

(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2006-15740

(P2006-15740A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
B 4 1 C 1/04 (2006.01)	B 4 1 C 1/04	2 H 0 8 4
B 4 1 C 1/055 (2006.01)	B 4 1 C 1/055 5 0 1	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 B	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 107 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-160016 (P2005-160016)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成17年5月31日 (2005. 5. 31)		神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(31) 優先権主張番号	特願2004-161778 (P2004-161778)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(32) 優先日	平成16年5月31日 (2004. 5. 31)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(31) 優先権主張番号	特願2004-161823 (P2004-161823)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
(32) 優先日	平成16年5月31日 (2004. 5. 31)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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】 色画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザー露光により平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する方法、特に印刷機上で現像可能な平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する色画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 親水性支持体と、該親水性支持体上に形成された、赤外線吸収剤及び露光により変色する変色材料を有する感光 - 感熱層とを具備してなる、赤外線レーザー対応の平版印刷版原版を、レーザー露光した後、全面加熱又は全面露光して色画像を形成することを特徴とする色画像形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、赤外線吸収剤と露光により変色する変色材料とを含有し、赤外線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を、レーザー露光した後、版全面を加熱して色画像を形成することを特徴とする色画像形成方法。

【請求項 2】

支持体上に、赤外線吸収剤と露光により変色する変色材料とを含有し、赤外線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を、レーザー露光した後、版全面を露光して色画像を形成することを特徴とする色画像形成方法。

【請求項 3】

前記感光 - 感熱層が、更にラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有する層を設けて成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の色画像形成方法。

【請求項 4】

前記平版印刷版原版が、前記支持体と、前記感光 - 感熱層との間に、ラジカル重合性化合物及び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 又は 2 記載の色画像形成方法。

【請求項 5】

前記平版印刷版原版が、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、印刷機に装着後に画像記録することにより、印刷することが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 1 項に記載の色画像形成方法。

【請求項 6】

前記変色材料が、酸発生剤、酸増殖剤及び酸変色剤を含有することを特徴とする請求項 1 及び請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の色画像形成方法。

【請求項 7】

前記変色材料が、塩基発生剤、塩基増殖剤及び塩基変色剤を含有することを特徴とする請求項 1 及び請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の色画像形成方法。

【請求項 8】

前記変色材料が、ラジカル変色剤及び熱分解性ラジカル発生剤前駆体を含有することを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の色画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版上に色画像を形成する色画像形成方法に関する。詳細には、平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する方法、特に、印刷機上で現像可能な平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する色画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

従来の PS 版による印刷版の製版方法を、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】

10

20

30

40

50

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、露光済みの印刷版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、印刷版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、印刷版原版を露光後、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。

【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】

【0007】

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せること

10

20

30

40

50

が要望されている。

従って、本発明の目的は、レーザー露光により平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する方法、特に印刷機上で現像可能な平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成する色画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題に対し、鋭意検討を行った結果、親水性支持体上に、少なくとも1)赤外線吸収剤及び2)露光部と未露光部に色の変化が生じる変色材料を含有することを特徴とする感光-感熱層を有する赤外線レーザー対応の平版印刷版原版を用い、この原版にレーザー露光後全面加熱又は全面露光して色画像を形成する方法により上記課題が

10

解決されることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

【0009】

(1)支持体上に、赤外線吸収剤と露光により変色する変色材料とを含有し、赤外線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を、レーザー露光した後、版全面を加熱して色画像を形成することを特徴とする色画像形成方法。

(2)支持体上に、赤外線吸収剤と露光により変色する変色材料とを含有し、赤外線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を、レーザー露光した後、版全面を露光して色画像を形成することを特徴とする色画像形成方法。

【0010】

(3)前記感光-感熱層が、更にラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有する層を設けて成ることを特徴とする前記1又は2記載の色画像形成方法。

(4)前記平版印刷版原版が、前記支持体と、前記感光-感熱層との間に、ラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする前記1又は2記載の色画像形成方法。

(5)前記平版印刷版原版が、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、印刷機に装着後に画像記録することにより、印刷することが可能な平版印刷版原版であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の色画像形成方法。

20

【0011】

(6)前記変色材料が、酸発生剤、酸増殖剤及び酸変色剤を含有することを特徴とする前記1及び前記3～5のいずれか1項に記載の色画像形成方法。

(7)前記変色材料が、塩基発生剤、塩基増殖剤及び塩基変色剤を含有することを特徴とする前記1及び前記3～5のいずれか1項に記載の色画像形成方法。

(8)前記変色材料が、ラジカル変色剤及び熱分解性ラジカル発生剤前駆体を含有することを特徴とする前記2～5のいずれか1項に記載の色画像形成方法。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明の色画像形成方法によれば、レーザー露光により平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成すること、特に印刷機上で現像可能な平版印刷版原版上に視認性良好な色画像を形成することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の色画像形成方法について詳細に説明する。

本発明の色画像形成方法は、支持体上に、赤外線吸収剤と露光により変色する変色材料とを含有し、赤外線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(以下、単に「原版」という場合がある。)を、レーザー露光した後、版全面を加熱又は露光して色画像を形成することを特徴とする。

以下、まず、原版にレーザー露光する工程、全面加熱する工程及び全面露光する工程、さらに印刷方法について説明した後、本発明において用いられる平版印刷版原版について説明する。

50

【0014】

〔レーザー露光〕

本発明におけるレーザー露光とは、赤外線レーザー露光を意味し、レーザー照射により画像様に露光する。

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

1画素あたりの露光時間は、20μs以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10～300mJ/cm²であるのが好ましい。

10

【0015】

〔全面加熱〕

本発明の方法における一つの態様によれば、赤外線レーザーにより露光した後、印刷版原版全体を加熱する。この操作を施すことによって、印刷版原版上に鮮明な色画像が形成される。このため視認性が良好になり、印刷版上の露光画像を印刷前に確認することができる。

かかる全面加熱は、上記のごとき効果が得られる限りどのような条件（温度と時間）においても実施することができるが、加熱温度としては80以上が好ましく、100以上がより好ましい。80以上とすることによって、鮮明な色画像を形成することができる。また、加熱の上限温度は、印刷版原版を構成する成分が不必要な熱分解や熱反応を起こさない温度以下であることが好ましい。かかる温度としては、200以下が好ましく、より好ましくは180以下である。

20

一方、加熱する時間としては5秒以上が好ましく、10秒以上がより好ましい。5秒以上加熱することによって、鮮明な色画像を形成することができる。加熱時間に上限はないが、あまり長すぎると製版・印刷工程上好ましくないため、5分以下が好ましく、4分以下がより好ましい。

これらの加熱温度と加熱時間は、色画像を最大限に鮮明にするために適宜好ましい条件が選択される。

かかる全面加熱は、印刷版原版全体が加熱できる限り、どのような加熱機器を用いても良いが、印刷版全面をある程度均一に加熱できる装置が好ましい。このような加熱機器としては、オープン、ホットプレート、サーマルヘッド、或いは加熱装置を備えた印刷機版胴シリンダー等が挙げられる。

30

【0016】

〔全面露光〕

本発明の方法における別の態様によれば、赤外線レーザーにより露光した後、印刷版原版全体を露光する。この操作を施すことによって、印刷版原版上に鮮明な色画像が形成される。このため視認性が良好になり、印刷版上の露光画像を印刷前に確認することができる。

かかる全面露光は、上記のごとき効果が得られ、かつ印刷版原版の変色系以外の成分に影響を与えない限りどのような条件（露光波長と露光量と露光時間）においても実施することができる。これらの露光波長と露光量と露光時間は、色画像強調の効果を最大限に発揮するために適宜好ましい条件が選択される。このうち、露光波長としては200nm～700nmが好ましい。露光量としては、0.1mJ/cm²～500mJ/cm²が好ましく、1～400mJ/cm²がより好ましい。また露光時間は、上記露光量が与えられるかぎり制限はないが、印刷版処理時間の関係から5分以内が好ましく、4分以内がより好ましい。かかる全面露光は、印刷版原版全体が露光できる限り、どのような露光機器を用いても良いが、印刷版全面を均一に露光できる装置を用いることが好ましい。露光光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンアーク灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカ

40

50

ドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー、YAGレーザー、発光ダイオードレーザー、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源に代表される光エネルギー源や、EB発生装置による電子線源等が挙げられる。

【0017】

〔印刷方法〕

本発明においては、上述のようにして色画像を形成した後、色画像の形成された原版を用いてなんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷することができる。

具体的には、平版印刷版原版を赤外線レーザーで露光した後、全面加熱又は全面露光し、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、印刷機上において上述のレーザー露光し、全面加熱又は全面露光を行った後、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等により印刷作業を行うことができる。

10

【0018】

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、全面加熱又は全面露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく水性成分と油性インキとを供給して印刷すると、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及び/又は油性インキによって、未硬化の感光-感熱層が溶解し又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。

20

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。水性成分及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、露光部分は変色するので視認性に優れる。

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

【0019】

〔平版印刷版原版〕

次に、本発明の色画像形成方法に用いられる平版印刷版原版について説明する。

本発明において用いられる平版印刷版原版は、たとえば、親水性支持体と、該親水性支持体上に形成された、赤外線吸収剤及び露光により変色する変色材料を有する感光-感熱層とを具備してなる赤外線レーザー対応の平版印刷版原版である。

30

【0020】

上記平版印刷版原版は、現像処理工程無しで印刷版となすことが可能な印刷版原版、すなわち、画像記録後の現像処理工程を経ることなく印刷機に装着し、又は印刷機装着後に画像記録して印刷可能なものであることが好ましく、下記に示される(1)機上現像型平版印刷版原版及び(2)無処理(無現像型)平版印刷版原版が挙げられる。

【0021】

(1)機上現像型平版印刷版原版：

露光により湿し水及び/又はインキに対する溶解性もしくは分散性が変化するか、又は、露光により湿し水又はインキに対する親和性の異なる隣接層に対する接着性が変化する感光-感熱層を有し、画像露光後、印刷機上で湿し水及び/又はインキを版面に供給することで現像しうる平版印刷版原版。

40

【0022】

(2)無処理(無現像型)平版印刷版原版：

露光により湿し水又はインキに対する親和性が表面で変化する感光-感熱層を有し、画像露光後、感光-感熱層の除去を伴わず印刷可能な平版印刷版原版。

【0023】

50

上記平版印刷版原版は、上記(1)及び(2)の好ましい平版印刷版原版であれば特に制限はない。しかし、後述の通り、機上現像型平版印刷版原版は、感光-感熱層が架橋構造を必ずしも有していないため、感光-感熱層中で露光により色変化を生じる変色系がより高いモビリティを有し、色変化の反応性が向上しやすい。従って、感光-感熱層が架橋構造を有する(2)無処理(無現像)型より、(1)機上現像型平版印刷版原版がより好ましい。

【0024】

具体的には、特許第2938397号明細書、特開2001-277740号、特開2001-277742号、特開2002-287334号、特開2001-96936号、特開2001-96938号、特開2001-180141号、特開2001-162960号の各公報、国際公開第00/16987号、国際公開第01/39985号の各パンフレット、欧州特許出願公開第990517号、欧州特許出願公開第1225041号、米国特許第6465152号の各明細書、特開平6-317899号公報、国際公開第96/35143号パンフレット、欧州特許出願公開第652483号明細書、特開平10-10737号、特開平11-309952号の各公報、米国特許第6017677号、米国特許第6413694号の各明細書等に記載の版材の基本構造を採用することができる。

10

【0025】

以下、上記平版印刷版原版の構成要素について詳しく説明する。

【0026】

上記平版印刷版原版では、赤外線レーザー露光による赤外線吸収剤の発熱によって色変化する。この色変化によって、露光部と未露光部との色相の差や明度の差、いわゆる焼き出し画像を生成し、良好な視認性が得られる。

20

【0027】

(感光-感熱層)

まず、感光-感熱層について説明する。感光-感熱層は、赤外線吸収剤及び変色材料を必須の構成成分とするが、この層は画像形成層として用いられてもよいし、あるいはオーバーコート層などその他の層として用いられてもよい。好ましくは、画像形成成分として後述する印刷画像を形成するための要素を有する層である。

以下、感光-感熱層の構成成分について説明する。

30

【0028】

<赤外線吸収剤>

本発明において上記感光-感熱層に用いられる上記赤外線吸収剤は、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。

【0029】

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

40

【0030】

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

50

のシアニン染料等を挙げることができる。

【0031】

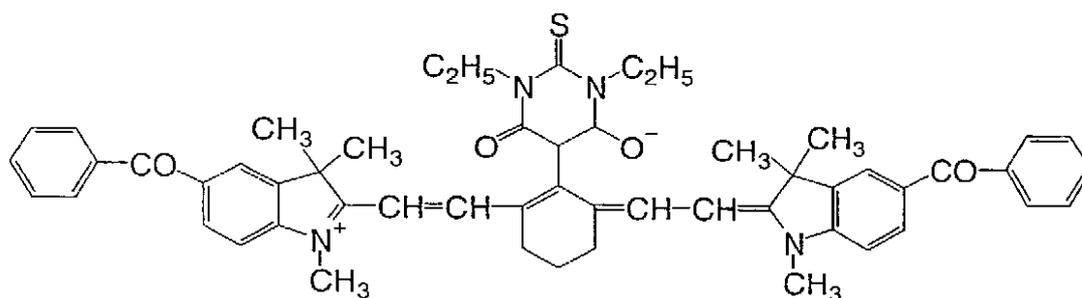
また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号明細書)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

10

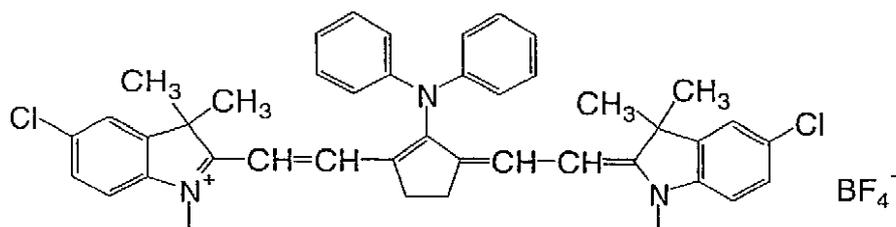
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0032】

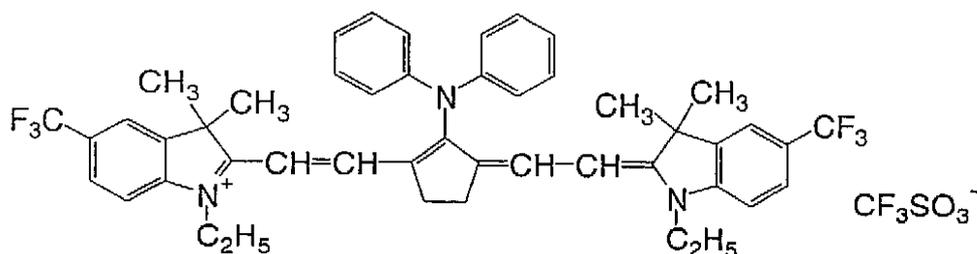
【化1】



20



30



40

【0033】

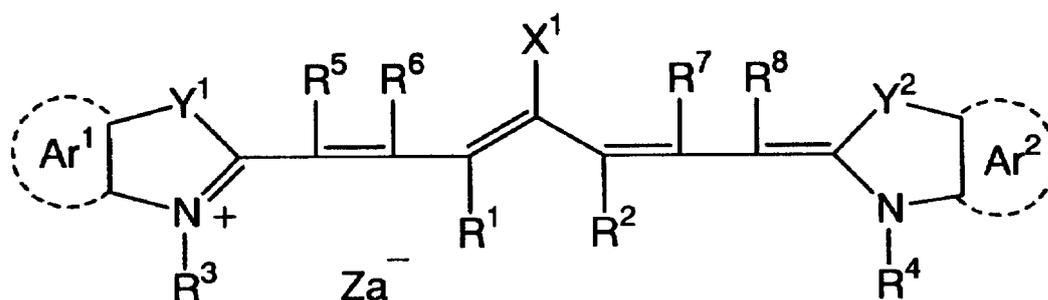
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(I)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0034】

50

【化2】

一般式(I)



10

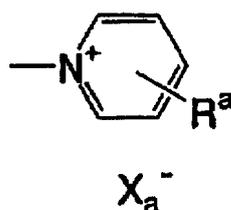
【0035】

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

20

【0036】

【化3】



30

【0037】

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。

【0038】

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、 Za^- 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

40

50

性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- 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。

【0039】

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ことができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。 10

【0040】

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。

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。 20

【0041】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。 30

【0042】

顔料の粒径は $0.01\mu m \sim 10\mu m$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu m \sim 1\mu m$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu m \sim 1\mu m$ の範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の感光-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。

【0043】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が利用できる。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、デスペルザー、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。 40

【0044】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、感光-感熱層を2層以上の層で構成して他の成分とは別々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製した際に、感光-感熱層の波長 $760nm \sim 1200nm$ の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で $0.3 \sim 1.2$ の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。この範囲で、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 50

像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

【0045】

感光 - 感熱層の吸光度は、感光 - 感熱層に添加する赤外線吸収剤の量と感光 - 感熱層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版原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。

【0046】

<露光部と未露光部に色の変化が生じる変色材料>

本発明において、感光 - 感熱層に用いられる上記変色材料は、露光部と未露光部とに色の変化を生じさせるための材料であり、レーザー露光とそれに続く全面加熱又は全面露光によって変色し、これにより露光部と未露光部とに色の変化を生じる材料である。この条件を満たす限り種々の変色材料を使用することができるが、好ましい変色材料としては、レーザー露光に続いて全面加熱を行う場合は、(1)酸発生剤と酸増殖剤と酸変色剤とからなる変色材料、及び(2)塩基発生剤と塩基増殖剤と塩基変色剤とからなる変色材料が挙げられ、レーザー露光に続いて全面露光を行う場合は、(3)ラジカル変色剤及び熱分解性ラジカル発生剤前駆体からなる変色材料が挙げられる。

【0047】

本発明において、上記成分は感光 - 感熱層に含有してもよく、後述するオーバーコート層などの感光 - 感熱層とは異なる層に含有させることもできる。上記成分を平版印刷版原版中の感光 - 感熱層とは異なる層に含有させる場合には特にオーバーコート層であることが好ましい。また、上記成分を感光 - 感熱層とオーバーコート層の両方に含有させることもできる。

以下に、好ましい変色材料について説明する。

【0048】

(1)酸発生剤と酸増殖剤と酸変色剤とを含む変色材料

[酸発生剤]

本発明において用いられる上記酸発生剤は、光又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ることができる。

【0049】

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, *Teh, 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 Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号明細書、米国特許3,902,114号明細書、欧州特許第233,567号明細書、同297,443号明細書、同297,442号明細書、米国特許第4,933,377号明細書、同410,201号明細書、同339,049号明細書、同4,760,013号明細書、同4,734,444号明細書、同2,8

10

20

30

40

50

33, 827号明細書、獨国特許第2, 904, 626号明細書、同3, 604, 580号明細書、同3, 604, 581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, *Teh, 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, 905, 815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. M. 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2-161445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. Amitt 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0290, 750号明細書、同046, 083号明細書、同156, 535号明細書、同271, 851号明細書、同0, 388, 343号明細書、米国特許第3, 901, 710号明細書、同4, 181, 531号明細書、特開昭60-198538号公報、特開昭53-133022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0199, 672号明細書、同84515号明細書、同199, 672号明細書、同044, 115号明細書、同0101, 122号明細書、米国特許第4, 618, 564号明細書、同4, 371, 605号明細書、同4, 431, 774号明細書、特開昭64-18143号公報、特開平2-245756号公報、特開平4-365048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61-166544号公報等に記載のジスルホン化合物、特開昭50-36209号公報(米国特許第3969118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55-62444号公報(英国特許第2038801号明細書)記載あるいは特公平1-11935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。

【0050】

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。

【0051】

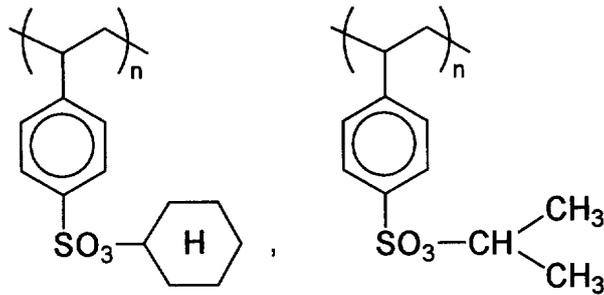
10

20

30

40

【化4】



10

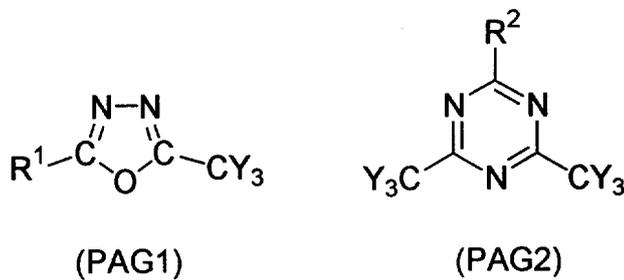
【0052】

上記光、熱又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又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0053】

【化5】



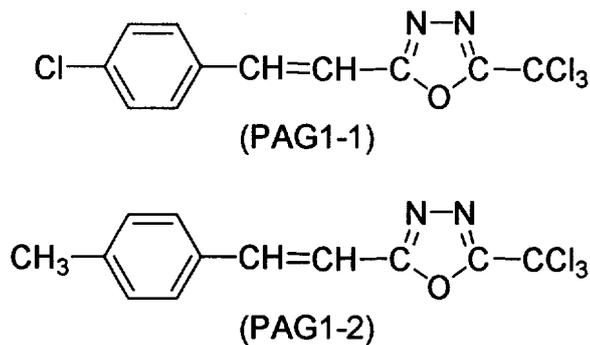
20

【0054】

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は塩素原子又は臭素原子を示す。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。

【0055】

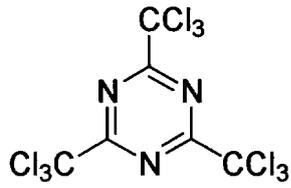
【化6】



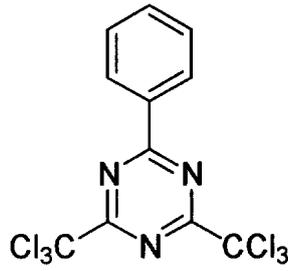
40

【0056】

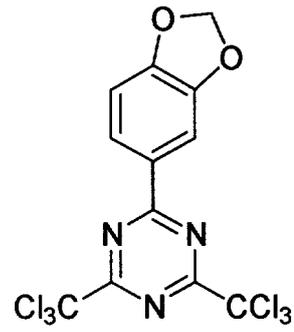
【化7】



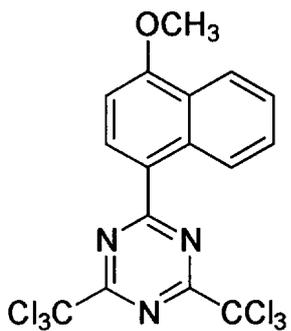
(PAG2-1)



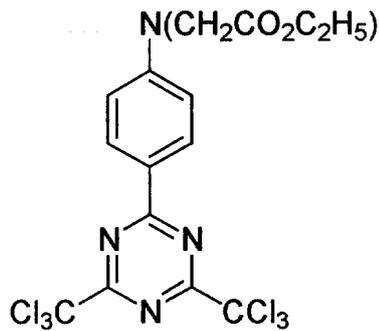
(PAG2-2)



(PAG2-3)



(PAG2-4)



(PAG2-5)

10

20

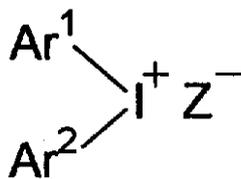
【0057】

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

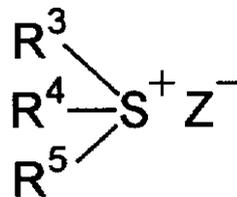
30

【0058】

【化8】



(PAG3)



(PAG4)

40

【0059】

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、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0060】

50

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 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリー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、カルボキシ基、ヒドロキシ基及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、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

また R^3 、 R^4 、 R^5 のうちの 2 つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0061】

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。

10

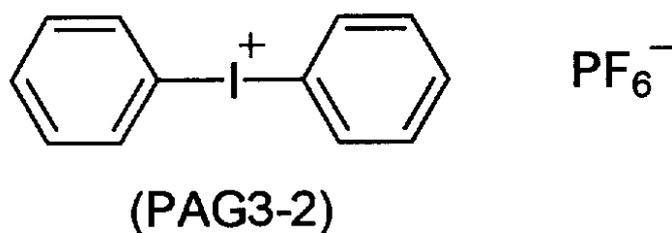
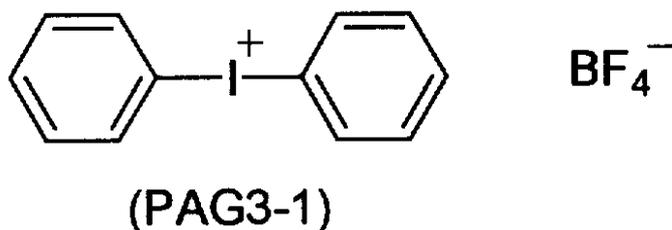
【0062】

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。

【0063】

【化9】

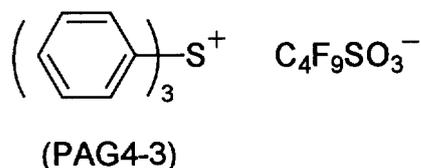
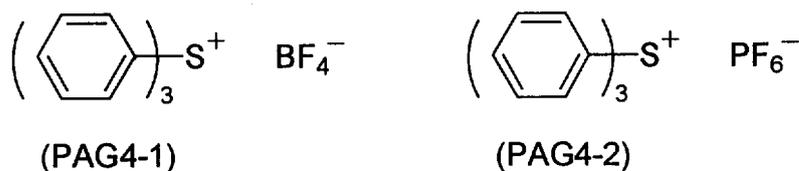
20



30

【0064】

【化10】



10

【0065】

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. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、B. Goethas et al, Bull. Soc.Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号明細書、特開昭53-101331号公報等に記載の方法により合成することができる。

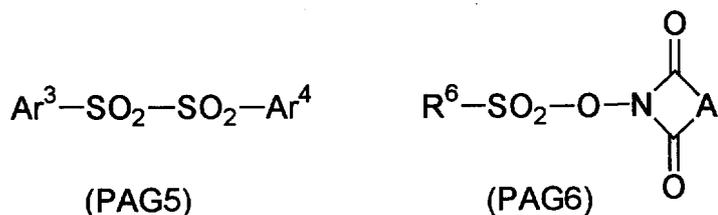
20

【0066】

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0067】

【化11】



30

【0068】

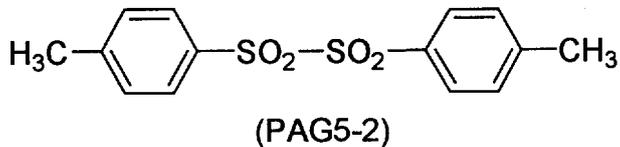
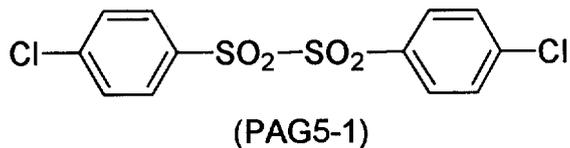
式中 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^6 は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリレン基を示す。

40

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。

【0069】

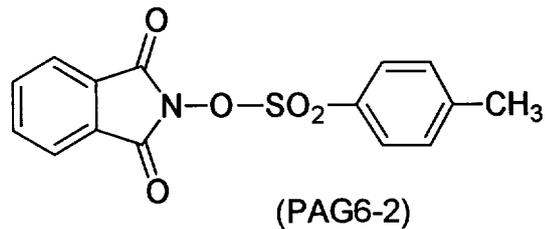
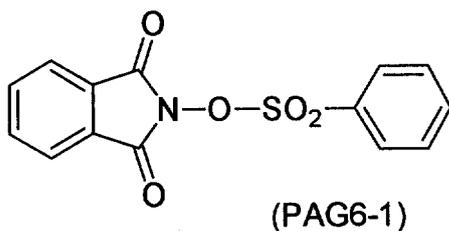
【化12】



10

【0070】

【化13】



20

【0071】

上記酸発生剤の使用量は、上記感光 - 感熱層の全固形分に対して通常 0.1 ~ 50 質量%、より好ましくは 1 ~ 40 質量% である。上記範囲内において、感及び画像強度が良好となる。

【0072】

〔酸増殖剤〕

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。

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。更に具体的には、以下の通りである。

30

40

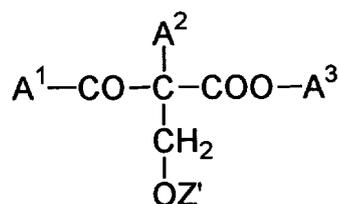
【0073】

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などの pK_a が 3 以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。具体的には以下の低分子化合物を例示することができる。第一に、一般式(14)で表される有機酸エステル化合物を挙げることができる。

【0074】

【化 1 4】

一般式 (1 4)



10

【0075】

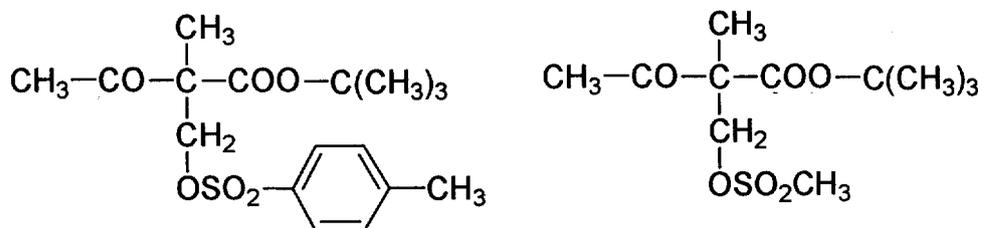
(式中、 A^1 は炭素原子数 1 ~ 6 までのアルキル基又は芳香環炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 A^2 は炭素原子数 1 ~ 6 までのアルキル基を示し、 A^3 はビス(p-アルコキシフェニル)メチル基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシル基又はテトラヒドロピラニル基から選択される基を示し、 Z' は酸解離定数(pKa)が3以下である $\text{Z}'\text{OH}$ で示される酸の残基を示す。)

この化合物に酸が作用すると、エステル基が分解してカルボン酸となり、これがさらに脱カルボン酸を起こしてから($\text{Z}'\text{OH}$)が容易に脱離する。具体的な例を以下に示す。

20

【0076】

【化 1 5】



30

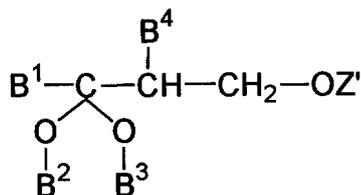
【0077】

第二に、一般式(15)で表されるアセタール又はケタール基を持つ有機酸エステルを挙げることができる。

【0078】

【化 1 6】

一般式 (1 5)



40

【0079】

(式中、 Z' は前記と同じ意味を持ち、 B^1 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は芳香環炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基であり、 B^2 、 B^3 はメチルあるいはエチ

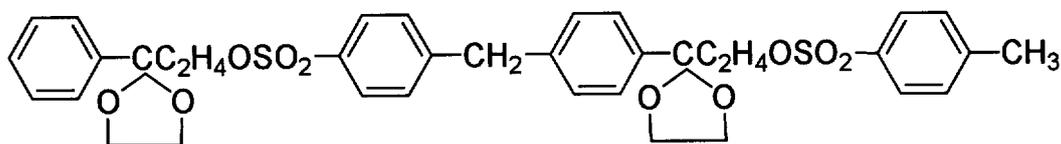
50

ル基又は両者でエチレン又はプロピレン基を形成し、 B^4 は水素原子又はメチル基を示す。)

この化合物は酸の作用でアセタールあるいはケタールが分解して -アルデヒドあるいはケトンとなり、これから $Z'OH$ が容易に脱離する。具体的な例を以下に示す。

【0080】

【化17】



10

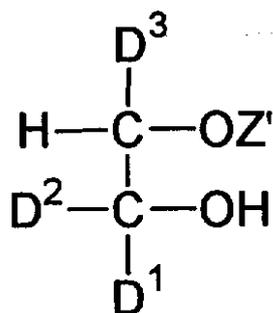
【0081】

第三に、一般式(16)で表される有機酸エステルを挙げるができる。

【0082】

【化18】

一般式(16)



20

30

【0083】

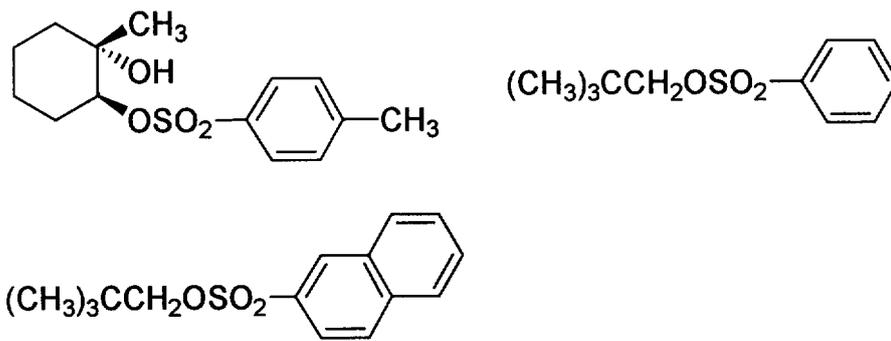
(式中、 Z' は前記と同じ意味を持ち、 D^1 、 D^2 は水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基又は芳香環炭素原子数6~20のアリール基を示し、 D^3 は炭素原子数1~6のアルキル基を示し、 D^2 と D^3 で脂環状構造を形成するアルキレンあるいは置換アルキレン基を示す。)

40

この化合物は、酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成し、水素移動してから $Z'OH$ が発生するものと推定される。具体的な例を以下に示す。

【0084】

【化19】



10

【0085】

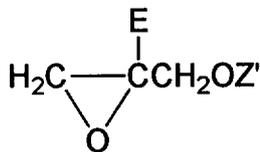
第四に、一般式(17)で表されるエポキシ基を有する有機酸エステルを挙げることができる。

【0086】

【化20】

一般式(17)

20



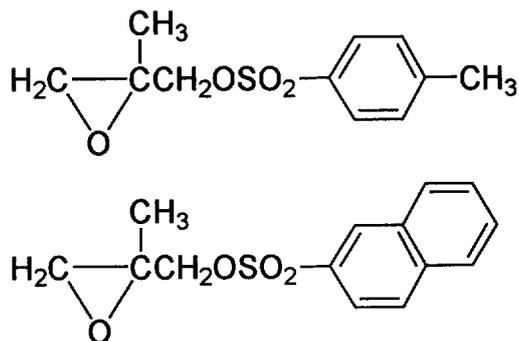
【0087】

(式中、Z'は前記と同じ意味を持ち、Eは炭素原子数1～6までのアルキル基又はフェニル基を示す。)

この化合物に酸が作用すると、エポキシ環の開環の生成に伴って、炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果として有機酸が発生するものと推定される。具体的な例を以下に示す。

【0088】

【化21】



40

【0089】

これらの化合物は酸が作用しない限り室温で安定に存在する。これらの化合物の酸触媒

50

分解が引き起こされるためには一定以上の酸強度が必要とされるが、酸解離定数 pK_a で約 3 以下であることが望ましい。これ以上の酸解離定数、すなわち、これ以上に弱い酸であれば、酸増殖剤の反応を引き起こすことができない。

このような低分子化合物を酸増殖剤として用いる場合、その使用量は、上記酸発生剤 100 質量部に対して 100 ~ 2000 質量部とするのが、露光部と未露光部との色差を鮮明にする点で好ましく、150 ~ 1500 質量部とするのが更に好ましい。

【0090】

また、本発明においては、側鎖に酸分解性末端基とスルホン酸発生基とを有する高分子化合物を酸増殖剤として用いることもできる。

この高分子化合物は、エステル基、ケタール基、チオケタール基、アセタール基及び第三級アルコール基から選択される、酸により分解する末端基と、該末端基に隣接して該末端基が分解することにより分解してスルホン酸を発生させる基とを側鎖に有するが、より具体的にはこの側鎖構造は、下記一般式 (II) で表されるものであることが好ましい。

一般式 (II)



(式中、 W^1 はエステル基、ケタール基、チオケタール基、アセタール基及び第三級アルコール基から選択される、酸により分解する基を示し、L は一般式 (II) で表される構造単位をポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る連結基を示す。)

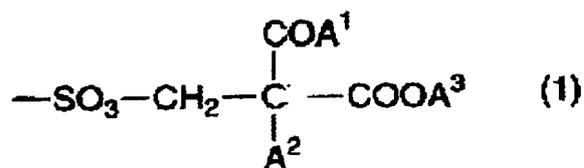
即ち、上記一般式 (II) 中、 $-L-SO_3-$ で表される部分は、末端の W^1 で表される酸分解性基の分解に伴って分解して、スルホン酸を発生させる基を表し、L は非金属原子からなる多価の連結基であって、より具体的には下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0091】

10

20

【化23】



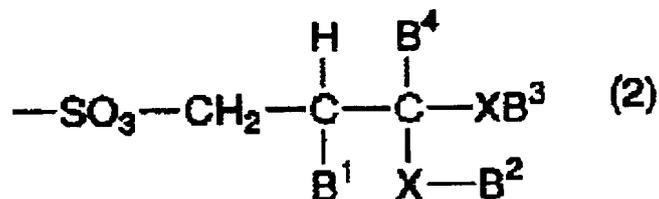
10

【0094】

(式中、 A^1 はアルキル基、もしくはアリアル基を示し、 A^2 は水素原子、アルキル基、もしくはアリアル基を示し、 A^3 は酸の作用により分解するカルボキシル基の保護基を表す。)

【0095】

【化24】



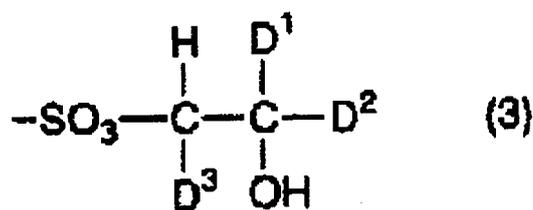
20

【0096】

(式中、 B^1 及び B^4 は水素原子、アルキル基、もしくはアリアル基を示し、 X は酸素原子、もしくは硫黄原子、 B^2 及び B^3 はアルキル基、もしくはアリアル基を表す。)

【0097】

【化25】



30

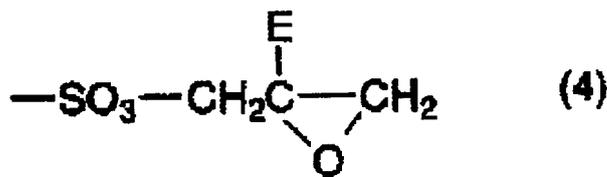
【0098】

(式中、 D^1 及び D^2 は水素原子、アルキル基、もしくはアリアル基を示し、 D^3 はアルキル基、もしくはアリアル基を表す。)

40

【0099】

【化 2 6】



10

【0100】

(式中、E は水素原子、アルキル基、もしくはアリアル基を表す。)

まず、前記一般式(1)で示される化合物について説明する。

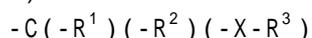
前記一般式(1)において、A¹はアルキル基、もしくはアリアル基を示し、A²は水素原子、アルキル基、もしくはアリアル基を示し、A³は酸の作用により分解するカルボキシル基の保護基を表す。ここで、A¹はメチル、エチルなどの炭素数1~20までのアルキル基；フェニル、4-メトキシフェニルなどの如き炭素数6~20までのアリアル基を表す。A²は水素原子もしくはメチル、エチルなどの炭素数1~20までのアルキル基、もしくはフェニル、4-メトキシフェニルなどのような炭素数6~20までのアリアル基を表す。A¹又はA²は、さらにアルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。A³は酸の作用により分解する基であり一般的にカルボキシル基の保護基として用いられる原子団を有用に用いることができる。この様な原子団としては T.W.Greene著 "Protective Groups in Organic Synthesis" John Wiley

20

& Sons, Inc (1991)に記載の、カルボキシル基の保護基であり、かつ酸の作用により脱保護される原子団を挙げることができる。これらの原子団のうち、特に好ましいA³の具体的な例としては下記一般式(1A)~(1D)の構造を用いることができる。

【0101】

一般式(1A)



30

【0102】

式中、R¹は水素原子もしくはメチル、エチルなどの炭素数1~20までのアルキル基；テトラヒドロフランなどのように—X—R³と結合し環を形成する基；1-メトキシシクロヘキシルなどのように—R²と結合し環を形成する基を表す。R²はR¹と同義、もしくはメトキシ、エトキシ、2-クロロエトキシなどのような炭素数1~20までのアルコキシ基を表す。Xは酸素原子、もしくは硫黄原子を、R³はメチル、エチル、2-クロロエチル、ベンジル、4-メトキシベンジル、2-(トリメチルシリル)エチル、2-(t-ブチルジメチルシリル)エチル基のような炭素数1~20までのアルキル基、フェニル、4-メトキシフェニルなどのような炭素数6~20までのアリアル基を表す。ここで、R¹~R³は、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。一般式(1A)で表される原子団の具体的な例としては、メトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、p-メトキシベンジルオキシメチル、(4-メトキシフェノキシ)メチル、グアイアコルメチル、t-ブトキシメチル、4-ペンテノイルメチル、t-ブチル-ジメチルシリルオキシメチル、2-エトキシメトキシメチル、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル、テトラヒドロピラニル、3-プロモテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、1-メトキシシクロヘキシル、4-メトキシテトラヒドロピラニル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル、S,S-ジオキシ

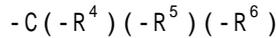
40

50

ド - 4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル、1 - [(2 - クロロ - 4 - メチル) フェニル] - 4 - メトキシピペリジン - 4 - イル、1,4 - ジオキサソ - 2 - イル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフラニル、2,3,3a,4,5,6,7,7a - オクタヒドロ - 7,8,8 - トリメチル - 4,7 - メタノベンゾフラン - 2 - イルなどの置換メチルエーテルを挙げることができる。

【 0 1 0 3 】

一般式 (1B)



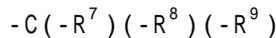
【 0 1 0 4 】

式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立にメチル、エチル、2 - クロロエチル、2 - フェネチルなどの炭素数 1 ~ 20 までのアルキル基を表す。このアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。一般式 (1B) で表される原子団の具体的な例としては、*t* - ブチル、*t* - オクチルなどを挙げることができる。

10

【 0 1 0 5 】

一般式 (1C)



【 0 1 0 6 】

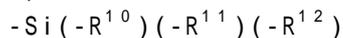
式中、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子もしくはメチル、エチルなどの炭素数 1 ~ 20 までのアルキル基、もしくはフェニル、4 - メトキシフェニルなどのような炭素数 6 ~ 20 までのアリール基を表し、 R^9 はフェニル、4 - メトキシフェニルなどのような炭素数 6 ~ 20 までのアリール基を表す。 R^7 ~ R^9 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。一般式 (1C) で表される原子団の具体的な例としては、4 - メトキシベンジル、3,4 - ジメトキシベンジル、2 - ピコリル、ジフェニルメチル、5 - ジベンゾスベリル、トリフェニルメチル、*p* - ナフチルジフェニルメチル、*p* - メトキシフェニルジフェニルメチル、4,4',4'' - トリス (ベンゾイルオキシフェニル) メチル、3 - (イミダゾール - 1 - イルメチル) ピス (4',4'' - ジメトキシフェニル) メチル、9 - アンズリル、9 - (9 - フェニル) キサンテニル、9 - (9 - フェニル - 10 - オキソ) アンズリル、*p* - メチルシンナミルなどを挙げることができる。

20

30

【 0 1 0 7 】

一般式 (1D)



【 0 1 0 8 】

式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はメチル、エチルなどの炭素数 1 ~ 20 までのアルキル基、もしくはフェニル、4 - プロモフェニル、4 - メトキシフェニルなどのような炭素数 6 ~ 20 までのアリール基を表す。 R^{10} ~ R^{12} はそれぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。一般式 (1D) で表される原子団の具体的な例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*t* - ブチルジメチルシリル、*t* - ブチルジフェニルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、*t* - ブチルメトキシフェニルシリルなどを挙げることができる。

40

【 0 1 0 9 】

次に、一般式 (2) で表される化合物について説明する。

前記一般式 (2) 中、 B^1 及び B^4 は水素原子、アルキル基、もしくはアリール基を示し、 X は酸素原子、もしくは硫黄原子、 B^2 及び B^3 はアルキル基、もしくはアリール基を表す。 B^1 ~ B^4 のアルキル基、アリール基としてはメチル、エチルなどの炭素数 1 ~ 20 までのア

50

ルキル基、もしくはフェニル、4-メトキシフェニルなどのような、炭素数6~20までのアリール基を挙げることができる。B²、B³はともに結合して環を形成していても良い。B¹~B⁴はそれぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。-C(-XB²)(-XB³)を含む構造の具体例としては、ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス(2,2,2-トリクロロエチル)ケタール、ジベンジルアセタール、ジベンジルケタール、1,3-ジオキソラン、4-フェニル-1,3-ジオキソラン、4-プロモ-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキササン、4-フェニル-1,3-ジオキササン、4-プロモ-1,3-ジオキササン、1,3-オキサチオランなどのケタール及びアセタールを挙げることができる。

10

【0110】

また、前記一般式(3)式中、D¹及びD²は水素原子、アルキル基、もしくはアリール基を示し、D³はアルキル基、もしくはアリール基を表す。D¹~D³のアルキル基、アリール基としてはメチル、エチルなどの炭素数1~20までのアルキル基、もしくはフェニル、4-メトキシフェニルなどのような炭素数6~20までのアリール基を挙げることができる。D¹、D²はともに結合して環を形成していても良い。D¹~D³のアルキル基、アリール基は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。

【0111】

前記一般式(4)式中、Eは水素原子、アルキル基、もしくはアリール基を表す。Eのアルキル基、アリール基としてはメチル、エチルなどの炭素数1~20までのアルキル基、もしくはフェニル、4-メトキシフェニルなどのような炭素数6~20までのアリール基を挙げることができる。前記Eのアルキル基、アリール基は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基などの置換基で置換されていてもよい。

20

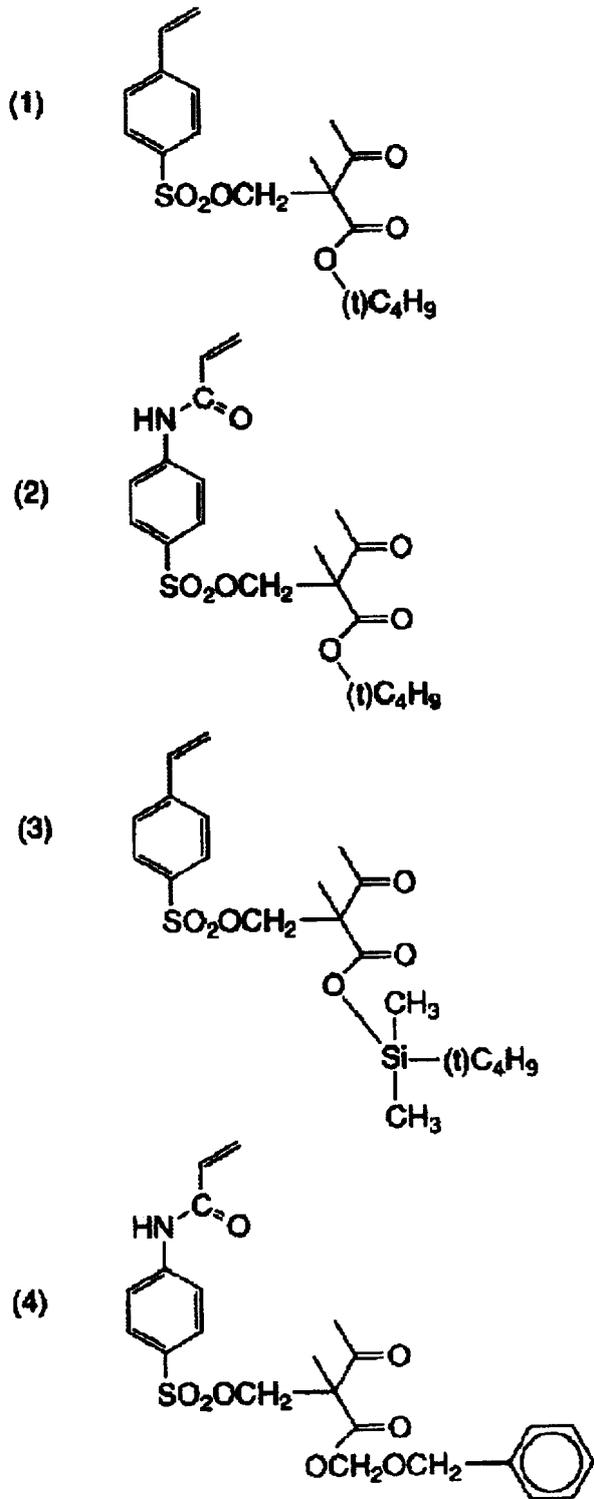
【0112】

本発明に用い得る一般式(1)~(4)に示す官能基を側鎖に有する高分子化合物に代表される如きスルホン酸発生型高分子化合物をより具体的に示すと、下記に示すモノマーをラジカル重合して得られる高分子化合物を挙げることができる。モノマーの具体例としては下記化合物を挙げることができるが、本発明はこれにより限定されるものでない。

30

【0113】

【化 2 7】



10

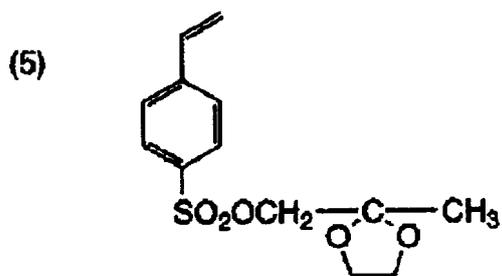
20

30

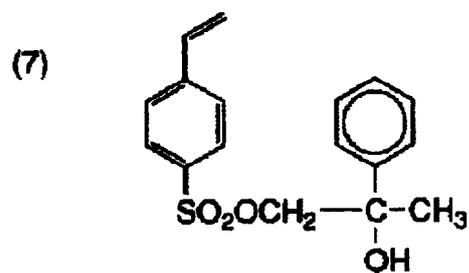
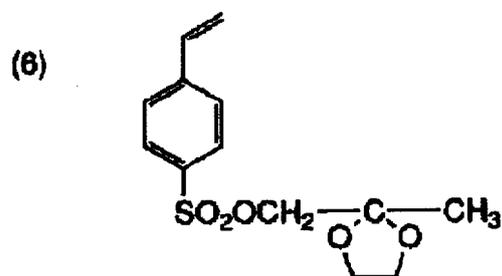
40

【 0 1 1 4 】

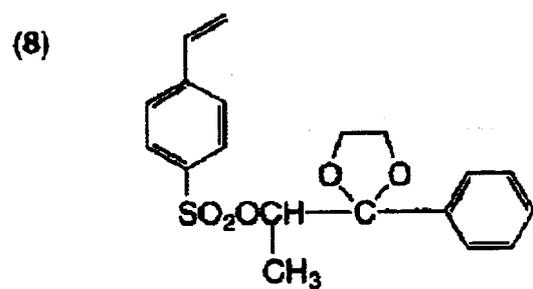
【化 2 8】



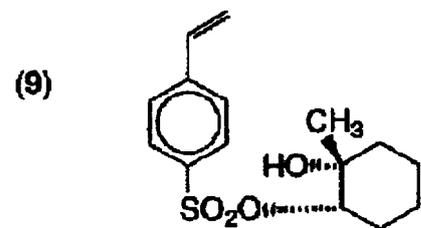
10



20



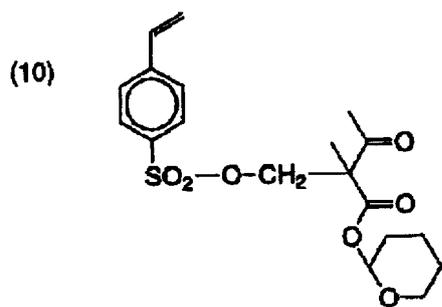
30



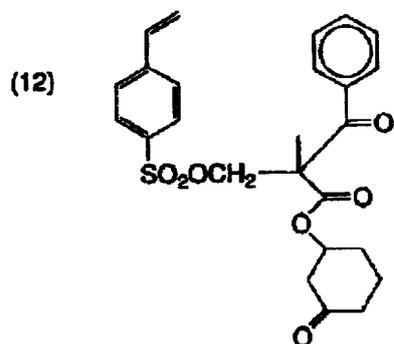
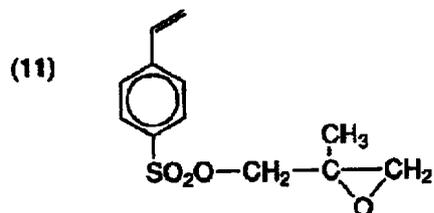
40

【 0 1 1 5】

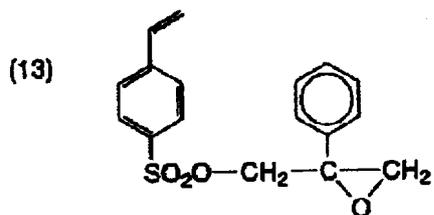
【化 2 9】



10



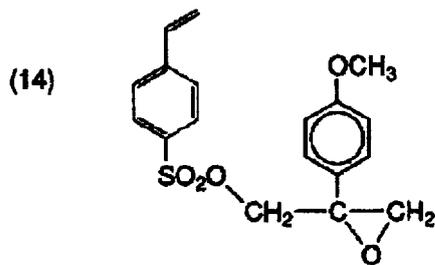
20



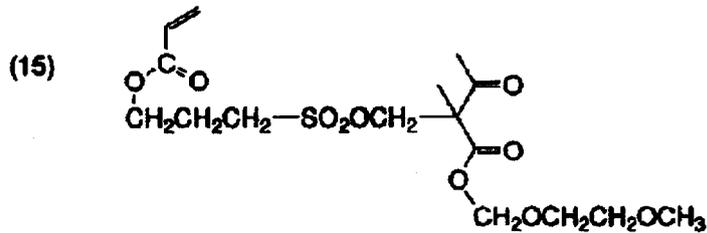
30

【 0 1 1 6】

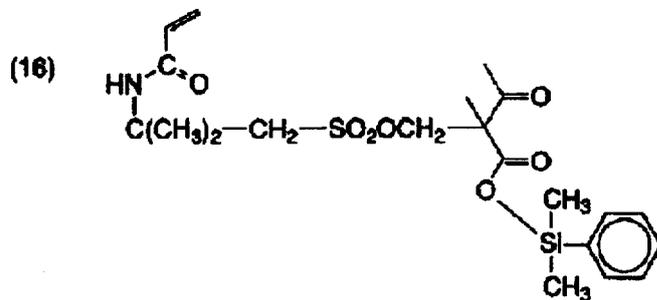
【化 3 0】



10



20



30

【 0 1 1 7】

上記高分子化合物は、上述のモノマーを用い、ラジカル重合により得られるものが好ましく用いられるが、このようなスルホン酸発生型の高分子化合物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、一般式(1)に代表されるスルホン酸発生構造単位を有するモノマーと、それ以外の他のモノマーとの共重合体であっても良い。本発明において、さらに好適に使用されるスルホン酸発生型の高分子化合物は、上記一般式(1)で表される構造単位を有するモノマーと公知の他のモノマーを用い、ラジカル重合により得られる共重合体である。

【 0 1 1 8】

共重合体に用いられる上記の他のモノマーとしては、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーが挙げられる。アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベ

40

50

ンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0119】

メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

10

【0120】

アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

20

【0121】

メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

30

【0122】

ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

40

【0123】

これらの他のモノマーのうち特に好適に使用されるのは、炭素数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類及び、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリルである。またこれらのモノマーの他に、架橋反応性を有するモノマーと共重合してもよい。架橋

50

反応性を有するモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミド、オメガー(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレートなどを好ましく用いることができる。これらを用いた共重合体中に含まれるスルホン酸発生基を含む構成単位(モノマー)の割合は、5質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは10質量%以上である。5質量%より少ないと現像が好適に行えず、また10質量%より少ないと現像後に現像残膜が発生する虞があるため好ましくない。また、本発明で使用されるスルホン酸発生型高分子化合物の分子量は、好ましくは質量平均分子量で2000以上であり、更に好ましくは5000~30万の範囲であり、数平均分子量で好ましくは800以上であり、更に好ましくは1000~25万の範囲である。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~10の範囲である。これらの高分子化合物は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでも良いが、ランダムポリマーであることが好ましい。

10

【0124】

上記高分子化合物を合成する際に用いられる好適な溶媒としては、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、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独であるいは2種以上混合して用いられる。

20

【0125】

上記高分子化合物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、過酸化物開始剤等重合開始剤として公知の化合物を任意に選択して使用できる。

【0126】

上記高分子化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。これら高分子化合物は、上記酸発生剤100質量部に対して100~10000質量部とするのが、露光部と未露光部との色差を鮮明にする点で好ましく、150~5000質量部とするのが更に好ましい。

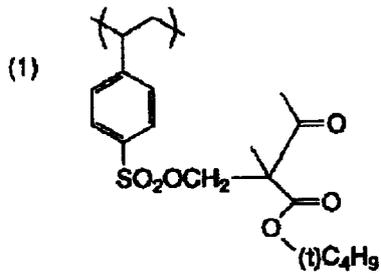
30

【0127】

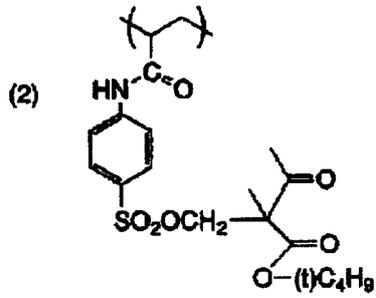
本発明で使用される高分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれにより限定されるものでない。

【0128】

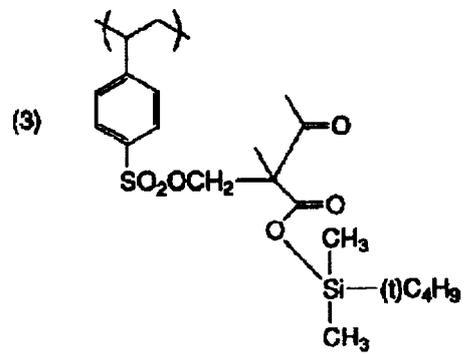
【化 3 1】



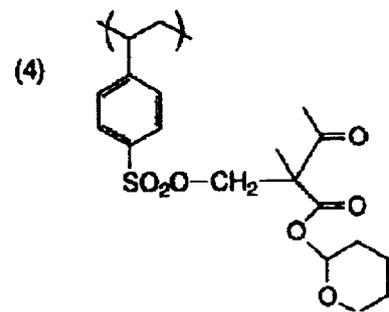
10



20



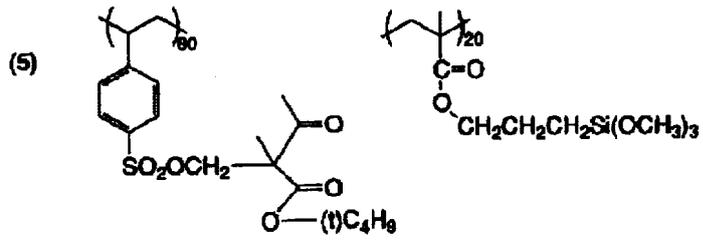
30



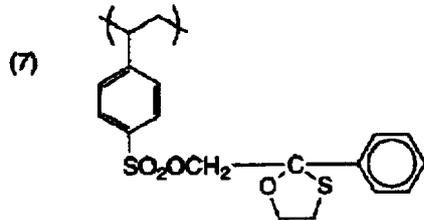
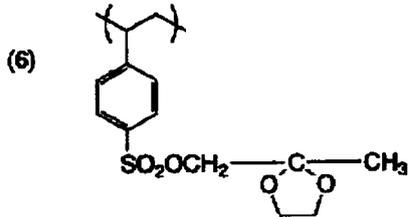
【 0 1 2 9 】

40

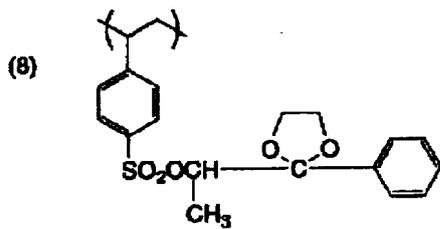
【化 3 2】



10



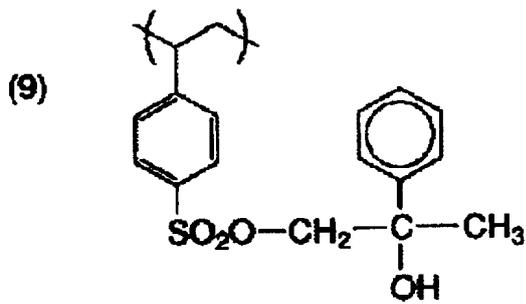
20



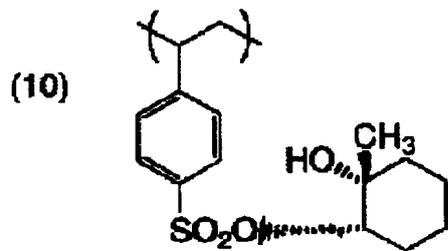
30

【 0 1 3 0 】

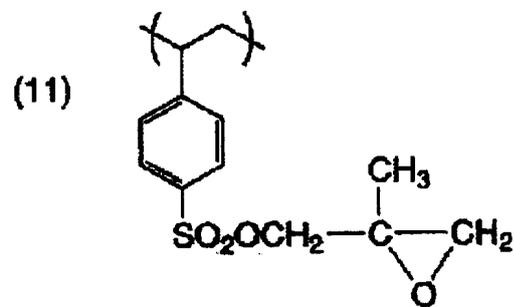
【化 3 3】



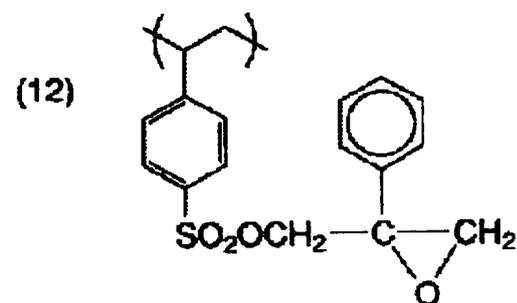
10



20



30



40

【 0 1 3 1】

また、本発明においては、3,4-二置換-シクロブテ-3-エン-1,2-ジオン（以下、「スクエア酸誘導体」という場合がある）を上記酸増殖剤として用いることもできる。該スクエア酸誘導体は酸感受性物質の色変化を行うのに非常に適した強力な酸であり、好ましく用いることができる。特に好ましいスクエア酸誘導体は、スクエア酸環に、酸素原子、アルキル基又はアルキレン基、部分的に水素化したアリール基又はアリレン基、又はアラルキル基を介して結合するものである。これらのスクエア酸誘導体の酸触媒分解は、誘導体の元のアルコキシ、アルキレンオキシ、アリールオキシ、アリレンオキシ、又はアラルコキ

50

シ基の水酸基との置換を生じ、これにより水酸基を1つ有するスクエア酸又はスクエア酸誘導体を生成する。

【0132】

本発明において用いることができるスクエア酸誘導体としてのスクエア酸エステルとしては、以下のもの等が挙げられる。

(a)スクエア酸の一級エステル又は二級エステルであって、エステルの炭素原子(すなわち、スクエア酸環の-O-原子に直接結合した炭素原子)が非塩基性のカチオン安定化基を有するエステルである。このカチオン安定化基は、例えば、 sp^2 もしくは sp 混成炭素原子、又は酸素原子であり得る；

(b)スクエア酸の三級エステルであって、エステルの炭素原子が、それに直接結合した sp^2 又は sp 混成炭素原子を有しないエステルである；及び

(c)スクエア酸の四級エステルであって、エステルの炭素原子が、それに直接結合した sp^2 又は sp 混成炭素原子を有するエステルである。ただし、この sp^2 又は sp 混成炭素原子(又は、1つよりも多いこのような原子が炭素原子に直接結合している場合、少なくとも1つのこれらの sp^2 又は sp 混成炭素原子)が電子吸引基と結合している。

【0133】

このような酸増殖剤の配合割合は、上記酸発生剤100質量部に対して、100~2000質量部とするのが、露光部と未露光部との色差を鮮明にする点で好ましく、150~1500質量部とするのが更に好ましい。

【0134】

[酸変色剤]

本発明に用いられる酸変色剤としては、酸の作用によって発色(無色から有色の変化)、消色(有色から無色の変化)、変色(有色から別の有色への変化)のいずれかを起こす化合物であればいずれも好適に使用できる。このような色素の例としては、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサントン化合物、フルオラン化合物、 β -アジン化合物、スピロピラン化合物、及び特開2001-277730号公報記載の化合物が挙げられる。中でも、トリアリールメタン化合物、キサントン化合物、フルオラン化合物、スピロピラン化合物、特開2001-277730号公報記載の化合物が特に好ましい。酸変色剤の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。

【0135】

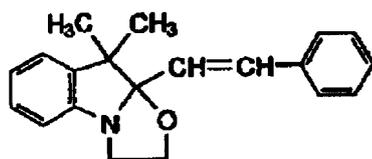
ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルプリン4B、 β -ナフチルレッド、ニールブルー2B、ニールブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH、ニールブルー#603、オイルピンク#312、オイルレッド5B、オイルスカーレット#308、オイルレッドOG、オイルレッドRR、オイルグリーン#502、スピロンレッドBEHスペシャル、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアシッドバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチルアミノ-フェニルイミノナフトキノン、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、ペンタメトキシレッド、ヘプタメトキシレッド、クリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラ

ン、以下の構造式で表される化合物など。

【 0 1 3 6 】

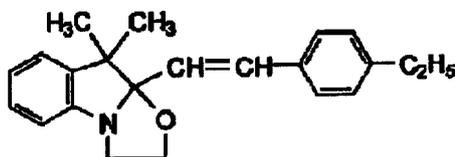
【 化 3 4 】

B-1

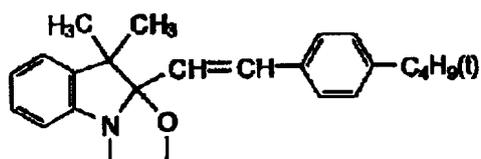


10

B-2

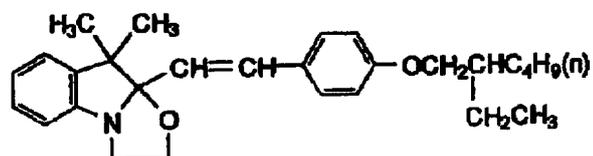


B-3

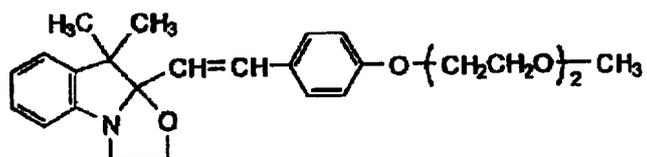


20

B-4

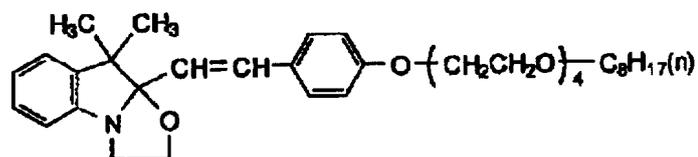


B-5



30

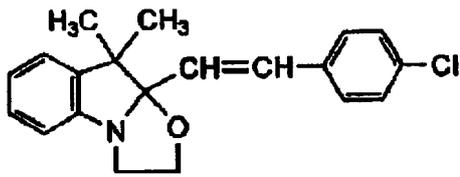
B-6



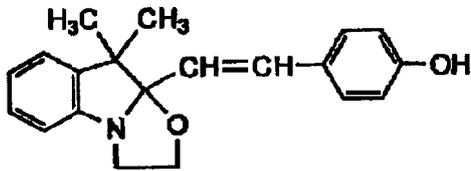
【 0 1 3 7 】

【化 3 5】

B-7

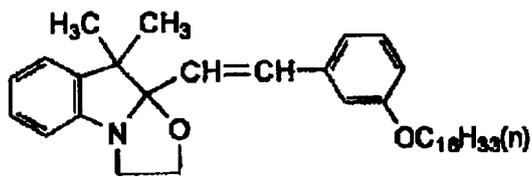


B-8

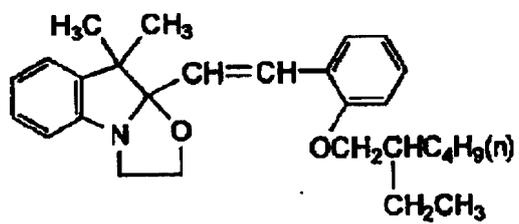


10

B-9

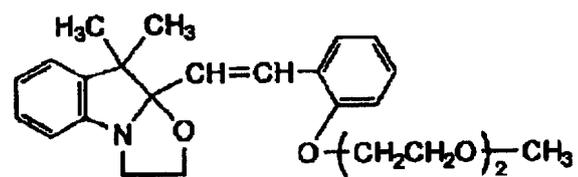


B-10



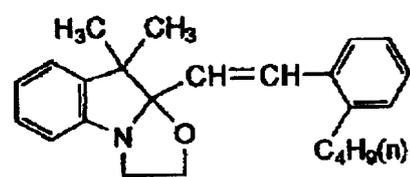
20

B-11



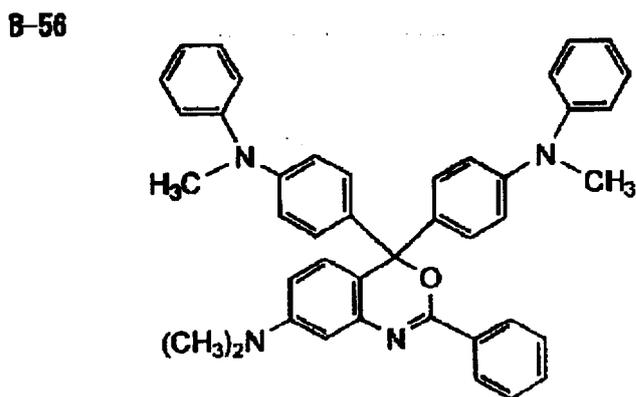
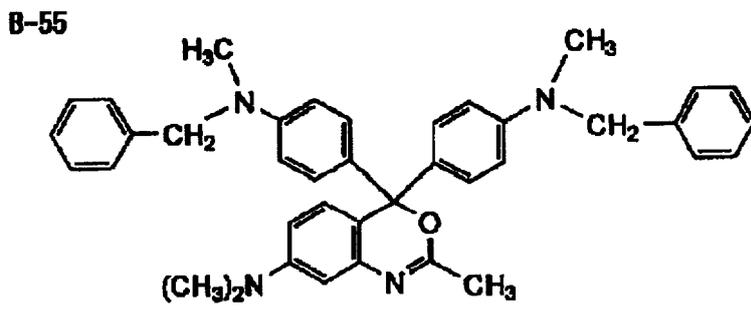
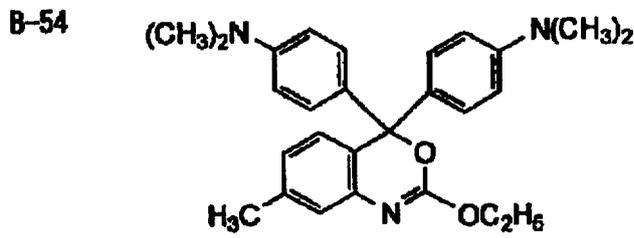
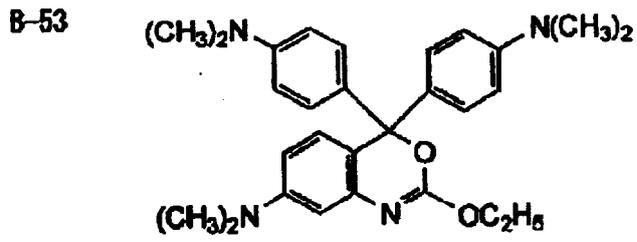
30

B-12



【 0 1 3 8 】

【化 3 6】



10

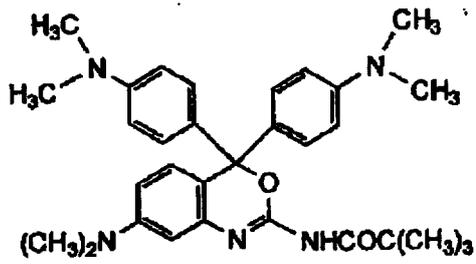
20

30

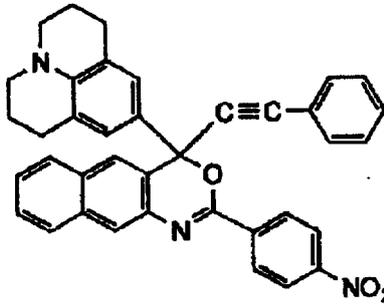
【 0 1 3 9 】

【化 3 7】

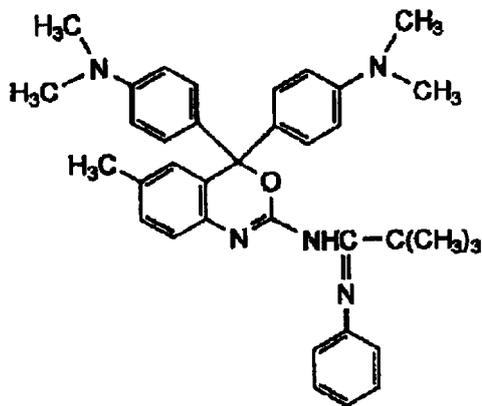
B-57



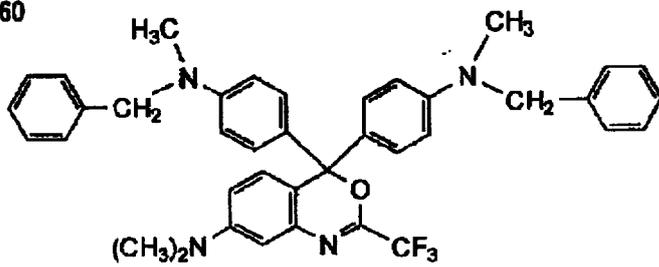
B-58



B-59



B-60



【 0 1 4 0 】

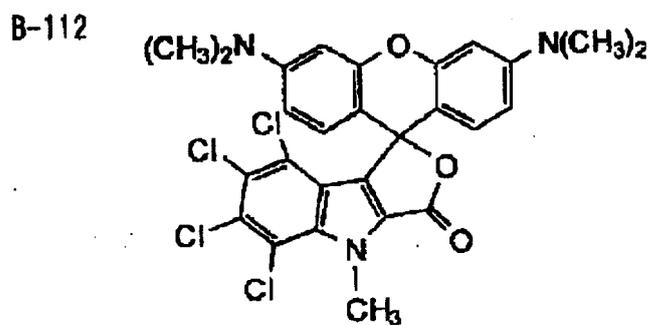
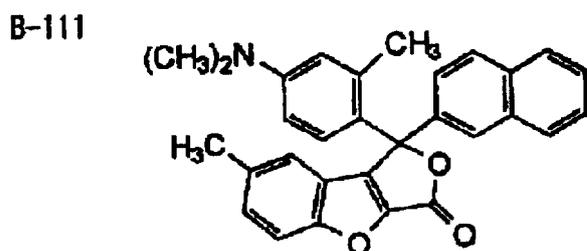
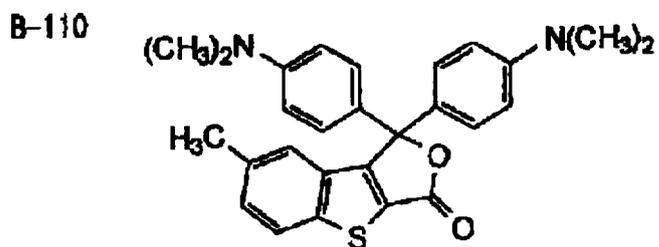
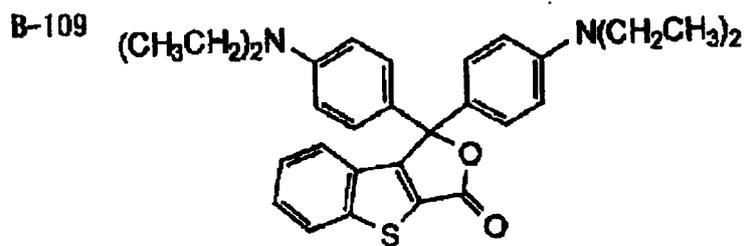
10

20

30

40

【化 3 8】



10

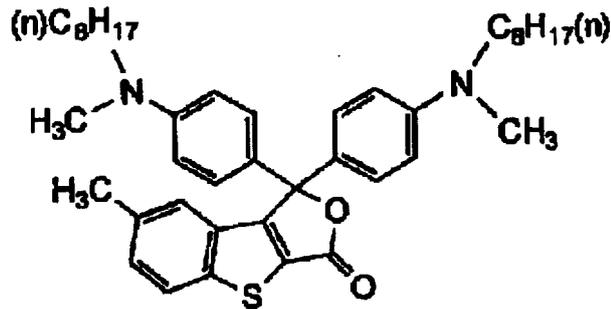
20

30

【 0 1 4 1 】

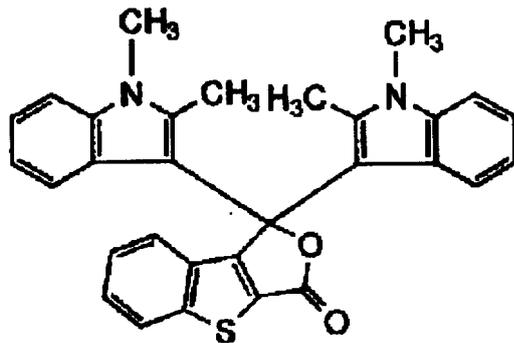
【化 3 9】

B-113



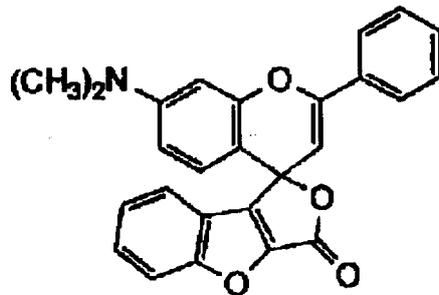
10

B-114



20

B-115



30

B-116



40

【0142】

本発明において、上記酸変色剤の配合割合は、上記酸発生剤100質量部に対して100～2000質量部とするのが、露光部と未露光部との色差を鮮明にする点で好ましく、150～1500質量部とするのが更に好ましい。

【0143】

(2) 塩基発生剤と塩基増殖剤と塩基変色剤とからなる変色材料

50

〔塩基発生剤〕

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。

これらの塩基発生剤は、固体状のまま感光・感熱層用の組成物中に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、上記赤外線吸収剤100質量部に対して10～1000質量部とするのが、露光部の視認性の点で好ましく、30～800質量部とするのが更に好ましい。

【0144】

〔塩基増殖剤〕

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。

【0145】

具体的には、上記塩基増殖剤としては、前記特性を有するウレタン系化合物を好ましく挙げるができる。このような上記塩基増殖剤は、少なくとも1つのウレタン結合を含有するウレタン系化合物からなり、該ウレタン系化合物は、該ウレタン結合を形成するアミノ基由来の塩基(アンモニア又はアミン)の作用により分解し、該ウレタン結合由来の塩基(アンモニア又はアミン)を発生するものである。もちろん、そのウレタン結合を形成するアミノ基由来の塩基とは異なった塩基を作用させても、分解して塩基を発生する。

【0146】

このようなウレタン化合物が塩基増殖剤としての機能を有するか否かは、以下に示す簡単な予備実験により判定することができる。

(延期増殖判定法)ウレタン系化合物の2wt%メタノール-d₄溶液に、そのウレタン系化合物のウレタン結合(-OCONR¹R²)を形成するアミノ基NR¹R²に由来の塩基と同一の塩基HN R¹R²を0.1wt%添加した溶液をNMRスペクトル測定用試料管に入れ、これを封管してから100℃に加熱してNMRスペクトルを測定する。ウレタン化合物の分解で生成するオレフィンのNMRシグナルの増加によって、ウレタン系化合物は塩基増殖機能を有するものと判定される。

【0147】

上記のウレタン化合物からなる上記塩基増殖剤は、一般的には、下記一般式(5)で表されるウレタン系化合物を挙げるができる。

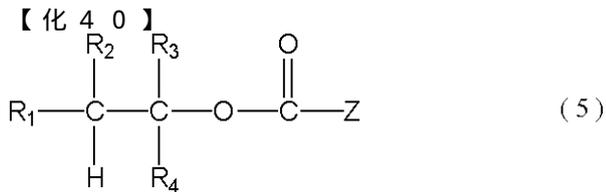
【0148】

10

20

30

40



【0 1 4 9】

前記式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、置換基又は電子吸引性基であり、その少なくとも一方は電子吸引性基である。 R_3 及び R_4 は水素原子又は置換基であり、 Z はアミノ基である。

10

【0 1 5 0】

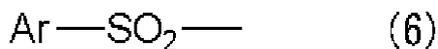
前記電子吸引性基には、有機電子論等において慣用の電子吸引性基、例えば、フルオレニル基、有機スルホキシド基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボニル基、アミド基、ピリジル基等が包含される。

【0 1 5 1】

前記有機スルホキシド基には、下記一般式(6)で表されるものが包含される。

【0 1 5 2】

【化 4 1】



20

【0 1 5 3】

前記式中、 Ar は置換基を表し、好ましくはアリール基である。その具体例としては、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。 Ar の炭素数は、6~18、好ましくは6~12である。

【0 1 5 4】

前記置換基には、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは1~6のアルキル基、好ましくは炭素数5~10更に好ましくは炭素数6~8のシクロアルキル基、好ましくは炭素数6~14、更に好ましくは炭素数6~10のアリール基、好ましくは炭素数7~15、更に好ましくは7~11のアリールアルキル基等が包含される。その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロヘキシル、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等が挙げられる。

30

【0 1 5 5】

前記アミノ基には、未置換アミノ基及び置換アミノ基が包含される。置換アミノ基にはモノ置換アミノ基及びジ置換アミノ基が包含される。前記アミノ基は、下記一般式(7)で表すことができる。

【0 1 5 6】

【化 4 2】



40

【0 1 5 7】

前記式中、 R_5 及び R_6 は水素原子又は置換基を示す。置換基として好ましくは炭素数1~18、更に好ましくは6~12である。この置換基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基が包含される。アルキル基としては、特に、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは2~6のもの、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数5~10、更に好ましくは6~8のもの、例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル等が挙げられる。

50

アリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14、更に好ましくは 6 ~ 10 のもの、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。アリールアルキル基としては、好ましくは炭素数が 7 ~ 15、更に好ましくは 7 ~ 11 のもの、例えば、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等が挙げられる。前記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基は、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0158】

前記一般式(7)のアミノ基において、 R_5 と R_6 は連結して含窒素環を形成することができる。この場合の含窒素環の環構成原子数は好ましくは 3 ~ 12、更に好ましくは 5 ~ 8 である。また、前記含窒素環は、その環構成原子に複数のヘテロ原子(N、O、S等)を含有することができる。

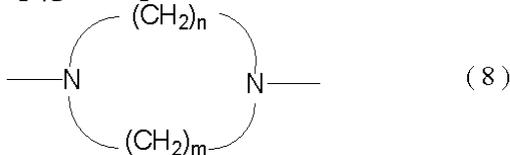
10

【0159】

本発明においては、前記アミノ基としては、下記一般式(8)で表されるものを好ましいものとして挙げる事ができる。

【0160】

【化43】



20

【0161】

前記式中、 n 及び m は好ましくは 1 ~ 6、更に好ましくは 2 ~ 4 の数を示す。 $n + m$ は好ましくは 4 ~ 12、更に好ましくは 4 ~ 8 である。 R_7 は水素原子の他、炭化水素基、炭化水素オキシ基、アシル基等の置換基を示すが、塩基増殖機能を有するウレタン系化合物の残基であってもよい。炭化水素基、炭化水素オキシ基における炭化水素基及びアシル基における炭化水素基の炭素数は好ましくは 1 ~ 12、更に好ましくは 1 ~ 8 である。この炭化水素基には、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルが包含される。

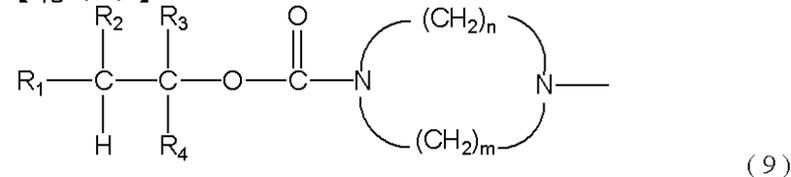
【0162】

上記塩基増殖剤として用いられるウレタン系化合物は 2 つ又はそれ以上のウレタン結合を含有することができる。このようなウレタン系化合物としては、下記一般式(9)及び(10)で表されるものを挙げる事ができる。

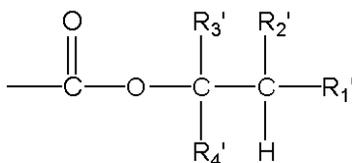
30

【0163】

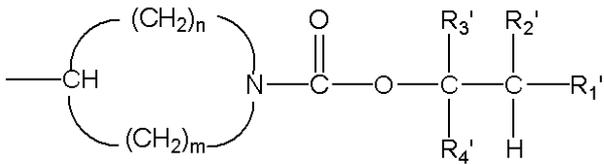
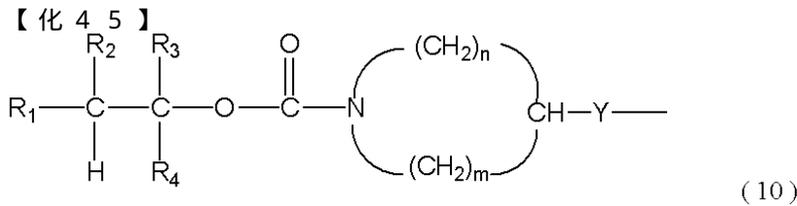
【化44】



40



【0164】



10

【0165】

前記一般式(9)において、 R_1 及び R_2 は水素原子、置換基又は電子吸引性基であり、その少なくとも一方は電子吸引性基である。 R_3 及び R_4 は水素原子又は置換基である。 R_1' 及び R_2' は水素原子、置換基又は電子吸引性基であり、その少なくとも一方は電子吸引性基である。 R_3' 及び R_4' は水素原子又は置換基である。 n 及び m は好ましくは1~6、更に好ましくは2~4の数を示す。 $n+m$ は好ましくは4~12、更に好ましくは4~8である。

【0166】

前記一般式(10)において、 R_1 及び R_2 は水素原子、置換基又は電子吸引性基であり、その少なくとも一方は電子吸引性基である。 R_3 及び R_4 は水素原子又は置換基である。 R_1' 及び R_2' は水素原子、置換基又は電子吸引性基であり、その少なくとも一方は電子吸引性基である。 R_3' 及び R_4' は水素原子又は置換基である。 Y は炭素数好ましくは1~8、更に好ましくは2~6のアルキレン基である。 n 及び m は好ましくは1~6、更に好ましくは2~4の数を示す。 $n+m$ は好ましくは4~12、更に好ましくは4~8である。 p 及び q は好ましくは1~6、更に好ましくは2~4の数を示す。 $p+q$ は好ましくは4~12、更に好ましくは4~8である。

20

【0167】

前記電子吸引性基及び置換基の具体例としては、前記一般式(7)との関連で示したものを例示することができる。

30

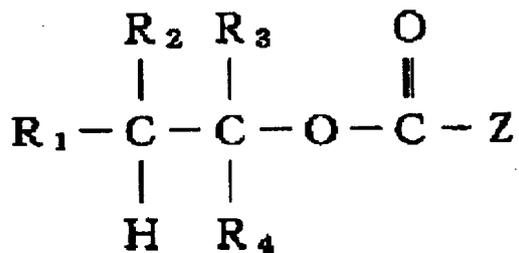
【0168】

上述の塩基増殖剤は、ウレタン結合を含有し、そしてそのウレタン基(カルバモイル基)が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に電子吸引性基と水素原子とが結合しているものである。従って、このような構造的特徴のために、その電子吸引性基が結合している炭素原子に結合している水素原子は、酸性的性質を帯び、塩基の作用により引き抜き可能となっている。上記塩基増殖剤による塩基増殖反応のメカニズムを示すと、先ず、塩基の作用により前記水素原子の引抜きが起こり、次いでカルバミン酸が脱離し、これがさらに分解して塩基と二酸化炭素を発生する。そして、この際に生成した塩基が他の塩基増殖剤分子に作用して、その分子を分解させて、塩基を発生させる。このようにして、塩基増殖剤は連鎖反応的に分解され、結局、少量の塩基により多量の塩基を発生させる。前記塩基増殖反応を、前記一般式(7)のウレタン系化合物を例にとって反応式で示すと、以下の通りである。

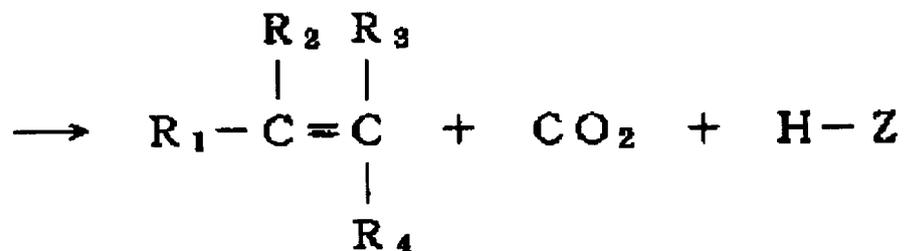
40

【0169】

【化 4 6】



10



【0170】

20

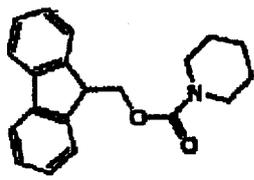
前記反応式におけるH-Zがウレタン結合に結合しているアミノ基由来の塩基を示す。この塩基はアンモニア又は好ましくはアミンである。上記塩基増殖剤を調製するには、アルコールにクロロ蟻酸エステルを反応させて非対称的な炭酸ジエステルを生成し、次いでこの炭酸ジエステルに塩基を反応させればよい。

【0171】

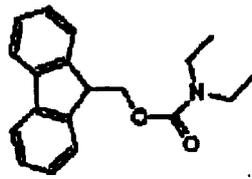
本発明において好ましく用いられる塩基増殖剤の具体例を以下に示す。

【0172】

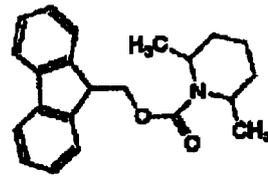
【化 4 7】



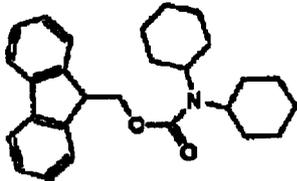
1-1



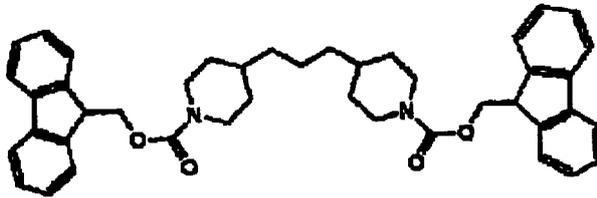
1-2



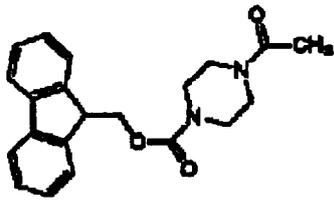
1-3



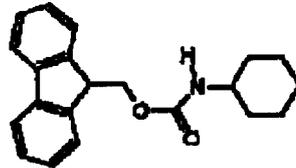
1-4



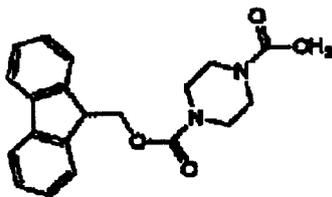
1-5



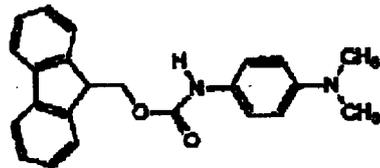
1-6



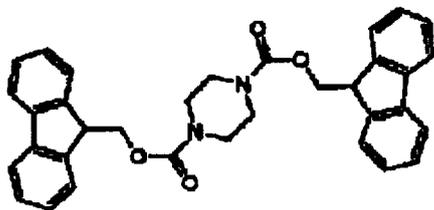
1-7



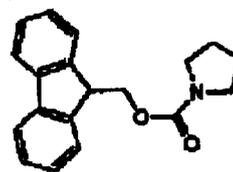
1-8



1-9



1-10



1-11

10

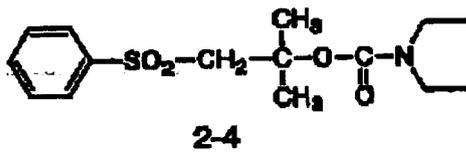
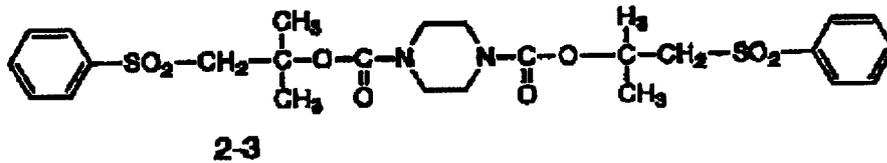
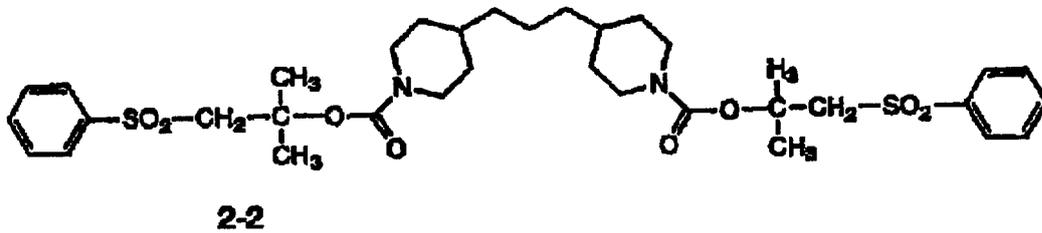
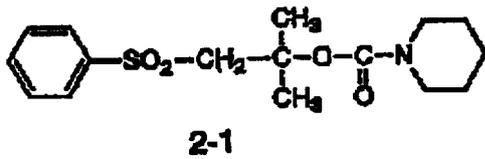
20

30

40

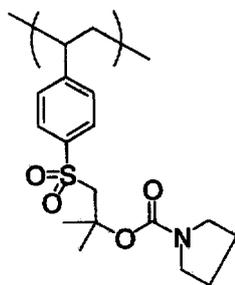
【 0 1 7 3 】

【化 4 8】



【 0 1 7 4 】

【化 4 9】



【 0 1 7 5 】

前記 No. 1 - 1 ~ 1 - 11 の化合物は電子吸引性基としてフルオレニル基が結合しているフルオレン系塩基増殖剤の例を示し、アミンを増殖的に発生する。一方、前記 No. 2 - 1 ~ 2 - 4 の化合物は、電子吸引性基として有機スルホキシド基が結合しているスルホン系塩基増殖剤の例を示し、アミンを増殖的に発生する。

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

上記塩基増殖剤は、室温で熱的に安定であり、長期にわたって保存することができる。この塩基増殖剤を有機溶剤中に溶解し、これに、初期の触媒反応を引き起こす塩基を少量添加して加熱反応させると、特定の反応時間から急激に分解が起こり、塩基増殖反応が進行していることが確認できる。

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 ~ 1000 質量部とするのが、露光部の視認性の点で好ましく、200 ~ 9000 質量部とするのが更に好ましい。

【0177】

[塩基変色剤]

本発明に用いられる塩基変色剤としては、塩基によって発色、消色、変色する化合物のいずれも好適に使用できる。 10

かかる塩基変色剤のうち、塩基によって消色、変色する化合物としては、シアニン色素等のポリメチン色素が挙げられる。このような化合物の好ましい例としては、

ステインズ - オール (STAINS-ALL)、スルホプロピルスルフォプロピル - ナフトチアゾリデンメチルブチルナフトチアゾール、3, 3' - ジエチルセレナ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、1, 1' - ジエチル - 2, 2' - シアニンアイオダイド、1, 1' - ジエチル - 2, 4' - シアニンアイオダイド、1, 1' - ジエチル - 4, 4' - シアニンアイオダイド、ピナシアノールクロライド、ピナシアノールブロマイド、1, 1' - ジエチル - 2, 2' - カルボシアニンアイオダイド、1, 1' - ジエチル - 4, 4' - カルボシアニンアイオダイド、1, 1' - ジエチル - 2, 2' - ジカルボシアニンアイオダイド、1, 1' - ジエチル - 4, 4' - ジカルボシアニンアイオダイド、アストラゾンオレンジ G、1, 1', 3, 3, 3', 3' - ヘキサメチルインドジカルボシアニン、ニューインドシアニングリーン、5 - シアノ - 2 - { 3 - (5 - シアノ - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジヒドロ - 2 H - ベンズイミダゾール - 2 - イリデン) - 1 - プロペニル } - エチル - 3 - (4 - スルホブチル) - 1 H - ベンズイミダゾリウムヒドロキシドインナーソルト、3, 3' - ジメチルオキサカルボシアニンアイオダイド 449、3, 3' - ジエチルオキサカルボシアニンアイオダイド、3, 3' - ジプロピルオキサカルボシアニンアイオダイド、3, 3' - ジヘキシルオキサカルボシアニンアイオダイド、5 - フェニル - 2 - { - 2 - (5 - フェニル - 3 - (3 - スルフォプロピル) - 2 (3 H) ベンズオキサゾリリデン)メチル } 1 - ブテニル) - 3 - (3 - スルフォプロピル) - ベンズオキサゾリウムヒドロキシドインナーソルトナトリウム塩、5 - フェニル - 2 - { - 2 - (5 - フェニル - 3 - (4 - スルフォブチル) - 2 (3 H) ベンゾキサゾリリデン)メチル } 1 - ブテニル) - 3 - (4 - スルフォブチル) - ベンゾキサゾリウムヒドロキシドインナーソルトナトリウム塩、3, 3' - ジエチルオキサジカルボシアニンアイオダイド、5 - クロロ - 9 - エチル - 5' - フェニル - 3, 3' - ビス (スルフォプロピル) オキサカルボシアニンヒドロキシドインナーソルトナトリウム塩、3, 3' - ジエチルチアシアニンアイオダイド、3, 3' - ジエチルチアカルボシアニンアイオダイド、3, 3' - ジプロピルチアカルボシアニンアイオダイド、3, 3' - ジエチル - 9 - メチルチアカルボシアニンアイオダイド、エチルベンゾチアゾリリデンメチルプロペニルスルフォキシブチルベンゾチアゾリウム、2 - { 2 - (3 - (カルボキシメチル) - 5 - メチル - 2 (3 H) - ベンゾチアゾリリデンメチル) - 1 - ブテニル } - 3 - エチル - 5 - メチルベンゾチアゾリウムヒドロキシドインナーソルト、3, 3' - ジエチルチアジカルボシアニンアイオダイド、3, 3' - ジプロピルチアジカルボシアニンアイオダイド、5 - (- 3 - スルフォプロピル) - 2 - { 3 - (3 - スルフォプロピル) - 2 (3 H) ベンゾチアゾリリデン } メチル) ナフト (1, 2 - ジチアゾリウムヒドロキシドインナーソルトトリエチルアンモニウム塩、エチルメチルベンゾチアゾーリリデンメチルブテニルスルフォプロピルナフトチアゾリウム等が挙げられる。 40

【0178】

また、他の塩基によって消色、変色する化合物としては特開平 2 - 166450 号公報 50

第5頁上段右8行目～第6頁上段左1行目に記載の化合物、具体的には下記分光増感色素などが挙げられる。

上記分光増感色素は、塩基の作用で消色する化合物であり、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物、スピロラン系化合物などを酸性化合物、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭素酸、ヨウ化水素、過塩素酸などの無機酸や、酢酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、フェノール性化合物又はサリチル酸誘導体及びその多価金属塩等で発色させた化合物が挙げられる。

【0179】

具体的には、例えば、以下に挙げる化合物を発色させた色素を用いることができる。例えば、特開昭55-227253号などに記載されているものが挙げられ、具体的には例えば、トリアリールメタン系化合物として、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド等が挙げられる。また、ジフェニルメタン系化合物としては、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどが挙げられ、キサンテン系化合物としては、ローダミン-5-アニリノラクタム、ローダミン-6-(p-ニトロアニリノ)ラクタム、2-(ジベンジルアミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピペリジノアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジクロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン等が挙げられる。チアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどが挙げられる。スピロ系化合物としては、3-メチル-スピロ-ジ-ナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジ-ナフトピラン、3,3'-ジクロロ-スピロ-ジ-ナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジ-ナフトピラン、3-メチル-スピロ-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)ピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピランなどが挙げられる。

一方、塩基によって発色する化合物としては、塩基の作用により発色する機能を有する塩基発色性色素が好ましく、特に好ましくは構造中に(チオ)ラクトン又はスルホラクトン骨格を有し、pH3以上、特に好ましくはpH5以上の水素イオン濃度領域において、色素中の(チオ)ラクトン或いはスルホラクトン骨格が開環して発色する色素が挙げられる。具体的には特開平11-143076号公報の〔0021〕～〔0029〕に記載されている化合物などを挙げるができる。

【0180】

本発明において、上記塩基変色剤の配合割合は、上記塩基発生剤100質量部に対して0.01～100質量部とすることが露光部の視認性の点で好ましく、0.1～10質量部とするのがより好ましい。

【0181】

(3) ラジカル変色剤と熱分解性ラジカル発生剤前駆体からなる変色材料

[ラジカル変色剤]

本発明におけるラジカル変色剤としては、ラジカルと相互作用することによって発色、

消色、変色する化合物であればいずれも任意に使用することができる。そのようなラジカル変色剤の例としては、従来公知のロイコ染料を挙げることができる。かかるロイコ染料の具体例としては、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-クロロフェニル)メタン、トリス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)メタン、トリス(*p*-ジメチルアミノフェニル)メタン、トリス(*p*-ジヘキシルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(3,4-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-ベンジルチオフェニル)メタン、ビス(*p*-ジメチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-メトキシアセトアミド)メタンなどのアミノトリアリールメタン類、3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-フェニルキサンテン、3-アミノ-6-ジメチルアミノ-2-メチル-9-(*o*-クロロフェニル)キサンテンなどのアミノキサンテン類、3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(*o*-エトキシカルボニルフェニル)チオキサンテン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)チオキサンテンなどのアミノチオキサンテン類、3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9,10-ジヒドロ-9-フェニルアクリジン、3,6-ビス(ベンジルアミノ)-9,10-ジヒドロ-9-メチルアクリジンなどのアミノ-9,10-ジヒドロアクリジン類、3,7-ビス(ジエチルアミノ)フェノキサジンなどのアミノフェノキサジン類、3,7-ビス(エチルアミノ)フェノチアジンなどのアミノフェノチアジン類、3,7-ビス(ジエチルアミノ)-5-ヘキシル-5,10-ジヒドロフェナジンなどのアミノジヒドロフェナジン類、ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)アニリノメタンなどのアミノジフェニルメタン類、4-アミノ-4'-ジメチルアミノジフェニルアミンなどのロイコインダミン類、4-アミノ-, -ジシアノヒドロケイ皮酸メチルエステルなどのアミノヒドロケイ皮酸類、1-(2-ナフチル)-2-フェニルヒドラジンなどのヒドラジン類、1,4-ビス(エチルアミノ)-2,3-ジヒドロアントラキノンなどのアミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン類、*N,N*-ジエチル-*p*-フェネチルアニリンなどのフェネチルアニリン類などが用いられる。

10

20

30

40

【0182】

これらのロイコ染料の中でアミノトリアリールメタン類が好ましく、アリアル基の少なくとも2個がメタン炭素原子への結合に対してパラ位にアミノ基を有しているものがより好ましく、3個全てがパラ位にアミノ基を有しているものがさらに好ましい。また、アリアル基のオルト位にアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を有しているアミノトリアリールメタン類は、保存安定性に優れていて好適である。

本発明におけるラジカル変色剤の含有量は、感光-感熱層の固形分に対し好ましくは0.1~25質量%、より好ましくは1~20質量%、さらに好ましくは5~15質量%の範囲である。また、ラジカル変色剤と熱分解性ラジカル発生剤前駆体との比率は、モル基準で[ラジカル変色剤]/[熱分解性ラジカル発生剤前駆体]=0.1~2.5が好ましく、より好ましくは0.4~2.0、さらに好ましくは0.8~1.5の範囲である。

本発明においては、使用するラジカル変色剤が、アミノトリアリールメタン類のように、化合物構造中にアミノ基又は置換アミノ基を有する場合には、アンモニウム塩を形成しうる鉱酸、有機酸又はいわゆるルイス酸などの酸性物質を添加すると発色が助長される。代表的な酸性物質としては、例えば塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、*p*-トルエンスルホン酸などのスルホン酸類、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロヘプタン酸等のハロゲン置換カルボン酸類、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化鉄などを挙げることができる。これらの酸性物質の使用量は、通常アミノ基1モル当り0.1~2.0モルが好ましく、より好ましくは0.5~1.5モルの範囲である。

【0183】

[熱分解性ラジカル発生剤前駆体]

本発明における熱分解性ラジカル発生剤前駆体とは、熱分解することによって光照射でラジカルを発生させる化合物を形成する化合物である。かかる化合物であればどのような化合物も好適に使用することができるが、好ましい化合物は、公知の光ラジカル発生剤のビニルジオキソラン誘導体である。

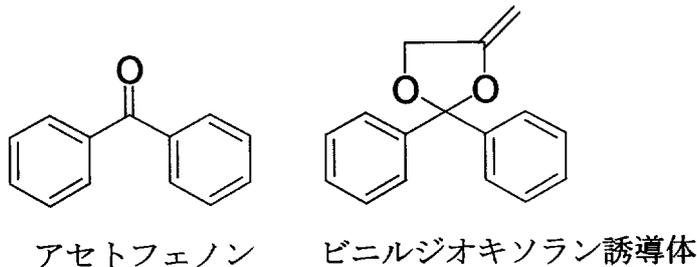
50

公知の光ラジカル発生剤の具体例としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-1-ブタノンのようなアセトフェノン系化合物、イソプロピルチオキサントンのようなチオキサントン系化合物、カンホルキノンのような1,2-ジケト化合物、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルケトン、4-フェニルベンゾフェノン、ミヒラーズケトンのようなベンゾフェノン系化合物、2-エチルアントラキノンのようなアントラキノン系化合物、ジヨードブトキシフルオランのようなフルオラン系化合物などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの光ラジカル発生剤のビニルジオキソラン誘導体とは、光ラジカル発生剤中に存在するケトン基をビニルジオキソランとした化合物である。アセトフェノンを具体例として以下に示す。

10

【0184】

【化50】



20

【0185】

本発明のラジカル変色剤と熱分解性ラジカル発生剤前駆体による色画像形成機構は、以下のとおりである。

ビニルジオキソラン誘導体が、赤外線レーザー露光によって発生する熱により分解し、光ラジカル発生剤を生成する。こうして生成した光ラジカル発生剤に光照射することでラジカルが発生し、ラジカル変色剤と相互作用することによって赤外線レーザー露光部と未露光部に色変化が生じる。

本発明における熱分解性ラジカル発生剤前駆体は、感光-感熱層の全質量に対して好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは0.5~5質量%含有される。

30

【0186】

[変色材料のその他成分]

ラジカル変色剤を用いる変色材料には、熱分解性ラジカル発生剤前駆体の熱分解を促進するために、酸発生剤を含有することができる。かかる酸発生剤としては、前述の酸発生剤を用いることができる。酸発生剤の使用量は、上記感光-感熱層の全固形分に対して通常0.1~30質量%、より好ましくは1~15質量%である。上記範囲内において、感度及び画像強度が良好となる。

【0187】

<印刷画像を形成するための要素>

上記感光-感熱層又はその他の層には、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、(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の少なくともいずれか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)の要素を用いれば、疎水性前駆体系の感光-感熱層となる。以下、これらの要素について、各要素を用いた場合に加えらるる他の成分についても言及しつつ説明する。

40

【0188】

(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る。

50

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

【0189】

[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。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。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0190】

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

【0191】

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-メタクリロキシ-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

10

20

30

40

50

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。

【0192】

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

10

【0193】

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。

【0194】

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

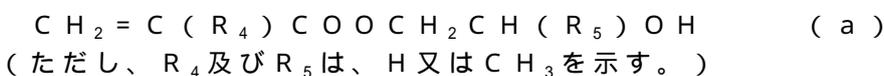
20

【0195】

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。

30

【0196】



【0197】

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

40

【0198】

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することができる。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することができる。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

50

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。

【0199】

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。

【0200】

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

【0201】

<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。

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。

【0202】

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、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0203】

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

20

30

40

50

【0204】

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(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

10

20

【0205】

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

30

【0206】

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。

40

【0207】

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サイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、tert - ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチ

50

ルパーオキシ)ヘキサン、2,5-オキサノイルパーオキサイド、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サイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

【0208】

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。

【0209】

上記ヘキサアリールビ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'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0210】

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。

【0211】

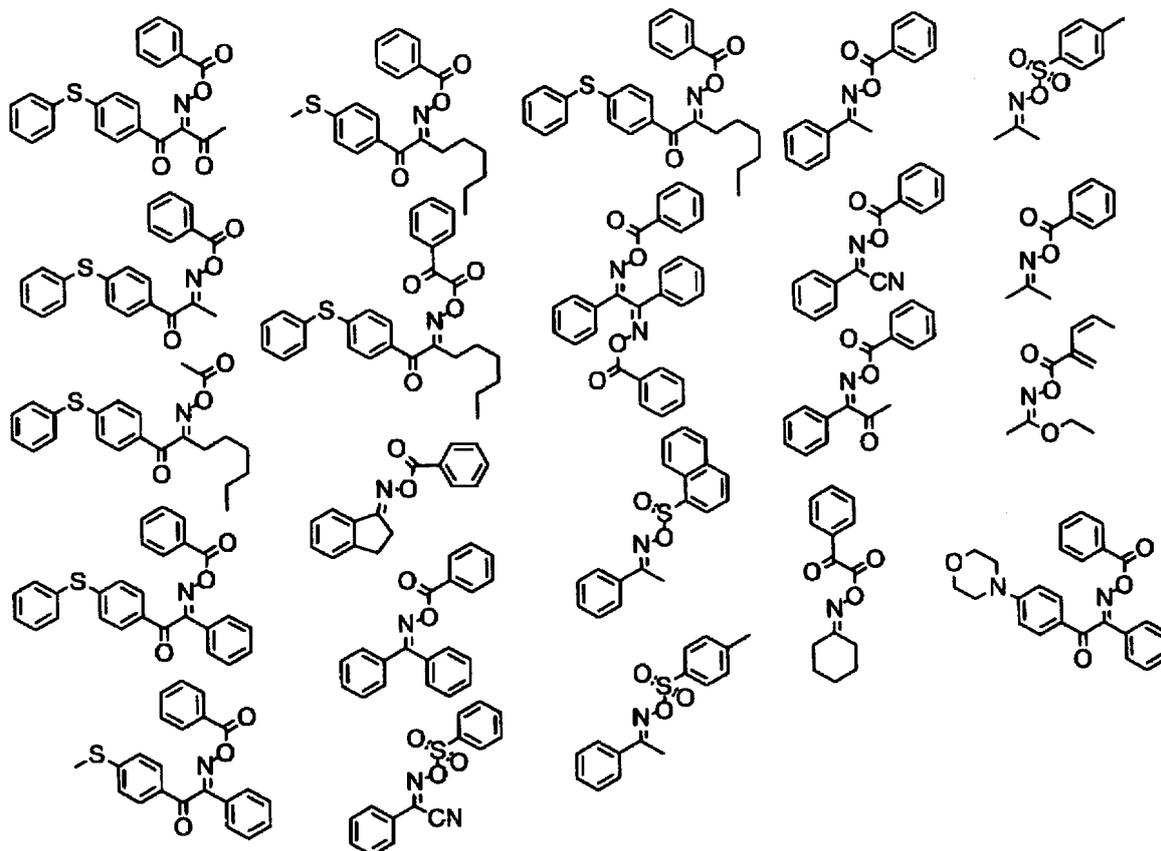
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

【0212】

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。

【0213】

【化51】



【0214】

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

10

20

30

40

50

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)に記載のセレンニウム塩、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。

【0215】

10

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(ジアソニウム塩、ヨードニウム塩もしくはスルホニウム塩)が挙げられる。

【0216】

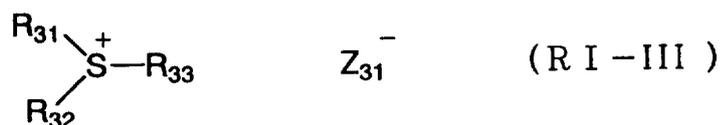
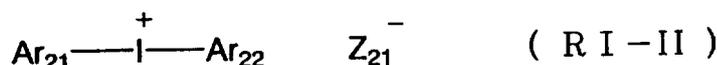
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(RI-I)~(RI-III)で表されるオニウム塩である。

【0217】

【化52】



20



30

【0218】

式(RI-I)中、Ar₁₁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のチオアリアル基が挙げられる。Z₁₁⁻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。

40

【0219】

式(RI-II)中、Ar₂₁及びAr₂₂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、カルボキシル

50

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。Z₂₁⁻ 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。

【0220】

式 (RI - III) 中、R₃₁、R₃₂ 及び R₃₃ 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 以下のアリー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、アリール基である。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 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、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。Z₃₁⁻ 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。

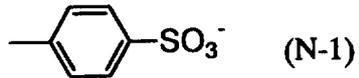
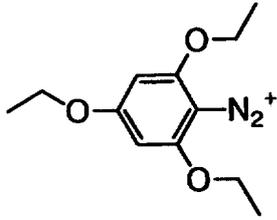
上記式 (RI - I) ~ (RI - III) で表されるオニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0221】

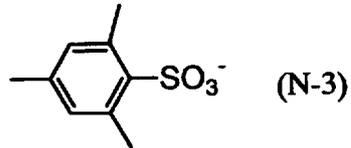
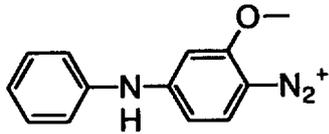
10

20

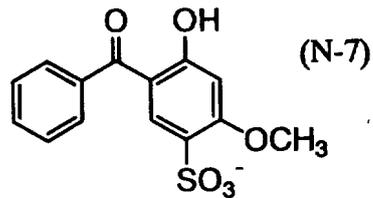
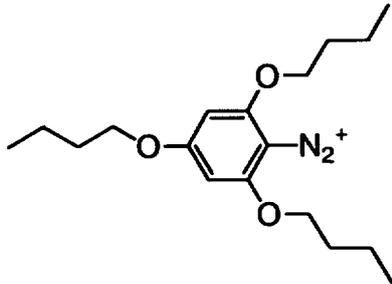
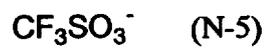
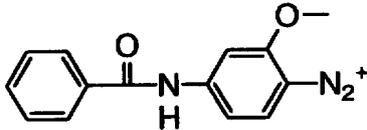
【化 5 3】



(N-1)



(N-3)



(N-7)



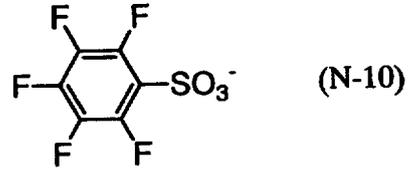
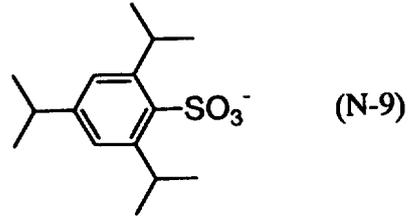
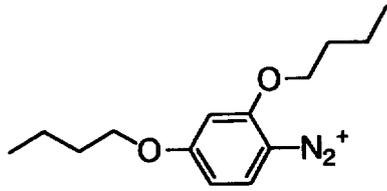
【 0 2 2 2 】

10

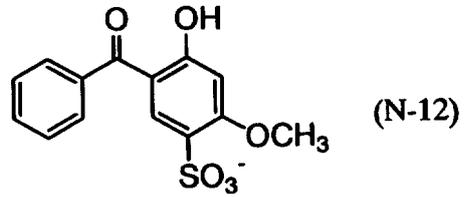
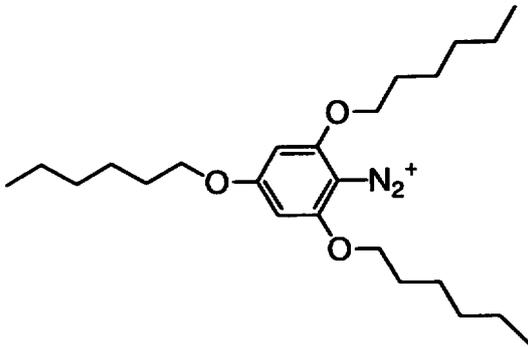
20

30

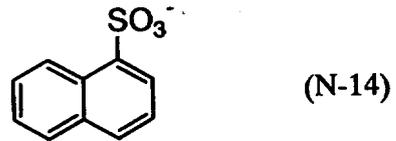
【化 5 4】



10



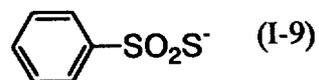
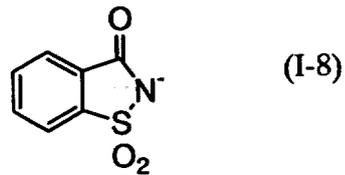
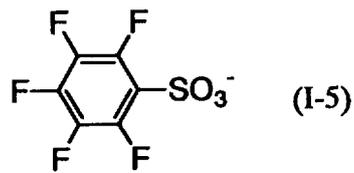
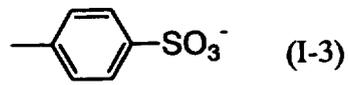
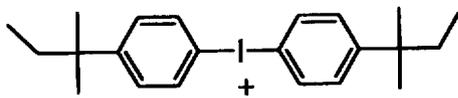
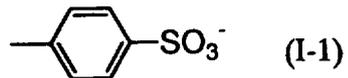
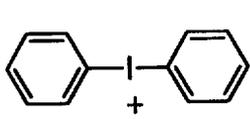
20



30

【 0 2 2 3 】

【化 5 5】



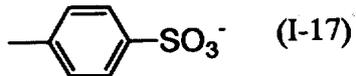
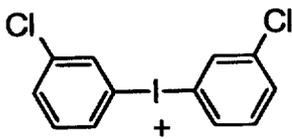
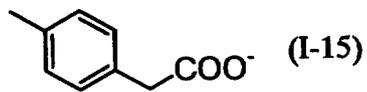
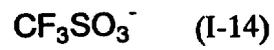
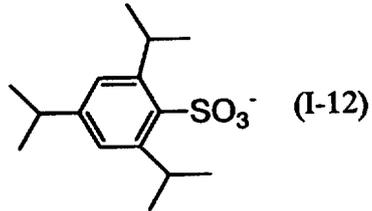
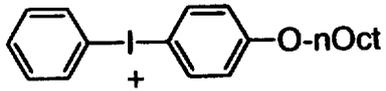
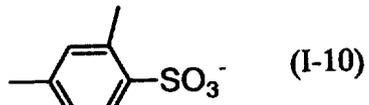
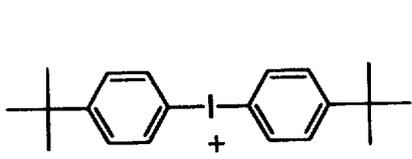
10

20

30

【 0 2 2 4 】

【化 5 6】



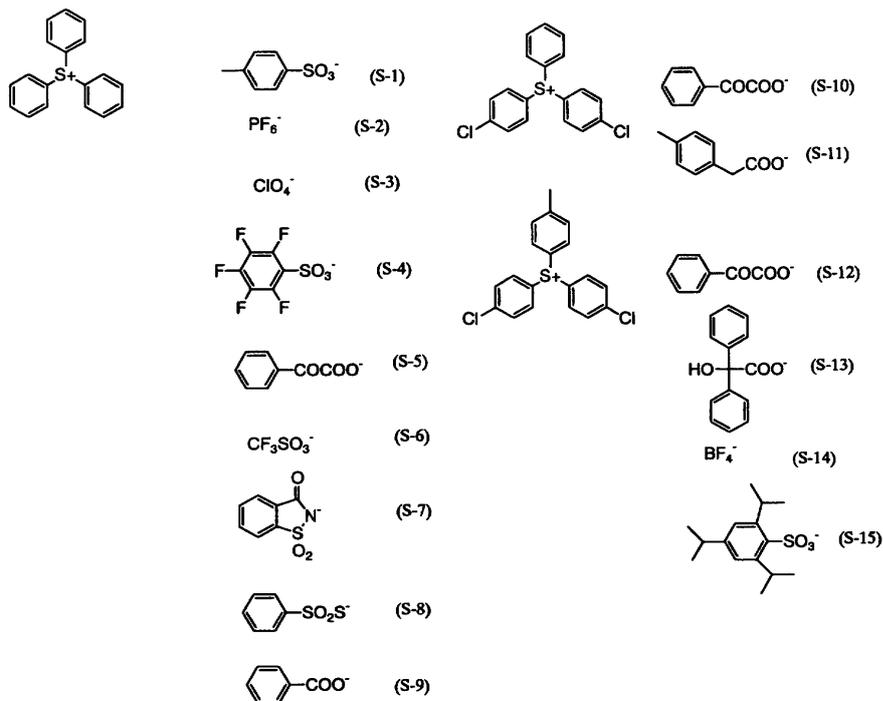
【 0 2 2 5 】

10

20

30

【化 5 7】



10

20

【0 2 2 6】

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。

【0 2 2 7】

[その他の感光 - 感熱層成分]

本発明の感光 - 感熱層には、上記成分の他に、バインダーポリマー、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。以下、それらについて説明する。

30

【0 2 2 8】

[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。

40

【0 2 2 9】

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。

【0 2 3 0】

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 (-

50

COOR又はCONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0231】

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、 $-(CH_2)_n CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR^1 = CR^2 R^3$ 及び $(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 又は R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1~10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

10

【0232】

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

20

【0233】

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。

【0234】

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。

30

【0235】

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

インキに対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油の方が好ましく、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。

【0236】

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

40

【0237】

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

50

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。

【0238】

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

【0239】

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。

【0240】

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。

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。

【0241】

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%であり、20~80質量%であるのが好ましく、30~70質量%であるのがより好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

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。

【0242】

[界面活性剤]

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

【0243】

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

【0244】

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。

【0245】

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。

【0246】

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。

【0247】

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。

【0248】

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、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。

【0249】

[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）、ビ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。

10

【0250】

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

【0251】

[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（C）ラジカル重合性モノマー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。

20

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。

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。

30

【0252】

[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。

【0253】

[可塑剤]

上記感光-感熱層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

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

40

50

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。

【0254】

[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及び非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

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。

【0255】

[低分子親水性化合物]

上記感光 - 感熱層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、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。

【0256】

<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 - 28733 4 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、赤外線吸収剤と、酸発生剤、酸増殖剤及び酸変色剤、又は、塩基発生剤、塩基増殖剤及び塩基変色剤とをマイクロカプセル化することは、焼き出し画像形成反応系と印刷画像形成反応系とを分離することによってお互いの反応を阻害することが避けられるため、良好な焼き出し画像と良好な耐刷性を得るのにより好ましい態様である。

【0257】

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

10

20

30

40

50

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。

【0258】

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

【0259】

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

【0260】

また、本発明においては、上述した感光-感熱層の各成分、特に好ましくは各上記赤外線吸収剤、上記酸発生剤、上記酸増殖剤及び上記酸変色剤、又は、各上記赤外線吸収剤、上記塩基発生剤、上記塩基増殖剤及び上記塩基変色剤が、それぞれ、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。

【0261】

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、 γ -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。

【0262】

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、良好な感度と感光 - 感熱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。

【0263】

（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。

【0264】

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9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の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。

【0265】

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 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 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。

【0266】

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。

【0267】

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。

【0268】

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。

【0269】

10

20

30

40

50

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 μm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。

【0270】

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ことができる。

10

【0271】

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。

【0272】

重合時に導入する場合は、上記の官能基を有するモノマーを乳化重合又は懸濁重合することが好ましい。上記の官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、2-(ビニルオキシ)エチルメタクリレート、p-ビニルオキシスチレン、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。

20

【0273】

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。

30

【0274】

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。

【0275】

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、凝固温度よりも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。

40

【0276】

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、

50

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。

【0277】

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。

【0278】

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。

【0279】

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、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、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。

【0280】

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。

【0281】

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。

【0282】

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20

10

20

30

40

50

00)、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。

【0283】

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。

10

【0284】

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。

【0285】

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・ポリフェノール類などを挙げることができる。

20

【0286】

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。

【0287】

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。

【0288】

<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。

30

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。

40

【0289】

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

50

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。

【0290】

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。

10

【0291】

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、グリオキザール、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/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。

20

【0292】

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。

【0293】

上記反応促進剤は2種以上を組み合わせることもできる。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。

30

【0294】

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。

【0295】

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。

40

【0296】

<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。

【0297】

50

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 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0298】

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。

【0299】

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の少なくとも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、エマルジョンインキ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。

【0300】

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、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。

【0301】

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。

【0302】

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。

10

20

30

40

50

【0303】

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。

【0304】

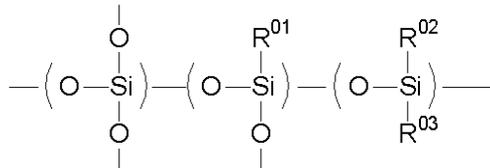
また、ゾル-ゲル変換系結着樹脂を含む感光-感熱層は、膜強度、膜の柔軟性など、物理的性能の向上や塗布性の改良などを目的として、前記親水性樹脂や架橋剤と併用することも可能である。

【0305】

ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式(III)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(IV)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(IV)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(IV)のシラン化合物とオリゴマーの混合物あってもよい。

【0306】

【化58】
一般式(III)



【0307】

一般式(III)のシロキサン樹脂は、一般式(IV)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(III)の $R^{01} \sim R^{03}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は一般式(IV)中の記号 R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表す。

【0308】

一般式(IV) $(R^0)_n \text{Si}(Y)_{4-n}$

【0309】

ここで、 R^0 は水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 、又は $-\text{N}(R^3)(R^4)$ を表す。 R^1 、 R^2 、 $\text{BR}^2 > \text{へ}$ 、それぞれ炭化水素基を表し、 R^3 、 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。

【0310】

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(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、 N 、 N -ジメチルアミノエチル基、2-プロモエチル基、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)

【0311】

$-\text{OCOR}''$ 基(R'' は、前記 R' と同一の内容を表す)、 $-\text{COOR}''$ 基、 $-\text{COR}''$ 基、 $-\text{N}(R''')(R''')$ 基(R''' は、水素原子又は前記 R' と同一内容を表し、それぞ

10

20

30

40

50

れ同一でも異なってもよい)、 $-NHCONHR''$ 基、 $-NHCOOR''$ 基、 $Si(R'')_3$ 基、 $-CONHR''$ 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、プロペニル基、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ール基(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、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。

10

20

【0312】

一般式(IV)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。

30

【0313】

$-OCOR^2$ 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(IV)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。

40

【0314】

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、ジメトキシジトリエトキシシラン、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

50

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。

【0315】

上記感光 - 感熱層には一般式(IV)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、ペンチル基、又はヘキシル基等を表す。

10

【0316】

更に一般式(IV)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(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

20

【0317】

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。

30

【0318】

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製技術」総合技術センター刊(1992年)等に記載されている。

【0319】

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。

【0320】

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

40

【0321】

(支持体)

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は親水性支持体であることが好ましい。この親水性支持体(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

50

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。

【0322】

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。

【0323】

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。

【0324】

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。

【0325】

<粗面化処理>

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

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

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。

【0326】

<親水性皮膜の形成>

以上のようにして粗面化処理及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0.05W/mK以上であり、好ましくは0.08W/mK以上であり、また、0.5W/mK以下であり、好ましくは0.3W/mK以下であり、より好ましくは0.2W/mK以下である。膜厚方向の熱伝導率を0.05~0.5W/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。

【0327】

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ONOら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

10

20

30

40

50

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。

【0328】

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。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)）。

10

【0329】

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。

【0330】

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。

20

【0331】

【数1】

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

【0332】

ただし、上記式(1)中の符号は、以下の通りである。

30

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_{1f} : 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 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）

【0333】

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_{1f} ）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_{1f} ）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_{1f} の値を求めることができる。

40

【0334】

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 Al_2O_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 Al_2O_3 の熱伝導率は、 0.69 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 Al_2O_3 の熱伝導率は、 28 W/mK ）とは異なることも示している。

【0335】

50

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。

【0336】

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 μm以上であるのが好ましく、0.3 μm以上であるのがより好ましく、0.6 μm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 μm以下であるのが好ましく、3 μm以下であるのがより好ましく、2 μm以下であるのが特に好ましい。

10

【0337】

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1000～3200 kg/m³であることが好ましい。

【0338】

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。

【0339】

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

20

【0340】

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。

【0341】

中でも、陽極酸化法により酸化物を作製する処理、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/dm²、電圧1～200 V、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。

30

【0342】

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、0.1 g/m²以上であるのが好ましく、0.3 g/m²以上であるのがより好ましく、2 g/m²以上であるのが特に好ましく、3.2 g/m²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、100 g/m²以下であるのが好ましく、40 g/m²以下であるのがより好ましく、20 g/m²以下であるのが特に好ましい。

40

【0343】

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

50

化皮膜の膜厚方向の熱伝導率を $0.05 \sim 0.5 \text{ W/mK}$ 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 $0.05 \sim 0.5 \text{ W/mK}$ 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 $0.05 \sim 0.5 \text{ W/mK}$ とすることができる。

【0344】

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 $0.01 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ となる範囲で行われる。

【0345】

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 $10 \sim 1000 \text{ g/L}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 500 \text{ g/L}$ であるのがより好ましい。酸水溶液の温度は、 $10 \sim 90$ であるのが好ましく、 $30 \sim 70$ であるのがより好ましい。酸水溶液への浸漬時間は、 $1 \sim 300$ 秒であるのが好ましく、 $2 \sim 100$ 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、 $10 \sim 13$ であるのが好ましく、 $11.5 \sim 13.0$ であるのがより好ましい。アルカリ水溶液の温度は、 $10 \sim 90$ であるのが好ましく、 $30 \sim 50$ 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、 $1 \sim 500$ 秒であるのが好ましく、 $2 \sim 100$ 秒であるのがより好ましい。しかしながら、最表面のマイクロポア径を拡大しすぎると、印刷時の汚れ性能が劣化することから、最表面のマイクロポア径は 40 nm 以下にすることが好ましく、 20 nm 以下にすることがより好ましく、 10 nm 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 $0 \sim 40 \text{ nm}$ で、内部のマイクロポア径が $20 \sim 300 \text{ nm}$ 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。

【0346】

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。

【0347】

<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。

10

【0348】

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。

20

【0349】

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。

30

【0350】

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。

【0351】

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。

40

【0352】

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る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

50

63号公報に記載されているバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平6-262872号公報に記載されているホスホン酸類の処理、特開平6-297875号公報に記載されているコーティング処理、特開平10-109480号公報に記載されている陽極酸化処理する方法、特開2000-81704号公報及び特開2000-89466号公報に記載されている浸漬処理方法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

【0357】

親水性皮膜を形成した後、必要に応じて、アルミニウム板の表面に親水化処理を施す。

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、又は電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0358】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μm であるのが好ましい。この範囲で、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0.15~0.65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。

【0359】

(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。

【0360】

(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、赤外線レーザーによる露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。また、未露光部においては、感光-感熱層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

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、0.1~100 mg/m^2 であるのが好ましく、1~30 mg/m^2 であるのがより好ましい。

【0361】

(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号明細書及び特公昭 55 - 49729号公報に詳細に記載されている。

【0362】

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

【0363】

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。

【0364】

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、酸素遮断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 $0.2 \leq A \leq 20$ ($\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) であることが好ましい。

【0365】

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 ~ 5 μm が適当であり、特に 0.2 ~ 2 μm が好適である。

【0366】

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、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0367】

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号明細書及び特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0368】

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の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤(例えば、水溶性染料)の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【実施例】

【0369】

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。

【0370】

[実施例1]

(親水性支持体の作製)

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。

【0371】

(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 μ m、最大粒径は50 μ 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。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。

(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 $^{\circ}$ C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/m²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。

(c)デスマット処理

温度30 $^{\circ}$ C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。

10

20

30

40

50

【0372】

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz 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 10.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / 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 0.8 ms、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 A / dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C / dm² 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。

10

(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%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% 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 g / m² 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 g / m² であった。

【0373】

(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

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hz 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 7.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / 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 A / dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C / dm² 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

【0374】

(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%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% 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 g / m² 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。

(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

【0375】

(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 170 g / 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 A / dm² であった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g / m² であった。

(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^2 であった。

【0376】

（平版印刷版原版の作製）

得られた親水性支持体上に、下記組成の感光 - 感熱層塗布液（1）をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成して平版印刷版原版を作製した。塗布量は、 1.0 g/m^2 であった。

< 感光 - 感熱層塗布液（1）組成 >

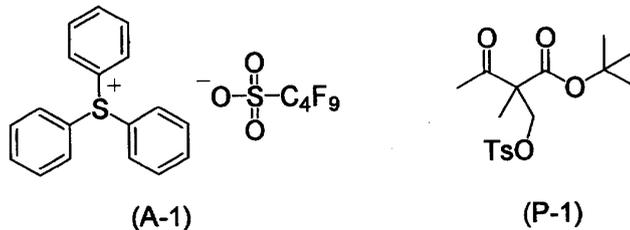
下記の赤外線吸収剤（D - 1）	2 質量部	
下記のラジカル重合開始剤（I - 1）	10 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート （NKエステル A - DPH、新中村化学工業（株）製）	55 質量部	
下記バインダーポリマー（B - 1）	37 質量部	
酸変色剤としてのペンタメトキシレッド（東京化成（株））	10 質量部	
下記の酸発生剤（A - 1）	2 質量部	
下記の酸増殖剤（P - 1）	9 質量部	
下記のフッ素系界面活性剤（W - 1）	6 質量部	
メチルエチルケトン	900 質量部	20

10

20

【0377】

【化59】



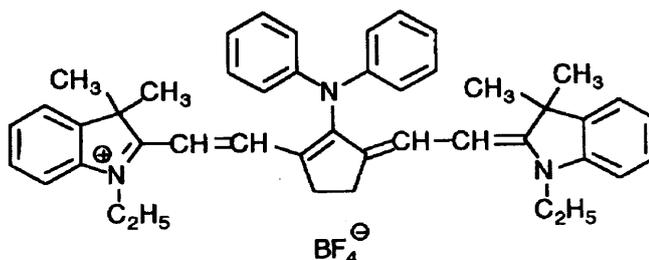
（Ts： p-トルエンシルホニル基）

30

【0378】

【化60】

赤外線吸収色素（D - 1）

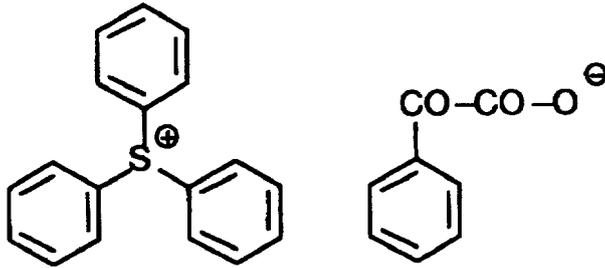


40

【0379】

【化61】

開始剤 (I-1) 水への溶解度：40以上

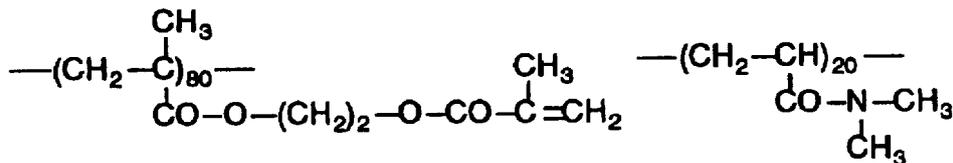


10

【0380】

【化62】

バインダーポリマー (B-1)



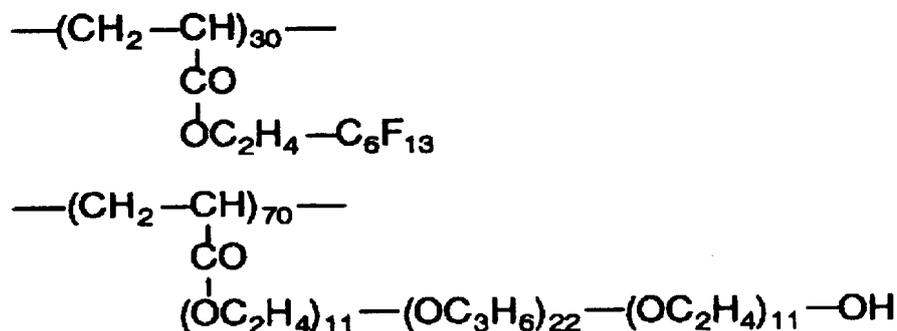
20

質量平均分子量：65000

【0381】

【化63】

フッ素系界面活性剤 (W-1)



30

40

【0382】

(露光及び全面加熱による色画像の形成、並びに平版印刷版原版の評価)

得られた平版印刷版原版に対し、プレートセッター (Trendsetter 3244VX、Creo社製) にてビーム強度 10.2 W、ドラム回転速度 150 rpm でテストパターンを画像露光した。その後、この版を 100 にて 30 秒間全面加熱した。そして、露光により形成された画像部と非画像部の色差 E を測定した。この版を現像処理することなく、印刷機 (SPRINT S26、(株)小森コーポレーション製) のシリンダーに取り付け、市販の湿し水原液 (IF-102、富士写真フイルム(株)製) の 4% 希釈液を湿し水として供給し、次に黒インキ (Value-S-G (墨)、大日本インキ化学工業(株)製) を供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙

50

の枚数（機上現像性）と、画像が汚れやかすれを生ずることなく、印刷できた紙の枚数（耐刷性）を評価した。結果を表1に示す。

【0383】

[実施例2]

（マイクロカプセル分散液（1）の調製）

酢酸エチル16.5質量部に、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートの1:3（モル比）付加物（タケネートD-110N、三井武田ケミカル（株）製、25質量%の酢酸エチル含有）10質量部、酸変色剤としてのクリスタルバイオレットラクトン3質量部、下記の赤外線吸収色素（D-3）0.6質量部、下記の酸発生剤（A-2）1質量部、上記酸増殖剤（P-1）2質量部、トリクレジルホスフェート1.5質量部及びアニオン系界面活性剤（パイオニンP-A41C、竹本油脂（株）製）0.1質量部を溶解して油相を得た。

10

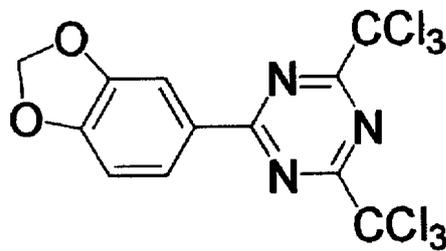
別に、ポリビニルアルコール（PVA205、（株）クラレ製）の4質量%水溶液37.5質量部を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて、水冷下12000rpmにて10分間乳化した。乳化物に水24.5質量部を加え、室温で30分、さらに40で3時間攪拌した。その後、分散液の固形分濃度が15質量%となるように純水を加え、マイクロカプセル分散液（1）を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は0.30μmであった。

【0384】

【化64】

20



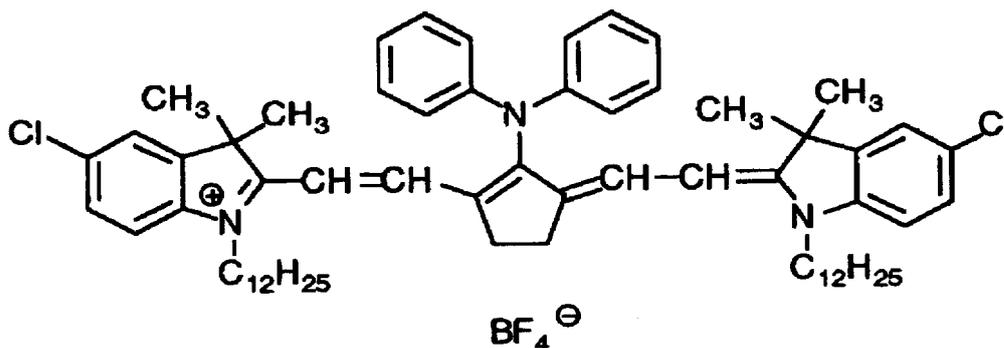
(A-2)

30

【0385】

【化65】

赤外線吸収色素(D-3)



40

【0386】

（平版印刷版原版の作製と評価）

50

実施例 1 で作製した支持体の上に、まず、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (3) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

< 感光 - 感熱層塗布液 (3) 組成 >

赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部
ラジカル開始剤 (I - 1)	10 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	55 質量部
バインダーポリマー (B - 1)	37 質量部
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部
メチルエチルケトン	900 質量部

10

【 0 3 8 7 】

次に、下記組成の水溶性オーバーコート層塗布液 (2) を感光 - 感熱層上に乾燥後の塗布量が $1.5 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにワイヤーバーで塗布、100 で 90 秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

< 水溶性オーバーコート層塗布液 (2) 組成 >

ポリビニルアルコール (ケン化度 : 98 モル %、重合度 : 500)	95 質量部
ポリビニルピロリドン / 酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF 社製)	4 質量部
ノニオン界面活性剤 (EMALLEX710、日本エマルジョン (株) 製)	1 質量部
マイクロカプセル分散液 (1)	1000 質量部
純水	2150 質量部

20

【 0 3 8 8 】

[実施例 3]

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で作製した親水性支持体の上に、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (4) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。作製した平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

30

< 感光 - 感熱層塗布液 (4) 組成 >

赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部
ラジカル開始剤 (I - 1)	10 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	40 質量部
バインダーポリマー (B - 1)	16 質量部
マイクロカプセル分散液 (1)	300 質量部
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部
メチルエチルケトン	100 質量部
1 - メトキシ - 2 - プロパノール	850 質量部
純水	200 質量部

40

【 0 3 8 9 】

[実施例 4]

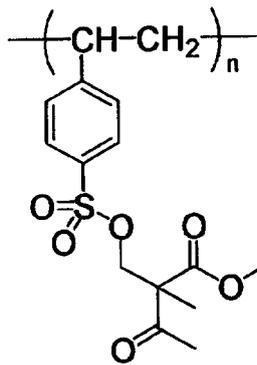
(樹脂微粒子分散液 (1) の調製)

下記構造の酸増殖剤ポリマー (P - 3) 6 質量部、赤外線吸収色素 (I - 33) 1.5 質量部、酸発生剤 (A - 3) 1 質量部及び酸変色剤としてのペンタメトキシレッド 3 質量部を酢酸エチル / M E K (4 / 1) の溶剤 18.0 質量部に溶解した後、4% P V A (クラレ製、205) 水溶液 36 g と混合し、ホモジナイザーで 10,000 r p m、10 分間乳化させた。その後、60 で 90 分間攪拌しながら、酢酸エチル及び M E K を蒸発させ、平均粒径 $0.2 \mu \text{m}$ の微粒子を得た。固形分濃度は 15 質量% であった。

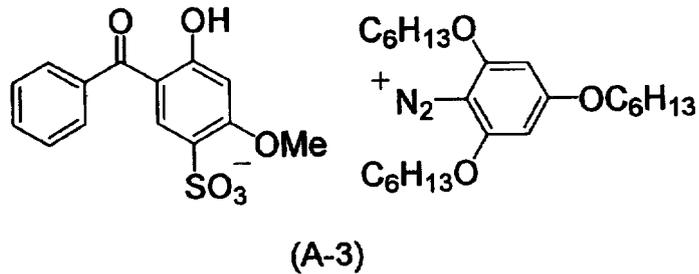
50

【 0 3 9 0 】

【 化 6 6 】

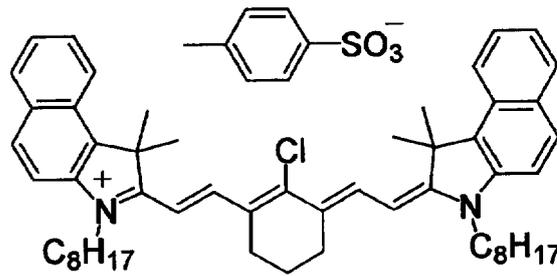


(P-3)



(A-3)

10



(I-33)

20

【 0 3 9 1 】

(平版印刷版原版の作製と評価)

30

実施例 1 で作製した支持体の上に、まず、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (5) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、 1.0 g/m^2 であった。

< 感光 - 感熱層塗布液 (5) 組成 >

赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部
ラジカル開始剤 (I - 1)	10 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NKエステル A - DPH、新中村化学工業 (株) 製)	55 質量部
バインダーポリマー (B - 1)	37 質量部
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部
メチルエチルケトン	900 質量部

40

【 0 3 9 2 】

次に、下記組成のオーバーコート層塗布液 (3) を感光 - 感熱層上に乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるようにワイヤーバーで塗布、100 で 90 秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

< オーバーコート層塗布液 (3) 組成 >

ポリビニルアルコール (ケン化度: 98 モル%、重合度: 500)	95 質量部
ポリビニルピロリドン / 酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF社製)	4 質量部

50

ノニオン界面活性剤 (EMALEX710、日本エマルジョン (株) 製)	1 質量部
樹脂微粒子分散液 (1)	1 0 0 0 質量部
純水	2 1 5 0 質量部

【 0 3 9 3 】

[実施例 5]

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で得られた親水性支持体上に、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (6) をワイヤーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1.0 g / m² であった。作製した平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

10

< 感光 - 感熱層塗布液 (6) 組成 >

上記赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部
上記ラジカル開始剤 (I - 1)	1 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部
上記バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部
下記の塩基変色剤 (C - 1 1)	1 0 質量部
下記の塩基発生剤 (A - 1 1)	1 質量部
下記の塩基増殖剤 (P - 1 1)	9 質量部
上記フッ素系界面活性剤 (W - 1)	6 質量部
メチルエチルケトン	9 0 0 質量部

20

【 0 3 9 4 】

[実施例 6]

(マイクロカプセル分散液 (2) の調製)

酢酸エチル 16.5 質量部に、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートの 1 : 3 (モル比) 付加物 (タケネート D - 1 1 0 N、三井武田ケミカル (株) 製、25 質量% の酢酸エチル含有) 10 質量部、塩基変色剤 (C - 1 1) 3 質量部、上記の赤外線吸収色素 (D - 3) 0.6 質量部、下記の塩基発生剤 (A - 1 2) 1 質量部、上記の塩基増殖剤 (P - 1 1) 2 質量部、トリクレジルホスフェート 1.5 質量部及びアニオン系界面活性剤 (パイオニン P - A 4 1 C、竹本油脂 (株) 製) 0.1 質量部を溶解・分散して油相を得た。

30

別に、ポリビニルアルコール (P V A 2 0 5、(株) クラレ製) の 4 質量% 水溶液 37.5 質量部を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて、水冷下 12000 r p m にて 10 分間乳化した。乳化物に水 24.5 質量部を加え、室温で 30 分、さらに 40 で 3 時間攪拌した。その後、分散液の固形分濃度が 15 質量% となるように純水を加え、マイクロカプセル分散液 (2) を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は 0.30 μ m であった。

【 0 3 9 5 】

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で作製した支持体の上に、まず、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (7) をワイヤーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1.0 g / m² であった。

40

< 感光 - 感熱層塗布液 (7) 組成 >

赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部
ラジカル開始剤 (I - 1)	1 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部
バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部
メチルエチルケトン	9 0 0 質量部

50

【0396】

次に、下記組成のオーバーコート層塗布液(4)を感光-感熱層上に乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるようにワイヤーバーで塗布、100で90秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、露光、全面加熱して色画像を形成し、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

オーバーコート層塗布液(4)組成

ポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:500)	95質量部	
ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF社製)	4質量部	
ノニオン界面活性剤(EMALEX710、日本エマルジョン(株)製)	1質量部	
マイクロカプセル分散液(2)	1000質量部	
純水	2150質量部	

10

【0397】

[実施例7]

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例1で作製した親水性支持体の上に、まず、上記組成の感光-感熱層塗布液(7)をワイヤーバーで塗布し、80で60秒間乾燥して感光-感熱層を形成した。塗布量は、 1.0 g/m^2 であった。次に、下記組成のオーバーコート層塗布液(5)を感光-感熱層上に乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるようにワイヤーバーで塗布、100で90秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例1と同様に露光、全面加熱し、評価した。結果を表1に示す。

20

<オーバーコート層塗布液(5)組成>

ポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:500)	95質量部	
ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF社製)	4質量部	
ノニオン界面活性剤(EMALEX710、日本エマルジョン(株)製)	1質量部	
塩基発生剤(A-12)	1質量部	
塩基変色剤(C-13)	10質量部	
塩基増殖剤(P-12)	9質量部	
純水	2150質量部	

30

【0398】

[実施例8]

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例1で作製した親水性支持体の上に、下記組成の感光-感熱層塗布液(8)をワイヤーバーで塗布し、80で60秒間乾燥して感光-感熱層を形成した。塗布量は、 1.0 g/m^2 であった。作製した平版印刷版原版を、実施例1と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表1に示す。

<感光-感熱層塗布液(8)組成>

赤外線吸収色素(D-1)	2質量部	
ラジカル開始剤(I-1)	10質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NKエステルA-DPH、新中村化学工業(株)製)	40質量部	
バインダーポリマー(B-1)	16質量部	
マイクロカプセル分散液(1)	300質量部	
フッ素系界面活性剤(W-1)	1質量部	
メチルエチルケトン	100質量部	
1-メトキシ-2-プロパノール	850質量部	
純水	200質量部	

40

【0399】

50

[実施例 9]

(樹脂微粒子分散液 (1) の調製)

下記構造の塩基増殖剤ポリマー (P - 1 4) 6 質量部、上記赤外線吸収色素 (I - 3 3) 1 . 5 質量部、下記の塩基発生剤 (A - 1 3) 1 質量部及び塩基変色剤 (C - 1 2) 3 質量部を酢酸エチル / M E K (4 / 1) の溶剤 1 8 . 0 質量部に溶解した後、4 % P V A (クラレ製、2 0 5) 水溶液 3 6 g と混合し、ホモジナイザーで 1 0 , 0 0 0 r p m、1 0 分間乳化させた。その後、6 0 で 9 0 分間攪拌しながら、酢酸エチル及び M E K を蒸発させ、平均粒径 0 . 2 μ m の微粒子を得た。固形分濃度は 1 5 質量% であった。

【 0 4 0 0 】

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で作製した支持体の上に、まず、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (9) をワイヤーバーで塗布し、8 0 で 6 0 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1 . 0 g / m² であった。

< 感光 - 感熱層塗布液 (9) 組成 >

赤外線吸収色素 (D - 1)	2 質量部	
ラジカル開始剤 (I - 1)	1 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (N K エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部	
バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部	
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部	20
メチルエチルケトン	9 0 0 質量部	

【 0 4 0 1 】

次に、下記組成のオーバーコート層塗布液 (6) を感光 - 感熱層上に乾燥後の塗布量が 1 . 5 g / m² となるようにワイヤーバーで塗布、1 0 0 で 9 0 秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に露光、全面加熱して色画像を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

< オーバーコート層塗布液 (6) 組成 >

ポリビニルアルコール (ケン化度 : 9 8 モル%、重合度 : 5 0 0)

9 5 質量部

ポリビニルピロリドン / 酢酸ビニル共重合体

4 質量部

(Luvitec VA 64W、BASF 社製)

ノニオン界面活性剤 (E M A L E X 7 1 0、日本エマルジョン (株) 製)

1 質量部

樹脂微粒子分散液 (2)

1 0 0 0 質量部

純水

2 1 5 0 質量部

【 0 4 0 2 】

[比較例 1]

(平版印刷版原版の作製と評価)

以下の感光 - 感熱層塗布液 (1 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の平版印刷版原版を得た。感光 - 感熱層の塗布量は、1 . 0 g / m² であった。得られた平版印刷版原版を、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

< 感光 - 感熱層塗布液 (1 0) 組成 >

赤外線吸収剤 (D - 1)	2 質量部	
ラジカル重合開始剤 (I - 1)	1 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (N K エステル A - D P H、新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部	
バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部	
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	6 質量部	
メチルエチルケトン	8 0 0 質量部	

【 0 4 0 3 】

10

20

30

40

【表 1】

表1

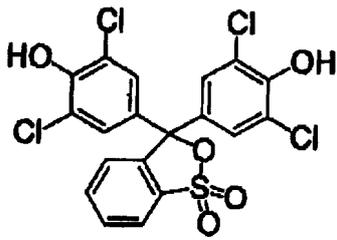
平版印刷版原版	ΔE	机上現像枚数	耐刷性
実施例1	10	25枚	11000枚
実施例2	15	30枚	13000枚
実施例3	13	25枚	11000枚
実施例4	19	25枚	14000枚
実施例5	9	25枚	10000枚
実施例6	12	25枚	12000枚
実施例7	11	30枚	11000枚
実施例8	9	25枚	11000枚
実施例9	14	25枚	13000枚
比較例1	4	25枚	13000枚

10

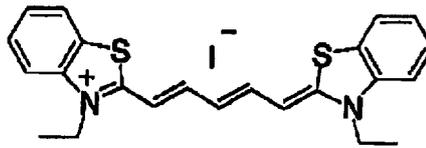
【 0 4 0 4 】

20

【化 6 7】

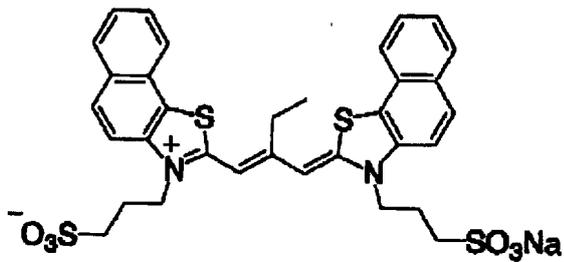


(C-11)

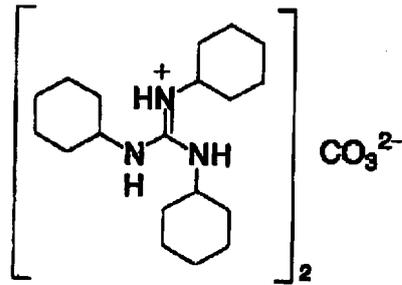


(C-12)

10

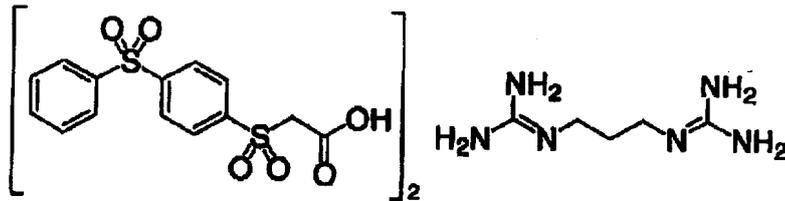


(C-13)



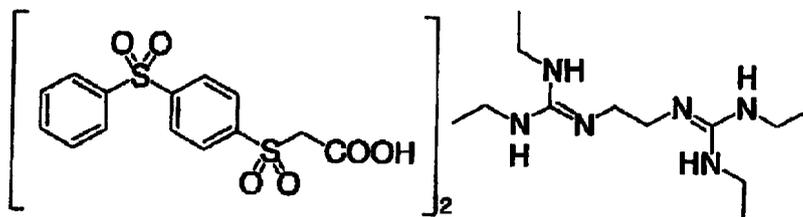
(A-11)

20



(A-12)

30

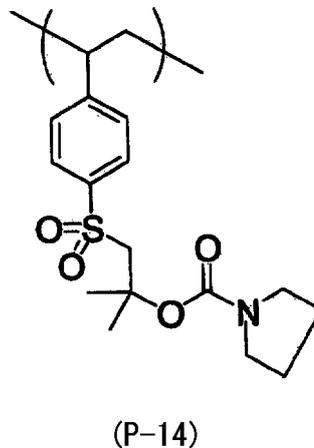
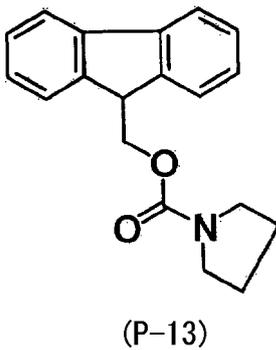
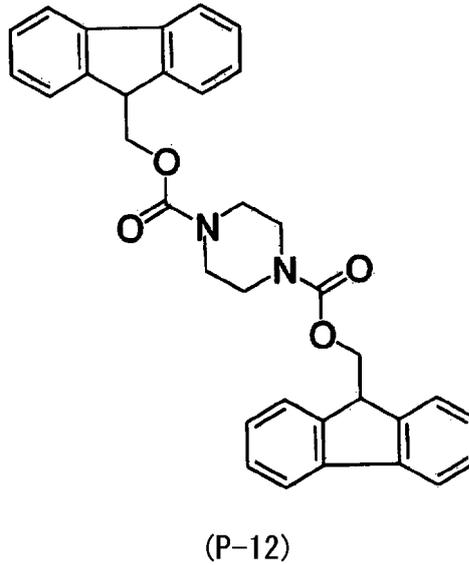
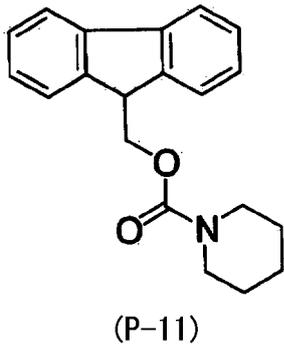


(A-13)

40

【 0 4 0 5 】

【化 6 8】



10

20

30

【 0 4 0 6 】

[実施例 1 0]

(平版印刷版原版の作製)

実施例 1 で作製した支持体上に、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (1 1) をワイヤーバーで塗布し、80 で 6 0 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1 . 0 g / m² であった。

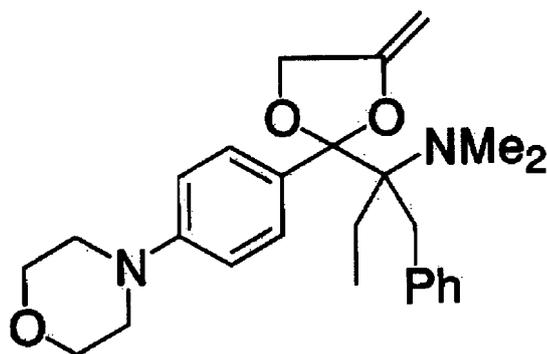
< 感光 - 感熱層塗布液 (1 1) 組成 >

赤外線吸収剤 (D - 1)	2 質量部	40
ラジカル重合開始剤 (I - 1)	1 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (N K エステル A - D P H 、 新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部	
バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部	
ロイコクリスタルバイオレット	1 0 質量部	
下記の熱分解性ラジカル発生剤前駆体 (1)	2 質量部	
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	6 質量部	
メチルエチルケトン	9 0 0 質量部	

【 0 4 0 7 】

【化69】

熱分解性ラジカル発生剤前駆体(1)



(1)

10

【0408】

(平版印刷版原版の評価)

得られた平版印刷版原版に対し、プレートセッター(Trendsetter 3244VX、Creo社製)にてビーム強度10.2W、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像露光した。その後、この版に330nmの光を5mWで10秒間全面に照射し、画像部と非画像部の色差Eを測定した。この版を現像処理することなく、印刷機(SPRINT S26、(株)小森コーポレーション製)のシリンダーに取り付け、市販の湿し水原液(IF-102、富士写真フイルム(株)製)の4%希釈液を湿し水として供給し、次に黒インキ(Value S-G(墨)、大日本インキ化学工業(株)製)を供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙の枚数(機上現像性)と、画像が汚れやかすれを生ずることなく、印刷できた紙の枚数(耐刷性)を評価した。結果を表2に示す。

20

【0409】

[実施例11]

(マイクロカプセル分散液(3)の調製)

酢酸エチル16.5質量部に、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートの1:3(モル比)付加物(タケネートD-110N、三井武田ケミカル(株)製、25質量%の酢酸エチル含有)10質量部、ロイコマラカイトグリーン5質量部、前記の赤外線吸収色素(D-3)0.6質量部、下記の熱分解性ラジカル発生剤前駆体(2)2質量部、トリクレジルホスフェート1.5質量部及びアニオン系界面活性剤(パイオニンP-A41C、竹本油脂(株)製)0.1質量部を溶解して油相を得た。

30

別に、ポリビニルアルコール(PVA205、(株)クラレ製)の4質量%水溶液37.5質量部を調製して水相とした。

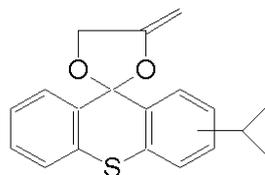
40

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて、水冷下12000rpmにて10分間乳化した。乳化物に水24.5質量部を加え、室温で30分、さらに40で3時間攪拌した。その後、分散液の固形分濃度が15質量%となるように純水を加え、マイクロカプセル分散液(3)を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は0.30μmであった。

【0410】

【化 7 0】

熱分解性ラジカル発生剤前駆体 (2)



【0 4 1 1】

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で作製した支持体の上に、まず、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (1 2) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1.0 g / m² であった。

< 感光 - 感熱層塗布液 (1 2) 組成 >

赤外線吸収剤 (D - 1)	2 質量部	
ラジカル重合開始剤 (I - 1)	1 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - DPH、新中村化学工業 (株) 製)	5 5 質量部	
バインダーポリマー (B - 1)	3 7 質量部	
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部	
メチルエチルケトン	9 0 0 質量部	20

【0 4 1 2】

次に、下記組成の水溶性オーバーコート層塗布液 (7) を上記の感光 - 感熱層上に乾燥後の塗布量が 1.5 g / m² となるようにワイヤーバーで塗布、100 で 90 秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例 10 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

< 水溶性オーバーコート層塗布液 (7) 組成 >

ポリビニルアルコール (ケン化度: 98 モル%、重合度: 500)	9 5 質量部	
ポリビニルピロリドン / 酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF 社製)	4 質量部	
ノニオン界面活性剤 (EMALEX710、日本エマルジョン (株) 製)	1 質量部	30
マイクロカプセル分散液 (3)	1 0 0 0 質量部	
純水	2 1 5 0 質量部	

【0 4 1 3】

[実施例 1 2]

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例 1 で作製した支持体の上に、下記組成の感光 - 感熱層塗布液 (1 3) をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して感光 - 感熱層を形成した。塗布量は、1.0 g / m² であった。作製した平版印刷版原版を、実施例 10 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

< 感光 - 感熱層塗布液 (1 3) 組成 >

赤外線吸収剤 (D - 1)	2 質量部	40
ラジカル重合開始剤 (I - 1)	1 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NK エステル A - DPH、新中村化学工業 (株) 製)	4 0 質量部	
バインダーポリマー (B - 1)	1 6 質量部	
マイクロカプセル分散液 (3)	3 0 0 質量部	
フッ素系界面活性剤 (W - 1)	1 質量部	
メチルエチルケトン	1 0 0 質量部	
1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8 5 0 質量部	
純水	2 0 0 質量部	50

【0414】

[実施例13]

(マイクロカプセル分散液(4)の調製)

酢酸エチル16.5質量部に、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートの1:3(モル比)付加物(タケネートD-110N、三井武田ケミカル(株)製、25質量%の酢酸エチル含有)10質量部、ロイコマラカイトグリーン5質量部、上記の赤外線吸収色素(D-3)0.6質量部、上記の熱分解性ラジカル発生剤前駆体(2)2質量部、下記の酸発生剤(A-1)1質量部、トリクレジルホスフェート1.5質量部及びアニオン系界面活性剤(パイオニンP-A41C、竹本油脂(株)製)0.1質量部を溶解して油相を得た。

10

別に、ポリビニルアルコール(PVA205、(株)クラレ製)の4質量%水溶液37.5質量部を調製して水相とした。

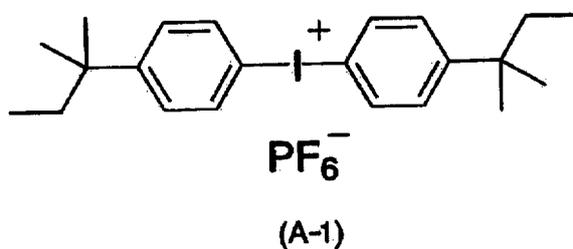
油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて、水冷下12000rpmにて10分間乳化した。乳化物に水24.5質量部を加え、室温で30分、さらに40で3時間攪拌した。その後、分散液の固形分濃度が15質量%となるように純水を加え、マイクロカプセル分散液(4)を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は0.30μmであった。

【0415】

【化71】

酸発生剤(A-1)

20



30

【0416】

(平版印刷版原版の作製と評価)

実施例1で作製した支持体の上に、まず、上記組成の感光-感熱層塗布液(11)をワイヤーバーで塗布し、80で60秒間乾燥して感光-感熱層を形成した。塗布量は、1.0g/m²であった。

【0417】

次に、下記組成の水溶性オーバーコート層塗布液(8)を上記の感光-感熱層上に乾燥後の塗布量が1.5g/m²となるようにワイヤーバーで塗布、100で90秒間乾燥し、平版印刷版原版を作製した。作製した平版印刷版原版を、実施例10と同様に評価した。結果を表2に示す。

40

<水溶性オーバーコート層塗布液(8)組成>

ポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:500)	95質量部
ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 (Luvitec VA 64W、BASF社製)	4質量部
ノニオン界面活性剤(EMALEX710、日本エマルジョン(株)製)	1質量部
マイクロカプセル分散液(4)	1000質量部
純水	2150質量部

【0418】

[比較例2]

比較例1で作製した平版印刷版原版を、実施例10と同様に評価した。結果を表2に示

50

す。

【 0 4 1 9 】

【 表 2 】

表 2

平版印刷版原版	ΔE	机上現像枚数	耐刷性
実施例 1 0	1 0	2 5 枚	1 1 0 0 0 枚
実施例 1 1	1 5	3 0 枚	1 3 0 0 0 枚
実施例 1 2	1 3	2 5 枚	1 1 0 0 0 枚
実施例 1 3	1 8	2 5 枚	1 3 0 0 0 枚
比較例 2	4	2 5 枚	1 3 0 0 0 枚

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 3 F	7/38			
	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 Z
		G 0 3 F	7/004	5 0 5
		G 0 3 F	7/004	5 0 7
		G 0 3 F	7/38	5 1 1

(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 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 BE00 CA00 CC11
 CC14 CC20 FA12
 2H084 AA14 AA16 AA38 AE05 BB02 BB13 CC05
 2H096 AA06 BA05 EA04 FA01 GA08
 2H114 AA04 AA23 AA24 BA02 BA05 BA10 EA02 EA06