モル%加水分解された重合度300~2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)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。

#### 【0307】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用等)、塗布量等は、酸素遮断性及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、製造時及び保存時に不要な重合反応、画像露光時の不要なカブリ及び画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$  ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )であることが好ましい。

#### 【0308】

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

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

#### 【0309】

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、感光-感熱層が親油性である場合に、感光-感熱層に積層すると、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、酸素による重合障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。

#### 【0310】

これに対して、感光-感熱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号公報及び英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20~60質量%混合させ、感光-感熱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号明細書及び特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

#### 【0311】

本発明においては、上記保護層に前記の焼き出し画像形成成分(ラジカル作用によって色の変化を生じる化合物、ラジカル重合開始剤、赤外線吸収剤)を含有させることがで

きる。これら焼き出し画像形成成分を感光 - 感熱層ではなく保護層に入れる態様は、焼き出し画像形成反応が感光 - 感熱層における重合反応系と分離され、お互いの反応の阻害を避けることができるので好ましい。また、これらの焼き出し画像形成成分をマイクロカプセルに内包した形で保護層に含有させることも好ましい態様である。焼き出し画像を強化する場合は、上記焼き出し画像形成成分を保護層と感光 - 感熱層の両方に含有させることもできる。

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。

#### 【0312】

##### 〔露光〕

本発明の平版印刷版原版は、好ましくはレーザーにより画像様に露光して用いる。

この際用いられるレーザーとしては、特に波長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。

#### 【0313】

また、別の好適に使用できるレーザーとして、波長250nm～400nmの光を放射するレーザーが挙げられる。具体的には、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（325nm、1mW～100mW）、固体レーザーとして、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064nm発振モードロック固体レーザーの4倍波（266nm、20～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～400nm、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～470nm、5mW～100mW）、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）、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064nm発振モードロック固体レーザーの3倍波（355nm、1～4W）などを挙げる

特に、この中で好適なレーザーは、重合速度を高速化できる高照度短時間露光が可能な観点およびコスト面で、AlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー375nmまたは405nm、5～100mW）、生産性の面で高出力な355nmレーザー、波長適性の面で最も白色蛍光灯の発光スペクトル重なりが小さく、高感度化可能な266nmレーザーである。

#### 【0314】

##### 〔印刷方法〕

本発明の平版印刷版原版は、例えば赤外線レーザーで画像様に露光し、必要により全面加熱した後、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してもよい。

具体的には、平版印刷版原版を赤外線レーザーで露光し、版全面をオープンにて加熱した後、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、印刷機上において版全面を加熱した後、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。

#### 【0315】

例えば、ネガ型の機上現像型平版印刷版原版の一態様では、平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく水性成

10

20

30

40

50

分と油性インキとを供給して印刷すると、感光 - 感熱層の露光部においては、露光により硬化した感光 - 感熱層が、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、未硬化の感光 - 感熱層が溶解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感光 - 感熱層に着肉し、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感光 - 感熱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。

また、露光部分は熱又は光により変色する高分子化合物を含有する層が変色するので視認性に優れる。 10

このようにして、平版印刷版原版は例えば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ることが可能である。

#### 【実施例】

#### 【0316】

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。

#### 【0317】

##### [実施例1]

##### (支持体の作製)

厚さ0.3mmのJIS-A-1050に従うアルミニウム板を用い、下記に示す工程(a)~(k)をこの順序で実施して処理した。 20

#### 【0318】

##### (a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤(ケイ砂)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は8 $\mu$ m、最大粒径は50 $\mu$ mであった。ナイロンブラシの材質は6.10ナイロン、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(200mm)の距離は300mmであった。 30  
ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

#### 【0319】

##### (b) アルカリエッチング処理

得られたアルミニウム板に温度70のNaOH水溶液(濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%)をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を6g/m<sup>2</sup>溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0320】

##### (c) デスマット処理

温度30の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

#### 【0321】

##### (d) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/リットル水溶液(アルミニウムイオンを5g/リットル)、温度50であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0 40 50



．8ms、DUTY比1：1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのもを使用した。電流密度は電流のピーク値で $30\text{ A/dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $220\text{ C/dm}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0322】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%水溶液(アルミニウムイオンを6.5質量%含む)でスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を $0.20\text{ g/m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。エッチング量は、 $3.5\text{ g/m}^2$ であった。

10

【0323】

(f) デスマット処理

温度30の硝酸濃度15質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。

前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

20

【0324】

(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5g/リットル水溶液(アルミニウムイオンを5g/リットル含む。)、温度35であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのもを使用した。電流密度は電流のピーク値で $25\text{ A/dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $50\text{ C/dm}^2$ であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

30

【0325】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%水溶液(アルミニウムイオンを6.5質量%含む)でスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を $0.10\text{ g/m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0326】

(i) デスマット処理

温度60の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

40

【0327】

(j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度170g/リットル(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)、温度は43であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。電流密度はともに約 $30\text{ A/dm}^2$ であった。最終的な酸化皮膜量は $2.7\text{ g/m}^2$ であった。

【0328】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

50

得られたアルミニウム板を温度 30 の 3 号ケイ酸ソーダ 1 質量% 水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行うことにより、アルミニウム支持体を作製した。その際のシリケート付着量はいずれも 3.6 mg/m<sup>2</sup> であった。

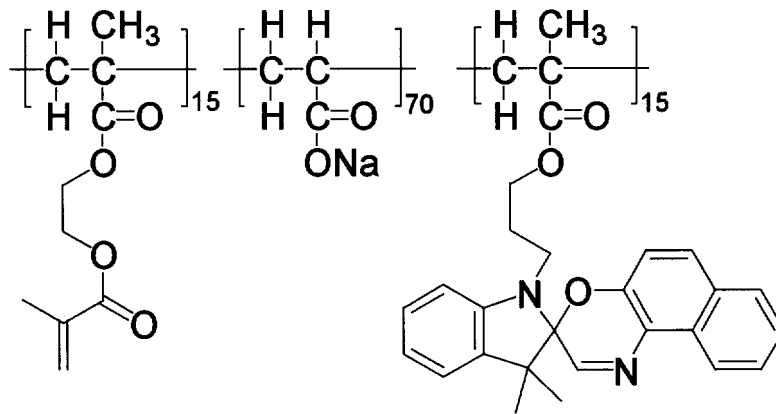
【0329】

（変色下層の形成）

得られた支持体上に、下記高分子化合物（1）で表される共重合体（質量平均分子量 35000）のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0.02 g/m<sup>2</sup> であった。

【0330】

【化41】



高分子化合物（1）

【0331】

（感光 - 感熱層の形成）

引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液（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 1.0 g/m<sup>2</sup> の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原

版を得た。

感光 - 感熱層塗布液（1）

・下記バインダーポリマー（1）（質量平均分子量 80000）	0.50 g
・重合性化合物	1.00 g
イソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート	
（新中村化学工業（株）製、NK エステル M - 315）	
・下記重合開始剤（1）	0.20 g
・下記赤外線吸収剤（1）	0.05 g
・下記酸発生剤（1）	0.20 g
・下記フッ素系界面活性剤（1）	0.05 g
・メチルエチルケトン	18.00 g

【0332】

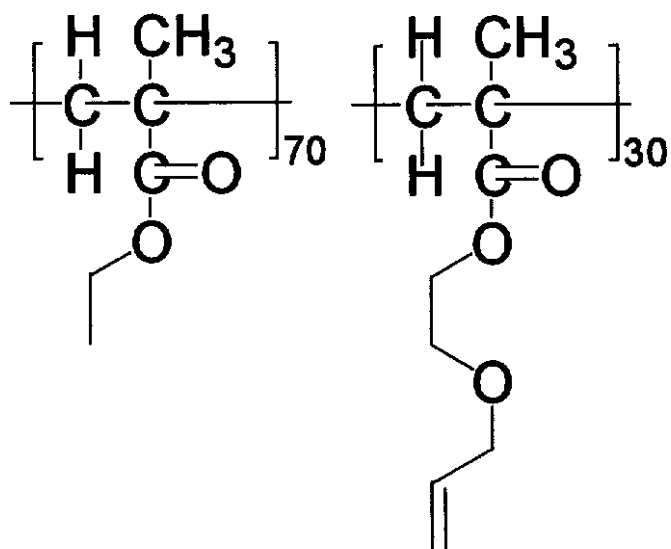
10

20

30

40

【化 4 2】



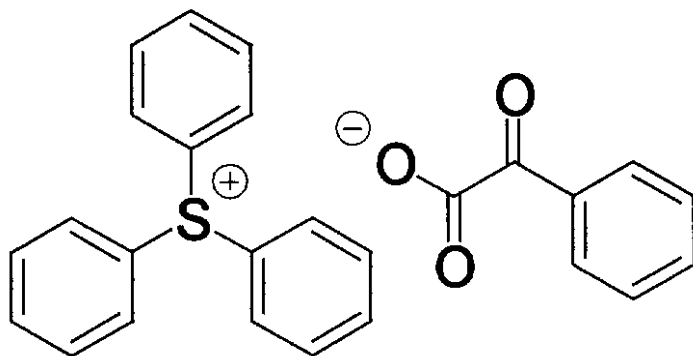
10

バインダーポリマー (1)

20

【 0 3 3 3】

【化 4 3】



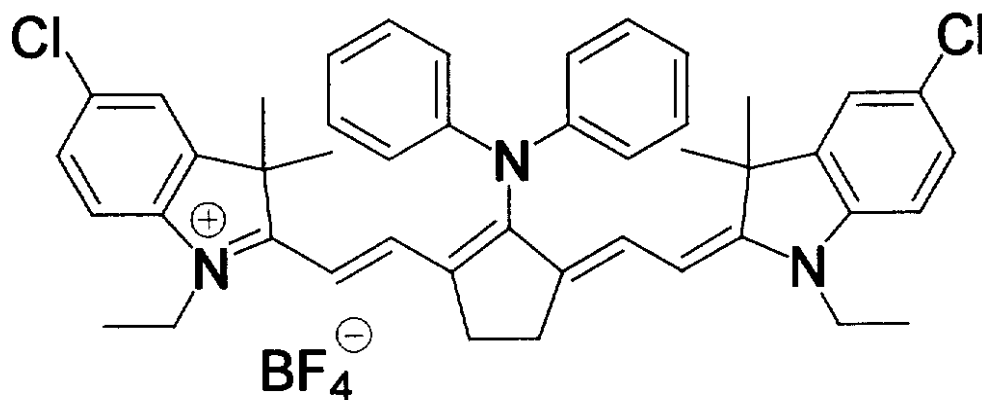
30

重合開始剤 (1)

40

【 0 3 3 4】

【化 4 4】

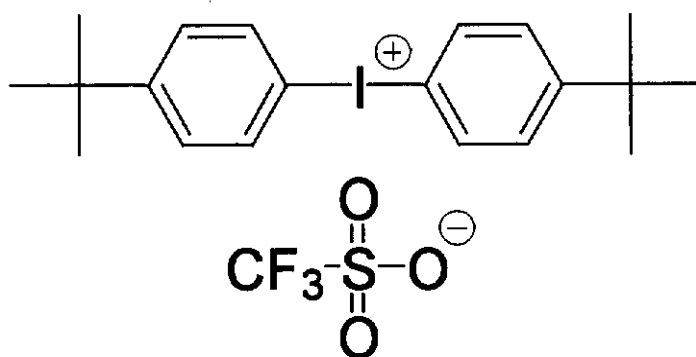


10

赤外線吸収剤 (1)

【 0 3 3 5】

【化 4 5】



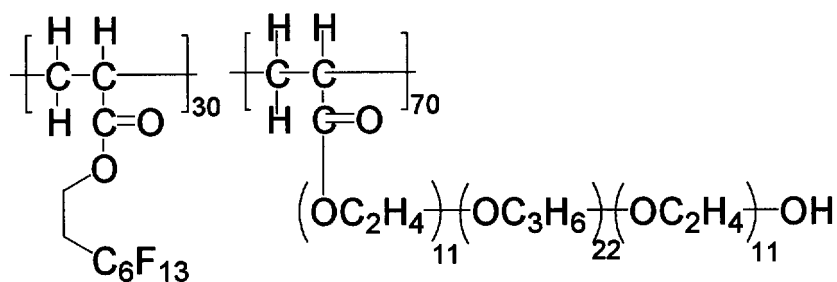
20

30

酸発生剤 (1)

【 0 3 3 6】

【化 4 6】



40

フッ素系界面活性剤 (1)

【 0 3 3 7】

50

## [ 実施例 2 ]

## ( 変色下層の形成 )

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記組成を有する変色下層塗布液 ( 1 ) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0.03 g / m<sup>2</sup> であった。

## 変色下層塗布液 ( 1 )

・上記高分子化合物 ( 1 )	0.90 g
・上記酸発生剤 ( 1 )	0.10 g
・メタノール	99.00 g

## 【 0 3 3 8 】

## ( 感光 - 感熱層の形成 )

引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 ( 2 ) をバー塗布した後、70 、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m<sup>2</sup> の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

## 感光 - 感熱層塗布液 ( 2 )

・上記バインダーポリマー ( 1 ) ( 質量平均分子量 80000 )	0.50 g
・重合性化合物 イソシアヌル酸 E O 変性 トリアクリレート ( 新中村化学工業 ( 株 ) 製、NK エステル M - 315 )	1.00 g
・上記重合開始剤 ( 1 )	0.20 g
・上記赤外線吸収剤 ( 1 )	0.05 g
・上記フッ素系界面活性剤 ( 1 )	0.05 g
・メチルエチルケトン	18.00 g

## 【 0 3 3 9 】

## [ 実施例 3 ]

## ( 変色下層の形成 )

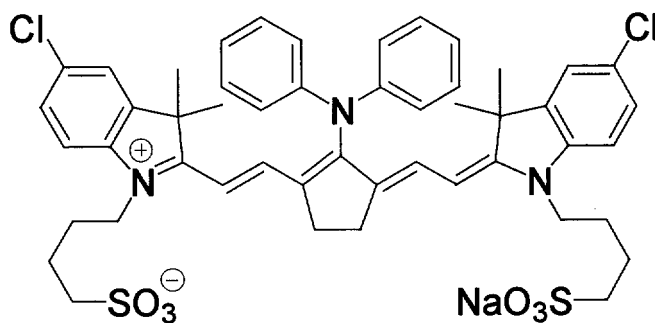
実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記組成を有する変色下層塗布液 ( 2 ) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0.03 g / m<sup>2</sup> であった。

## 変色下層塗布液 ( 2 )

・上記高分子化合物 ( 1 )	0.85 g
・上記酸発生剤 ( 1 )	0.10 g
・下記赤外線吸収剤 ( 2 )	0.05 g
・メタノール	99.00 g

## 【 0 3 4 0 】

## 【 化 4 7 】



赤外線吸収剤 ( 2 )

## 【 0 3 4 1 】

## ( 感光 - 感熱層の形成 )

10

20

30

40

50

引き続き、上記感光 - 感熱層塗布液 ( 2 ) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

【0342】

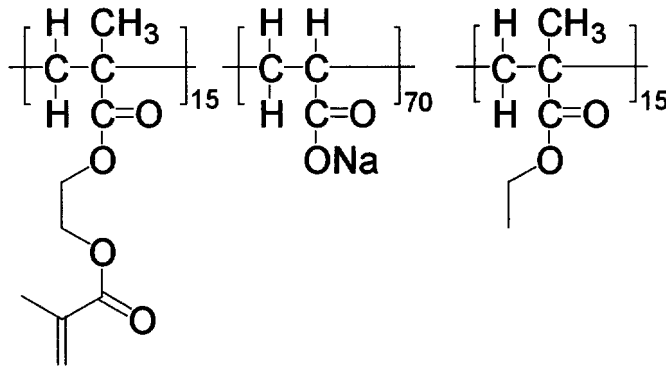
[ 比較例 1 ]

( 下層の形成 )

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記高分子化合物 ( 2 ) で表される共重合体 ( 質量平均分子量 35000 ) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して下層を形成した。塗布量は、 $0.02 \text{ g/m}^2$  であった。

【0343】

【化 48】



高分子化合物 ( 2 )

【0344】

( 感光 - 感熱層の形成 )

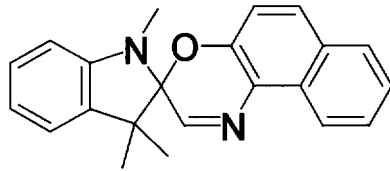
引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 ( 3 ) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

感光 - 感熱層塗布液 ( 3 )

・上記バインダーポリマー ( 1 ) ( 質量平均分子量 80000 )	0.50 g	
・重合性化合物	1.00 g	
イソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート		
( 新中村化学工業 ( 株 ) 製、NKエステル M - 315 )		
・上記重合開始剤 ( 1 )	0.20 g	
・上記赤外線吸収剤 ( 1 )	0.05 g	
・上記酸発生剤 ( 1 )	0.20 g	
・下記変色剤 ( 1 )	0.02 g	
・フッ素系界面活性剤 ( 1 )	0.05 g	
・メチルエチルケトン	18.00 g	40

【0345】

## 【化 4 9】



変色剤 (1)

10

## 【0346】

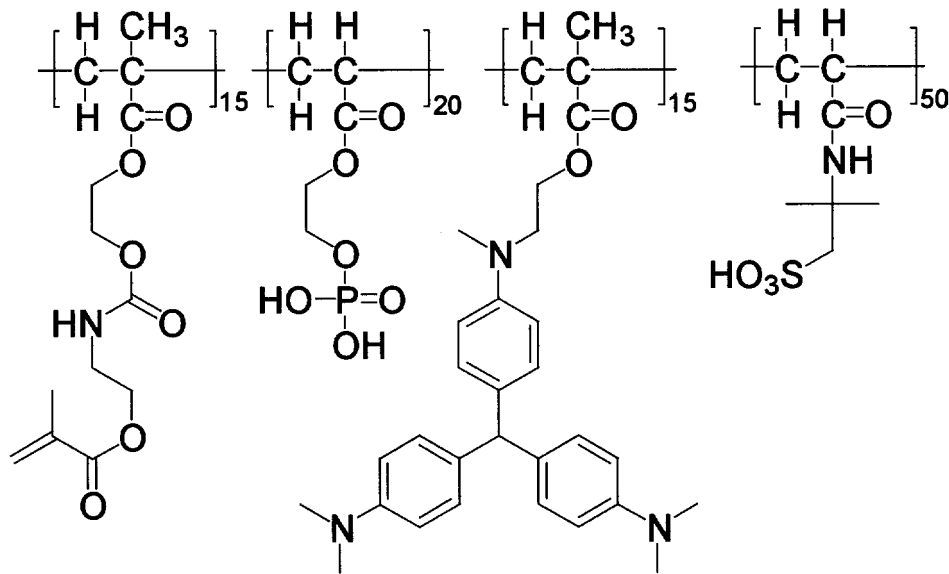
[ 実施例 4 ]

( 変色下層の形成 )

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記高分子化合物 ( 3 ) で表される共重合体 ( 質量平均分子量 20000 ) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80℃で60秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0.04 g / m<sup>2</sup> であった。

## 【0347】

## 【化 5 0】



高分子化合物 (3)

20

30

## 【0348】

( 感光 - 感熱層の形成 )

引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 ( 4 ) をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m<sup>2</sup> の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

40

感光 - 感熱層塗布液 ( 4 )

- |                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| ・ 上記バインダーポリマー ( 1 ) ( 質量平均分子量 80000 ) | 0.50 g |
| ・ 重合性化合物                              | 1.00 g |
| イソシアヌル酸 EO 変性 トリアクリレート                |        |
| ( 新中村化学工業 ( 株 ) 製、NKエステル M - 315 )    |        |
| ・ 上記重合開始剤 ( 1 )                       | 0.20 g |
| ・ 上記赤外線吸収剤 ( 1 )                      | 0.05 g |
| ・ 上記フッ素系界面活性剤 ( 1 )                   | 0.05 g |

50

・メチルエチルケトン

18.00 g

【0349】

[実施例5]

(変色下層の形成)

実施例1と同様にして得られた支持体上に、下記組成を有する変色下層塗布液(3)をワイヤーバーで塗布し、80℃で60秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0.03 g/m<sup>2</sup>であった。

変色下層塗布液(3)

・下記高分子化合物(4)

0.90 g

・下記塩基発生剤(1)

0.10 g

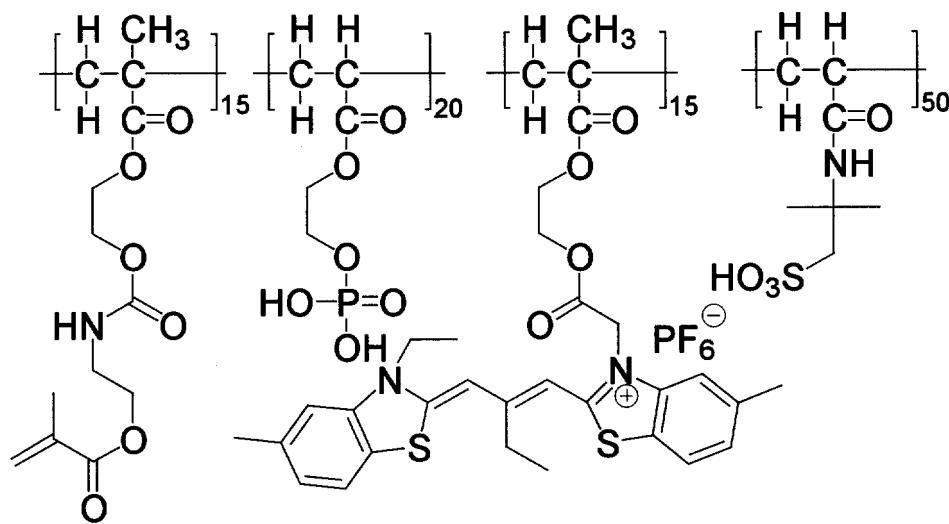
10

・メタノール

99.00 g

【0350】

【化51】



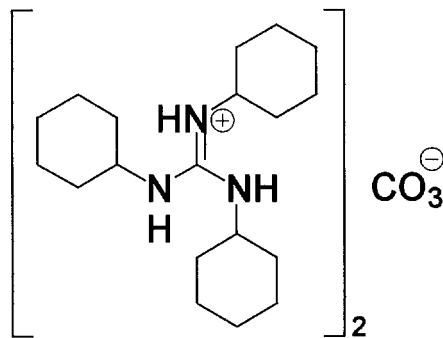
高分子化合物(4)

20

30

【0351】

【化52】



塩基発生剤(1)

40

【0352】

(感光-感熱層の形成)

引き続き、上記組成の感光-感熱層塗布液(2)をバー塗布した後、70℃、60秒

50



でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

【0353】

[ 実施例 6 ]

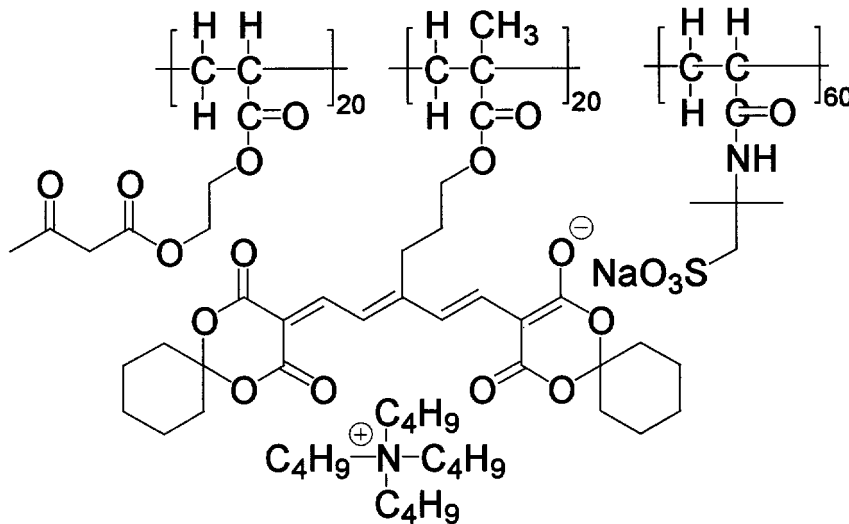
( 変色下層の形成 )

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記高分子化合物 ( 5 ) で表される共重合体 ( 質量平均分子量 15000 ) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、 $0.04 \text{ g/m}^2$  であった。

【0354】

【化53】

10



20

高分子化合物 ( 5 )

【0355】

( 感光 - 感熱層の形成 )

引き続いて、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 ( 5 ) をバー塗布した後、70 、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

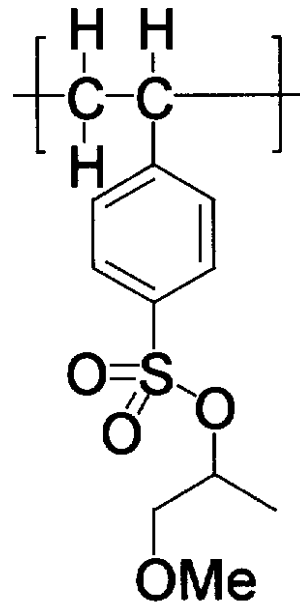
感光 - 感熱層塗布液 ( 5 )

- |                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| ・ 下記バインダーポリマー ( 2 ) ( 質量平均分子量 80000 ) | 1.00 g  |
| ・ 下記赤外線吸収剤 ( 3 )                      | 0.05 g  |
| ・ 上記フッ素系界面活性剤 ( 1 )                   | 0.05 g  |
| ・ メチルエチルケトン                           | 18.00 g |

【0356】

40

【化 5 4】



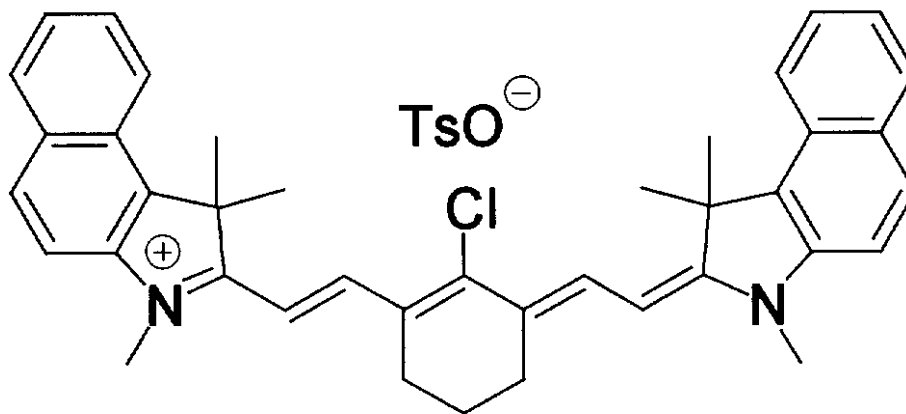
10

バインダーポリマー (2)

20

【 0 3 5 7】

【化 5 5】



30

赤外線吸収剤 (3)

40

【 0 3 5 8】

[ 比較例 2 ]

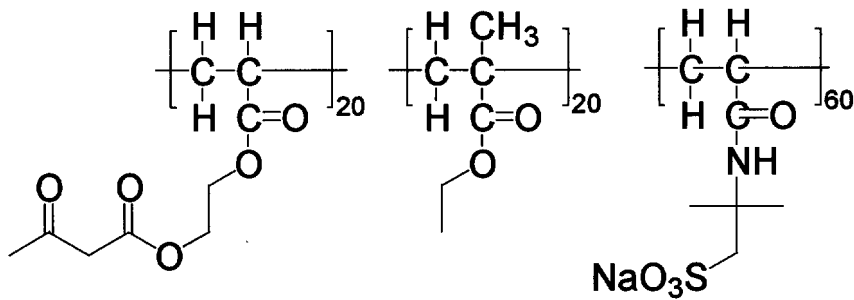
( 下層の形成 )

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、下記高分子化合物 ( 6 ) で表される共重合体 ( 質量平均分子量 1 5 0 0 0 ) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80℃で60秒間乾燥して下層を形成した。塗布量は、0.04 g / m<sup>2</sup> であった。

50

【 0 3 5 9 】

【 化 5 6 】



高分子化合物 (6)

10

【 0 3 6 0 】

(感光 - 感熱層の形成)

引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (6) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の感光 - 感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

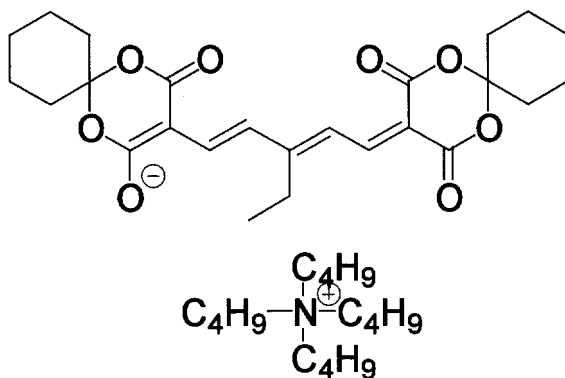
20

感光 - 感熱層塗布液 (6)

・ 上記バインダーポリマー (2) (質量平均分子量 80000)	1.00 g
・ 上記赤外線吸収剤 (3)	0.05 g
・ 下記熱分解性色素 (1)	0.09 g
・ 上記フッ素系界面活性剤 (1)	0.05 g
・ メチルエチルケトン	18.00 g

【 0 3 6 1 】

【 化 5 7 】



熱分解性色素 (1)

30

40

【 0 3 6 2 】

[ 実施例 7 ]

(変色下層の形成)

実施例 1 と同様にして得られた支持体上に、上記高分子化合物 (5) で表される共重合体 (質量平均分子量 15000) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、 $0.05 \text{ g/m}^2$  であった。

【 0 3 6 3 】

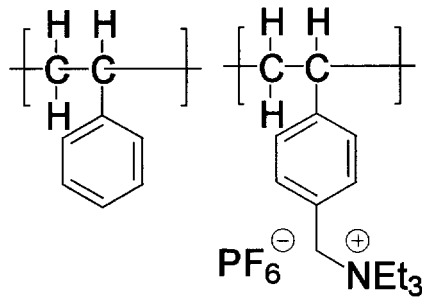
(樹脂微粒子の調製)

50

下記バインダーポリマー(3)：6.0g、下記赤外線吸収剤(4)：1.5g、を酢酸エチル/MEK(4/1)の溶剤18.0gに溶解した後、ホモジナイザーにより10000rpm、10分間にて乳化させた。その後、60で90分間攪拌しながら、酢酸エチル及びMEKを蒸発させ、平均粒径：0.17 $\mu$ mの微粒子を得た。この水溶液の固形分濃度は15.5%であった。

【0364】

【化58】

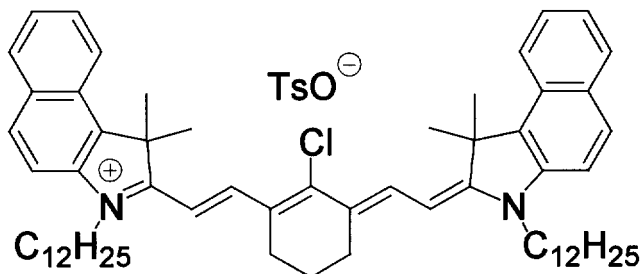


バインダーポリマー(3)

10

【0365】

【化59】



赤外線吸収剤(4)

20

30

【0366】

(感光-感熱層の形成)

引き続き、下記組成の感光-感熱層塗布液(7)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m<sup>2</sup>の感光-感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

40

感光-感熱層塗布液(7)

・上記樹脂微粒子溶液	5.81g
・ポリアクリル酸(質量平均分子量10万)	0.10g
・上記フッ素系界面活性剤(1)	0.05g
・1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)	13.00g

【0367】

[実施例8]

(変色下層の形成)

実施例1と同様にして得られた支持体上に、上記高分子化合物(1)で表される共重合体(質量平均分子量35000)のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80で6

50

0 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、 $0.02 \text{ g/m}^2$  であった。

【0368】

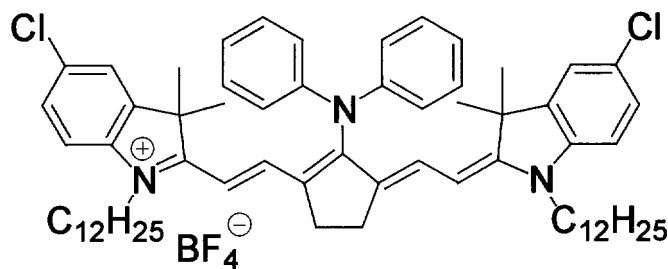
(マイクロカプセルの合成)

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、下記の赤外線吸収剤(5)0.35g、及びバイオニン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。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、20質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径はいずれも $0.3 \mu\text{m}$ であった。

10

【0369】

【化60】



赤外線吸収剤(5)

20

【0370】

(感光-感熱層の形成)

引き続き、下記組成の感光-感熱層塗布液(8)をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g/m}^2$ の感光-感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

30

感光-感熱層塗布液(8)

- |                               |        |
|-------------------------------|--------|
| ・上記バインダーポリマー(1)(質量平均分子量80000) | 0.50g  |
| ・重合性化合物                       | 1.00g  |
| イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート           |        |
| (新中村化学工業(株)製、NKエステルM-315)     |        |
| ・上記重合開始剤(1)                   | 0.20g  |
| ・上記赤外線吸収剤(1)                  | 0.05g  |
| ・上記マイクロカプセル液                  | 2.00g  |
| ・上記フッ素系界面活性剤(1)               | 0.05g  |
| ・メチルエチルケトン                    | 18.00g |

40

【0371】

2. 露光および印刷

上記実施例および比較例で得られた各平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザ搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版を現像処理することなく、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

50

業社製)とを用い、湿し水とインクを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測したところ、いずれの平版印刷版原版を用いた場合も、100枚以内で非画像部の汚れのない印刷物が得られた。

【0372】

3. 評価

(1) 露光部視認性

上述のように、レーザー露光を実施した後、目視において露光部と未露光部の識別性を良、不良で評価した。 10

(2) 耐刷性

上述したように、印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度(反射濃度)が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。

(1)(2)の評価結果を表1に示す。

【0373】

【表1】

表1

平版印刷原版	視認性	耐刷性
実施例1	良	10000枚
実施例2	良	10000枚
実施例3	良	12000枚
実施例4	良	11000枚
実施例5	良	13000枚
実施例6	良	20000枚
実施例7	良	10000枚
実施例8	良	15000枚
比較例1	良	7000枚
比較例2	良	13000枚

20

30

【0374】

[実施例9]

実施例1で調製した支持体上に、前記高分子化合物(3)で表される共重合体(質量平均分子量20000)のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80で60秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、 $0.04 \text{ g/m}^2$ であった。

(感光-感熱層の形成)

引き続き、下記組成の感光-感熱層塗布液(9)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g/m}^2$ の画像記録層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液を、乾燥時の塗布量が $1.0 \text{ g/m}^2$ となるようにバーを用いて塗布した後、120で1分間乾燥して平版印刷版原版を得た。 40

【0375】

感光-感熱層塗布液(9)

- ・下記重合開始剤(2) 0.2 g
- ・下記バインダーポリマー(4) 12.0 g
- ・重合性化合物、アロニックスM-315(東亜合成(株)製) 6.0 g
- ・下記化合物C-1 1.5 g
- ・熱重合禁止剤 0.1 g

50

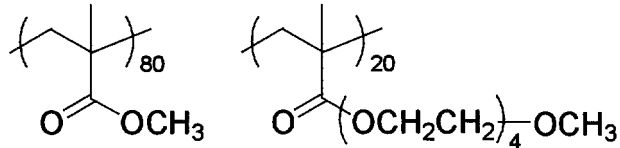
N - ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩

- ・ 下記フッ素系界面活性剤 ( 2 ) 0 . 1 g
- ・ メチルエチルケトン 7 0 . 0 g

【 0 3 7 6 】

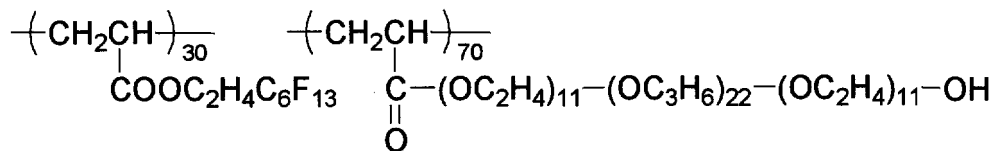
【 化 6 1 】

#### バインダーポリマー(4)



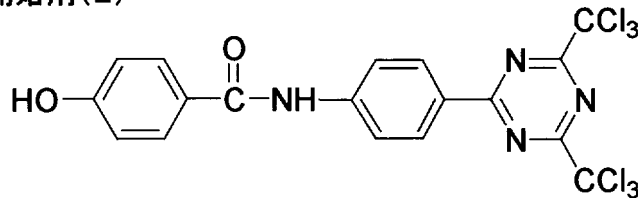
10

#### フッ素系界面活性剤(2)

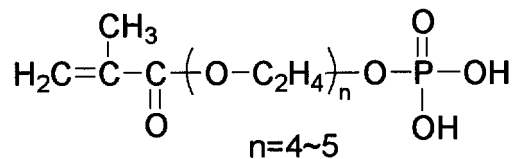


20

#### 重合開始剤(2)



#### 化合物C-1



30

【 0 3 7 7 】

保護層塗布液

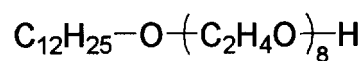
- ・ 水 8 8 g
- ・ ポリビニルアルコール P V A 1 0 5 ( ( 株 ) クラレ製 ) 1 0 g
- ・ ポリエチレングリコール ( 分子量 2 0 0 0 ) 2 g
- ・ 下記の界面活性剤 1 g

【 0 3 7 8 】

【 化 6 2 】

40

#### 界面活性剤



【 0 3 7 9 】

得られた平版印刷版原版 D を、出力 1 0 m W の 3 7 5 n m 半導体レーザーを用いて、エネルギー密度 0 . 5 m J / c m <sup>2</sup> の条件にて画像様露光を行った。露光した版は、良好な

50

画像視認性を有していた。引き続き、得られた印刷版を用いて実施例 1 と同様にして印刷機にて印刷したところ、良好な印刷物が 3 0 0 0 0 枚得られた。

【 0 3 8 0 】

[ 実施例 1 0 ]

実施例 1 で調製した支持体上に、前記高分子化合物 ( 3 ) で表される共重合体 ( 質量平均分子量 2 0 0 0 0 ) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、8 0 で 6 0 秒間乾燥して変色下層を形成した。塗布量は、0 . 0 4 g / m<sup>2</sup>であった。

( 感光 - 感熱層の形成 )

引き続き、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 ( 1 0 ) をバー塗布した後、1 0 0 、6 0 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1 . 4 g / m<sup>2</sup>の画像記録層を形成し、この上に上記組成よりなる保護層塗布液を、乾燥時の塗布量が 1 . 0 g / m<sup>2</sup>となるようにバーを用いて塗布した後、1 2 0 で 1 分間乾燥して平版印刷版原版を得た。

10

【 0 3 8 1 】

感光 - 感熱層塗布液 ( 1 0 )

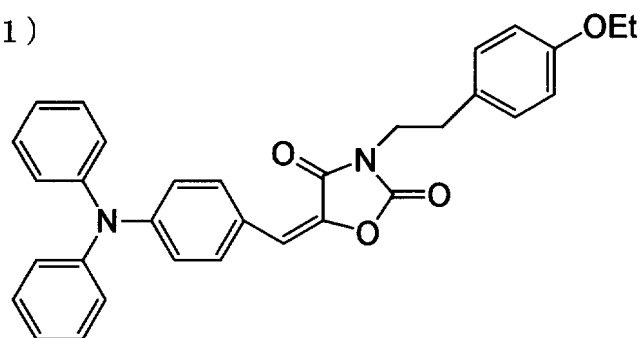
・ 上記バインダーポリマー ( 4 )	2 . 0 g	
・ 重合性化合物	1 . 5 g	
イソシアヌール酸 E O 変性トリアクリレート ( 東亜合成 ( 株 ) 製、アロニックス M - 3 1 5 )		
・ 下記 ( 2 ) で表される化合物	0 . 2 0 g	
・ 下記 ( 3 ) で表される化合物	0 . 4 g	20
・ 熱重合禁止剤	0 . 1 g	
N - ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩		
・ 上記フッ素系界面活性剤 ( 2 )	0 . 0 2 g	
・ テトラエチルアミン塩酸塩	0 . 0 6 g	
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 7 . 5 g	
・ メチルエチルケトン	1 9 . 0 g	

【 0 3 8 2 】



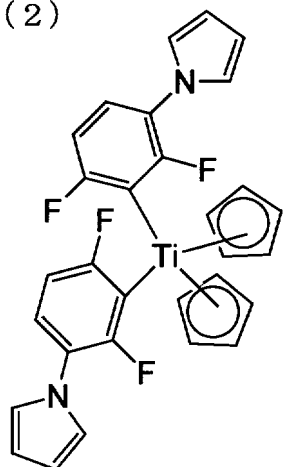
## 【化 6 3】

(1)

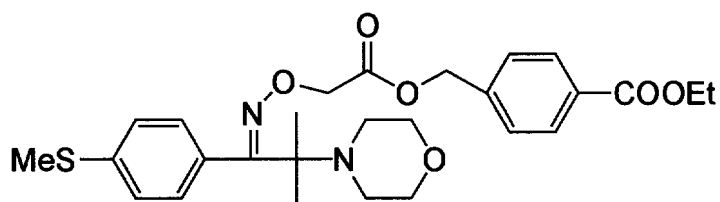


10

(2)



(3)



20

30

## 【0383】

得られた平版印刷版原版を、出力10mWの405nm半導体レーザーを用いて、エネルギー密度 $0.5\text{ mJ/cm}^2$ の条件にて画像様露光を行った。露光した版は、良好な画像視認性を有していた。引き続き、得られた印刷版を用いて実施例1と同様にして印刷機にて印刷したところ、良好な印刷物が30000枚得られた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 秀和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 山崎 純明

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

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA12 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 CA00 CC11 DA32

2H096 AA06 BA05 CA05 EA04

2H114 AA04 AA23 AA27 BA02 BA10 EA01 EA08 GA01