(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4319363号
(P4319363)

(45)発行日　平成21年8月26日(2009.8.26)　(24)登録日　平成21年6月5日(2009.6.5)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
B41N	1/14	(2006.01)	B41N	1/14	
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/029	(2006.01)	G03F	7/029	

請求項の数 6　(全 55 頁)

(21)出願番号　特願2001-237840(P2001-237840)
(22)出願日　平成13年8月6日(2001.8.6)
(65)公開番号　特開2002-278057(P2002-278057A)
(43)公開日　平成14年9月27日(2002.9.27)
審査請求日　平成18年1月18日(2006.1.18)
(31)優先権主張番号　特願2001-6326(P2001-6326)
(32)優先日　平成13年1月15日(2001.1.15)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

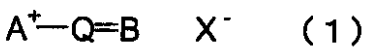
(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　中村　一平
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

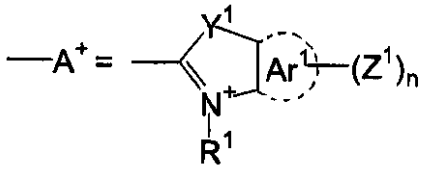
(54)【発明の名称】ネガ型画像記録材料

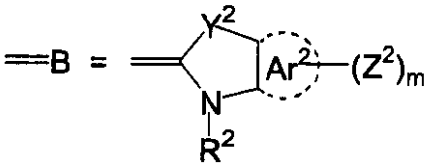
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素である赤外線吸収剤と、（Ｂ）ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、及びスルホニウム塩から選択される１種以上のオニウム塩であるラジカル発生剤と、（Ｃ）ラジカル重合性化合物とを含み、赤外線の照射により記録可能なヒートモード対応ネガ型画像記録材料。
【請求項２】
（Ａ’）両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素が下記一般式（１）で表される赤外線吸収剤である請求項１に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【化１】



ただし

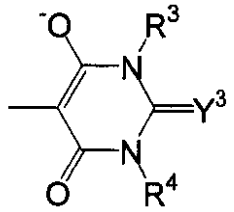




前記式中、A^+及びＢは上記一般式で表される末端基であり、R^1及びR^2はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を表す。Ａｒ^1、Ａｒ^{2}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示す。Y^1及びY^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示す。Z^1及びZ^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、炭化水素基、オキシ基、電子吸引性置換基、重電子含有置換基より選択される置換基を示し、これらのうち、少なくとも一つは電子吸引性基又は重原子含有置換基である。ｎ、ｍは各々独立に０以上の整数を表し、ｎとｍの和は１以上である。

Ｑはペンタメチン基又はヘプタメチン基を表し、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、オキシ基、イミニウム塩基、下記一般式（２）で表される置換基より選択される基で置換されていても良く、Ｑはさらに連続した３つのメチン鎖を含むシクロヘキセン環、シクロペンテン環又はシクロブテン環を有していてもよい。

【化２】



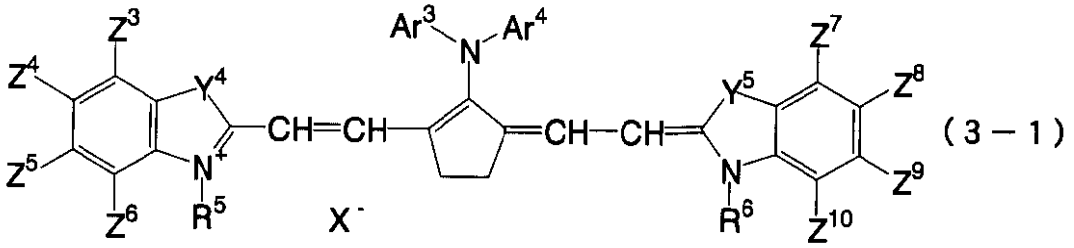
（２）

式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数６～１０のアリール基を表し、Y^3は酸素原子又は硫黄原子を表す。X^-は電荷の中和が必要な場合に存在するカウンターアニオンを示す。

【請求項３】

前記一般式（１）中のY^1及びY^2は、それぞれ独立に、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す請求項２に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

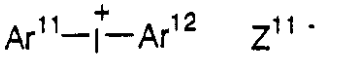
【請求項４】
前記両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素が下記一般式（３－１）で表される赤外線吸収剤である請求項１または請求項２に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。
【化３】



（３－１）

式中、R^5及びR^6はそれぞれ独立に炭素原子数２０以下の直鎖または分岐アルキル基を示し、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、水酸基、スルホ基、カルボキシ基、アシルオキシ基からなる群より選択される置換基を有しても良い。Ar^3、Ar^4は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を表し、アルキル基またはアリール基の場合は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子より選択される置換基を有しても良く、また、Ar^3およびAr^4が互いに結合していても良い。Y^4及びY^5は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示す。Z^3乃至Z^{10}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子、炭化水素基、オキシ基、電子吸引性基又は重原子含有置換基を表し、これらのうち少なくとも一つは電子吸引性置換基又は重電子含有置換基を示し、Z^3乃至Z^{10}の隣接する２つの置換基は互いに結合して５または６員環を形成しても良い。X^-は$CF_3SO_3^-$イオンを示す。
【請求項５】
前記一般式（３－１）中のY^4及びY^5は、それぞれ独立に、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す請求項４に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。
【請求項６】
前記ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、及びスルホニウム塩は、下記一般式（III)～（Ｖ）で表されるオニウム塩である請求項１～請求項５のいずれか１項に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。
【化４】

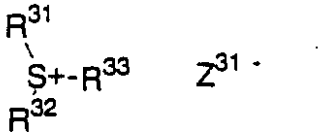
一般式（III）



一般式（IV）



一般式（Ｖ）



式（III）中、Ar^{11}とAr^{12}は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Z^{11-}はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

式（IV)中、Ar^{21}は、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基、炭素原子数１２個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数１２個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数１２個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数１２個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。Z^{21-}はZ^{11-}と同義の対イオンを表す。

式（Ｖ）中、R^{31}、R^{32}及びR^{33}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Z^{31-}はZ^{11-}と同義の対イオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版原版やカラープルーフ、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像記録材料及びそれに好適に用い得る新規シアニン色素に関するものである。特にコンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版に使用可能なヒートモード対応ネガ型画像記録材料及び高い赤外線吸収性を有する新規シアニン色素に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、（１）電子写真法によるもの、（２）青色又は緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、（３）銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、（４）銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。

【０００３】

しかしながら、（１）の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、（２）の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。（３）、（４）の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。

【０００４】

一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長７６０ｎｍから１２００ｎｍの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が７６０ｎｍ以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【０００５】

このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、ＵＳ４、７０８、９２５号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する現像液に対する溶解

抑止効果を利用したポジ型の画像記録材料であり、本発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録材料としては、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料がＵＳ５，３４０，６９９号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。例えば、特公平７－１０３１７１号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、形成された画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問題があった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像部の硬化性に優れ、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型画像記録材料及びそのような優れた特性を有する画像記録材料に赤外線吸収剤として好適に用い得る新規シアニン色素を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

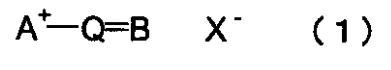
本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の部分構造を有するシアニン色素を赤外線吸収剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明のネガ型画像記録材料は、（Ａ）赤外線吸収剤と、（Ｂ）ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、及びスルホニウム塩から選択される１種以上のオニウム塩であるオニウム塩に代表されるラジカル発生剤と、（Ｃ）ラジカル重合性化合物とを含み、赤外線の照射により記録可能なネガ型画像記録材料であって、該（Ａ）赤外線吸収剤として、両末端の芳香環少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素であることを特徴とする。

また、本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料の態様としては、（Ａ’）両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素が下記一般式（１）で表される赤外線吸収剤と、（Ｂ）ラジカル発生剤と、（Ｃ）ラジカル重合性化合物とを含む態様が好ましい。

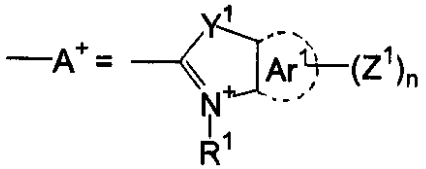
【０００８】

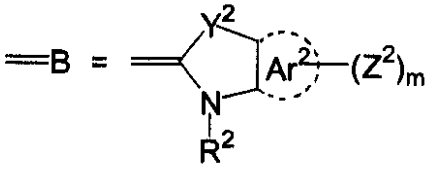
【化４】



（１）

ただし





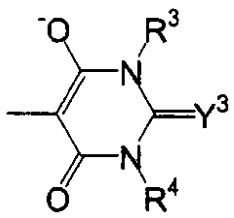
【０００９】

前記式中、A^+及びＢは上記一般式で表される末端基であり、R^1及びR^2はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を表す。Ar^1、Ar^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示す。Y^1及びY^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示す。Z^1及びZ^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、炭化水素基、オキシ基、電子吸引性置換基、重電子含有置換基より選択される置換基を示し、これらのうち、少なくとも一つは電子吸引性基又は重原子含有置換基である。ｎ、ｍは各々独立に０以上の整数を表し、ｎとｍの和は１以上である。

Ｑはペンタメチン基又はヘプタメチン基を表し、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、オキシ基、下記一般式（２）で表される置換基より選択される基で置換されていても良く、Ｑはさらに連続した３つのメチン鎖を含むシクロヘキセン環、シクロペンテン環又はシクロブテン環を有していてもよい。

【００１０】

【化５】



（２）

【００１１】

式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数６～１０のアリール基を表し、Y^3は酸素原子又は硫黄原子を表す。X^-は電荷の中和が必要な場合に存在するカウンターアニオンを示す。

前記一般式（１）中のY^1及びY^2は、それぞれ独立に、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示すことが好ましい。

このようなシアニン色素としては、両末端の芳香環上にハロゲン原子を有するシアニン

色素又は両末端の芳香環上にカルボニル置換基を有するシアニン色素が好ましい。

前記両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素が、後述の一般式（３－１）で表される態様が好ましく、前記一般式（３－１）中のＹ^{4}及びＹ^{5}は、それぞれ独立に、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す赤外線吸収剤であることが好ましい態様である。また、前記ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、及びスルホニウム塩は、後述の一般式（III)～（Ｖ）で表されるオニウム塩であることが好ましい態様である。

【００１２】

本発明の作用は明確ではないが、両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基を置換基として有するシアニン色素を赤外線吸収剤として用いることで、ラジカル重合性化合物の重合が速やかに進行して強固な記録層が形成され、耐刷性が向上するものと考えられる。これは、光熱変換による通常の開始剤の分解に加え、電子吸引性基の置換によりシアニン色素のイオン化ポテンシャルが増大し、赤外線照射時の励起状態と開始剤の何らかの相互作用を生成しやすくなることや、赤外線吸収剤自体の反応によるラジカル発生の確率が上がるために、ラジカル重合性化合物の重合が促進されたためと考えられる。また、両末端の芳香環の少なくとも一方に重原子含有置換基を持つシアニン色素を赤外線吸収剤として用いることで、同様に、ラジカル重合性化合物の重合が速やかに進行し、耐刷性が向上するものと考えられる。これは、赤外線照射時における赤外線吸収剤の三重項励起状態が生成しやすくなり、生成した三重項励起状態による重合を阻害する溶存酸素の不活性化や、赤外線吸収剤の三重項励起状態とラジカル発生剤との何らかの相互作用によりラジカル発生剤の分解が促進されたためと推定される。

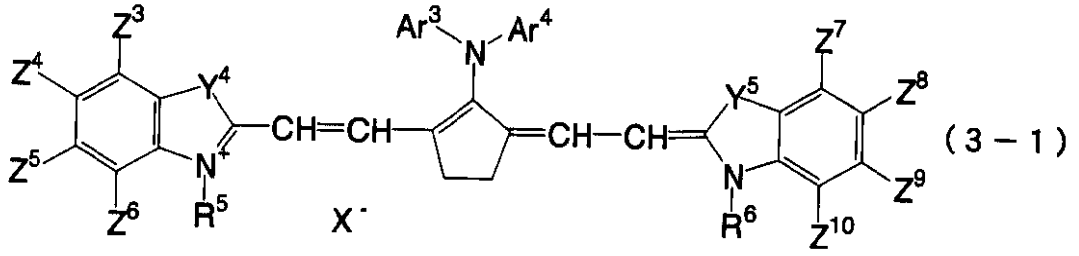
【００１３】

さらに、本発明者らは、ここで赤外線吸収剤として用いられるシアニン色素のうち、特定の構造を有する新規化合物が特に有用であることを見出した。

本発明に係るシアニン色素は、下記一般式（３－１）で表されることが好ましい。

【００１４】

【化６】



（３－１）

【００１５】

式中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}はそれぞれ独立に炭素原子数２０以下の直鎖または分岐アルキル基を示し、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、水酸基、スルホ基、カルボキシ基、アシルオキシ基からなる群より選択される置換基を有しても良い。Ａｒ^{3}、Ａｒ^{4}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を表し、アルキル基またはアリール基の場合は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子より選択される置換基を有しても良く、また、Ａｒ^{3}およびＡｒ^{4}が互いに結合していても良い。Ｙ^{4}及びＹ^{5}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示す。Ｚ^{3}乃至Ｚ^{10}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子、炭化水素基、オキシ基、電子吸引性基又は重原子含有置換基を表し、これらのうち少なくとも一つは電子吸引性置換基又は重電子含有置換基を示し、Ｚ^{3}乃至Ｚ^{10}の隣接する２つの置換基は互いに結合して５または６員環を形成しても良い。Ｘ$^{-}$はＣＦ$_{3}$ＳＯ$_{3}^{-}$イオンを示す。

【００１６】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能で

あることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Ｈａｎｓ－Ｊｏａｃｈｉｍ Ｔｉｍｐｅ，ＩＳ＆Ｔｓ ＮＩＰ １５：１９９９ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ ｏｎ Ｄｉｇｉｔａｌ Ｐｒｉｎｔｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ．Ｐ．２０９に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的変化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的変化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。１つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう１つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや１分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【００１７】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばｎ個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により１光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「１光子のエネルギー量≧反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「ｎ個の光子のエネルギー量≧反応のエネルギー量」の関係があれが十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起－失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【００１８】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度（ｗ／ｃｍ^2）（＝単位時間当たりのエネルギー密度）に対し感光材料の固有感度（画像形成に必要な反応のためのエネルギー量）は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約０．１ｍＪ／ｃｍ^{2}程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は５０ｍＪ／ｃｍ^{2}程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が５０００ｗ／ｃｍ^{2}以上が必要であり、好ましくは１００００ｗ／ｃｍ^{2}以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが５．０×１０^{5}ｗ／ｃｍ^{2}以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【００１９】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

［（Ａ）両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基又は重原子含有置換基を持つシアニン色素である赤外線吸収剤］

本発明で用いる赤外線吸収剤は両末端の芳香環の少なくとも一方に（Ａ－１）電子吸引性基又は（Ａ－２）重原子含有置換基を持つシアニン色素である。

まず、（Ａ－１）両末端の芳香環の少なくとも一方に電子吸引性基を有するシアニン色素について説明する。好適に用いられる電子吸引性基としては、Ｈａｍｍｅｔｔの置換基定数σ_{para}値が０．０１以上の置換基が好ましく、σ_{para}値が０．２０以上の置換基がより好ましく、σ_{para}値が０．３０以上の置換基が特に好ましい。好適に用いられるσ_{para}値が０．０５以上の置換基としては、フッ素（０．０６）、塩素（０．３０）、臭素（０．２７）、ヨウ素（０．３０）等のハロゲン原子、－ＣＨＯ（０．２２）、－$COCH_3$（０．５０）、－COC_6H_5（０．４６）、－$CONH_2$（０．３６）、－COO^-（０．３０）、－ＣＯＯＨ（０．４１）、－$COOCH_3$（０．３９）、－$COOC_2H_5$（０．４５）、等のカルボニル置換基、－$SOCH_3$（０．４９）、－SO_2CH_3（０．７２）、－$SO_2C_6H_5$、－SO_2CF_3（０．９３）、－SO_2NH_2（０．５７）、－$SO_2OC_6H_5$、－SO_3^-（０．０９）、－SO_3H（０．５０）等のスルホニル又はスルフィニル置換基、－ＣＮ（０．０１）、－$N(CH_3)_3^+$（０．８２）、－$N(CF_3)_2$（０．５３）等の含窒素置換基、－CCl_3、－CH_2Cl（０．１８）、－$CHCl_2$、－CF_3（０．５４）、等のハロゲン原子含有置換基が挙げられる（前記カッコ内はσ_{para}値）。

【００２０】

このような電子吸引性基を有する置換基の好ましい具体例として、非共有電子対を有する置換基が挙げられ、非共有電子対を有する置換基としては、カルボニル基を有する置換基、スルホニル基を有する置換基、スルフィニル基を有する置換基、エーテル結合を有する置換基などが挙げられ、なかでも、カルボニル基を有する置換基が好ましい。カルボニル基を有する置換基としては、具体的には、たとえば、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、トルイルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基等のアミド基や、カルボキシル基等が挙げられ、これらのカルボニル基を有する置換基は２価以上の連結基を介して芳香環上に結合されていても良い。

【００２１】

次に、（Ａ－２）重原子含有置換基を持つシアニン色素について説明する。この重原子含有置換基は、好ましくは、原子量２８以上の原子を含む置換基を指す。この重原子含有置換基について説明する。好適に用いられるシアニン色素の置換基の構成原子となる原子量２８以上の原子としては、ケイ素（２８．０９）、リン（３０．９７）、硫黄（３２．０７）、塩素（３５．４５）、ゲルマニウム（７２．６１）、ヒ素（７４．９２）、セレン（７８．９６）、臭素（７９．９０）、スズ（１１８．７１）、アンチモン（１２１．７６）、テルル（１２７．６０）、ヨウ素（１２６．９０）が好ましく（前記カッコ内は原子量）、安全性及び原料入手性の観点から、ケイ素、リン、硫黄、及び塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子が好ましく、特に好ましい原子としてハロゲン原子が挙げられる。

これらの原子量２８以上の原子は単独又は他の原子と組み合わされて、シアニン色素の両末端の芳香環上の置換基を形成し、該置換基は２価の連結基を介して芳香環上に結合されていても良い。

【００２２】

好適に用いられるケイ素を含む置換基としてはトリメチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等のアルキル又はアリール基をケイ素上に有する置換基が挙げられる。リンを含む置換基としてはジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等のアルキル又はアリール基をリン上に有する置換基、フォスフォノ基等が挙げられる。硫黄を含む置換基としてはメチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、等のアルキル又はアリールスルホニル基、エチルスルフィニル基、トルイルスルフィニル基等のアルキル又はアリールスルフィニル基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基等の硫黄酸

基又はその塩又はエステル誘導体、メチルチオ基、フェニルチオ基当のアルキル又はアリールチオ基等が挙げられる。ハロゲン原子を含む置換基としてはハロゲン原子自体の他に、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等が挙げられる。

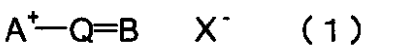
【００２３】

前記各赤外線吸収剤に共通する発色団としては、画像形成性、吸収波長適性、溶解性、安定性等の観点からシアニン色素が好ましいが、画像形成性、吸収波長適性の観点から、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ベンゾチアゾール骨格、ベンズオキサゾール骨格、ベンズセレナゾール骨格を有するヘプタメチンシアニン色素が特に好ましく、インドレニン骨格又はベンゾインドレニン骨格を有するヘプタメチンシアニン色素が最も好ましい。

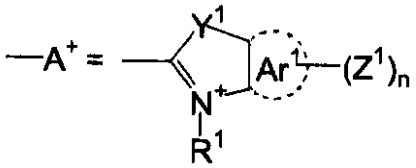
上記のような発色団を有する色素のうち、好ましいものとして（Ａ’）下記一般式（１）で示されるシアニン色素が挙げられる。

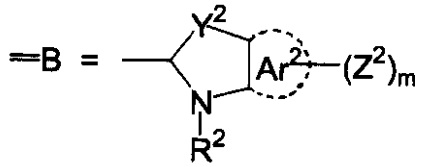
【００２４】

【化７】



ただし





【００２５】

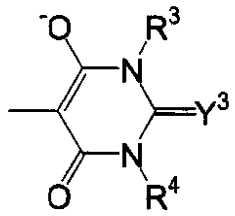
前記式中、A^+及びＢは上記一般式で表される末端基であり、R^1及びR^2はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を表し、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。Ar^1、Ar^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環、ヘテロ環基としてはピリジン環、ピラジン環等が挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。Y^1及びY^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示し、ジメチルメチレン基等のジアルキルメチレン基が好ましい。Z^1及びZ^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、炭化水素基、オキシ基、電子吸引性置換基、重電子含有置換基より選択される置換基を示し、これらのうち、少なくとも一つは電子吸引性基又は重原子含有置換基である。電子吸引性置換基又は重電子含有置換基のなかでも、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいカルボニル基、置換基を有していてもよいスルホニル基、チオ基、ハロゲン化アルキル基、シリル基などが好ましく、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、ハロゲン置換アルキル基がより好ましい。ｎ、ｍは各々独立に０以上の整数を表し、ｎとｍの和は１以上である。

【００２６】

Ｑはペンタメチン基又はヘプタメチン基を表し、赤外線に対する波長適性と安定性の点からヘプタメチン基が好ましい。Ｑはアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、オキシ基、イミニウム塩基、下記一般式（２）で表される置換基より選択される基で置換されていても良く、好ましい置換基としてはジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基が挙げられる。Ｑはさらに連続した３つのメチン鎖を含むシクロヘキセン環、シクロペンテン環又はシクロブテン環を有することが安定性の点で好ましく、シクロペンテン環又はシクロヘキセン環が特に好ましい。

【００２７】

【化８】



（２）

【００２８】

式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数６～１０のアリール基を表し、Y^3は酸素原子又は硫黄原子を表す。

【００２９】

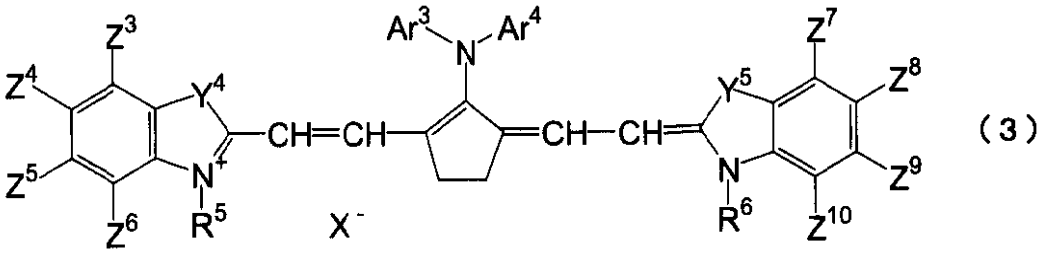
X^-は電荷の中和が必要な場合に存在するカウンターアニオンを表し、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、スルホン酸イオンである。

【００３０】

上記のような発色団を有する色素のうち、特に好ましい色素として下記一般式（３）で示されるものが挙げられる。

【００３１】

【化９】



（３）

【００３２】

式中、R^5及びR^6はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を表し、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。Ar^3、Ar^4は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を表し、フェニル基が好ましい。Y^4及びY^5は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基又は－ＣＨ＝ＣＨ－基を示し、ジメチルメチレン基等のジアルキルメチレン基が好ましい。Z^3乃至Z^{10}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子、電子吸引性基又は重原子含有置換基を表し、これらのうち少なくとも一つは、前述の電子吸引性置換基又は重電子含有置換基を示し、なかでもハロゲン原子又はアルコキシカルボニル基が好ましい。X^-は、一般式（１）におけるのと同義である。

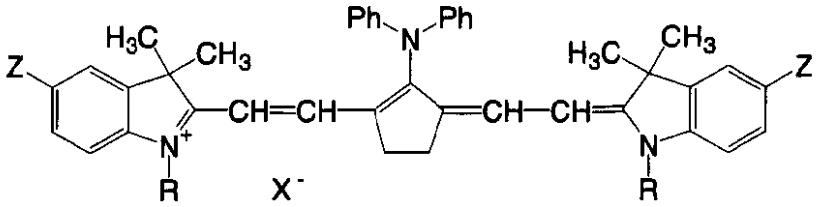
なお、ここで、X^-が$CF_3SO_3^-$イオンである、即ち、前記一般式（３－１）で表されるシアニン色素は新規化合物であり、本発明の赤外線吸収剤として特に有用である。

【００３３】

本発明において、好適に用いることのできる赤外線吸収剤の具体例を、その発色団の骨格と、置換基とを明示して、下記表１～表８に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、下記表１～表８に挙げる赤外線吸収剤（シアニン色素）のうち、ＩＲ－２、ＩＲ－６、ＩＲ－８、ＩＲ－１１、及びＩＲ－３３が上記一般式（３－１）で表され、X^-が$CF_3SO_3^-$イオンである新規化合物に該当する。

【００３４】

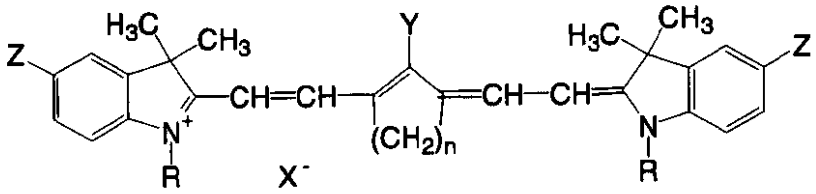
【表１】

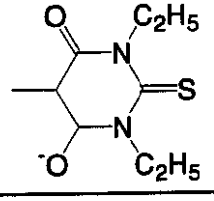


	Z	R	X^-
IR-1	Cl	C_2H_5	ClO_4^-
IR-2	Cl	C_2H_5	$CF_3SO_3^-$
IR-3	Br	C_3H_7	ClO_4^-
IR-4	Br	C_6H_{13}	PF_6^-
IR-5	I	C_2H_5	ClO_4^-
IR-6	I	C_4H_9	$CF_3SO_3^-$
IR-7	$CO_2C_2H_5$	C_2H_5	ClO_4^-
IR-8	SCF_3	CH_3	$CF_3SO_3^-$
IR-9	SO_2CF_3	CH_3	ClO_4^-
IR-10	Cl	CH_3	BF_4^-
IR-11	CF_3	C_2H_5	$CF_3SO_3^-$

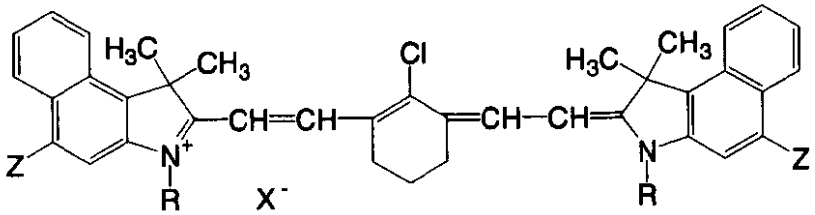
【００３５】

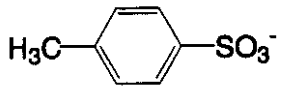
【表２】



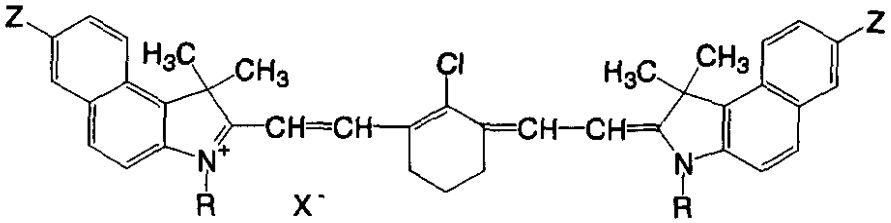
	Z	R	Y	n	X^-
IR-12	Cl	C_2H_5	Cl	2	ClO_4^-
IR-13	CO_2CH_3	CH_3	Cl	2	BF_4^-
IR-14	Br	C_2H_5	SPh	3	$CF_3SO_3^-$
IR-15	Cl	C_2H_5	OPh	3	ClO_4^-
IR-16	I	CH_3	Cl	3	I^-
IR-17	SO_2CF_3	C_3H_7	SPh	3	ClO_4^-
IR-18	COPh	CH_3		3	—

【００３６】
【表３】



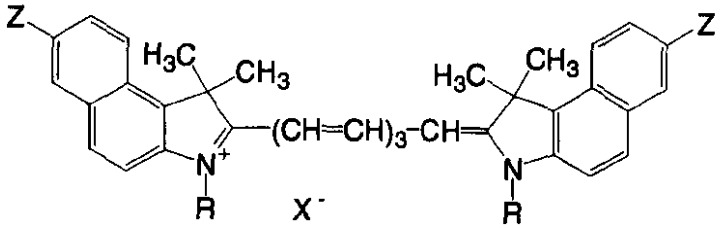
	Z	R	X^-
IR-19	SCF_3	CH_3	ClO_4^-
IR-20	SO_2CF_3	C_2H_5	
IR-21	SCH_3	CH_3	BF_4^-

【００３７】
【表４】



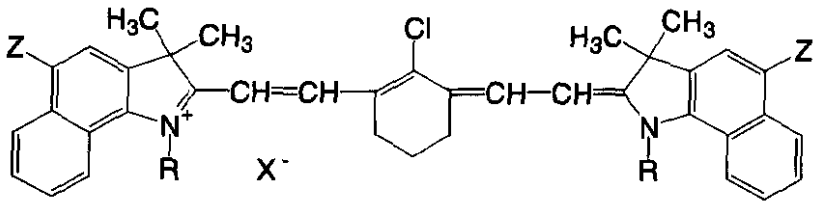
	Z	R	X^-
IR-22	CO_2CH_3	CH_3	ClO_4^-
IR-23	$SO_2OC_2H_5$	$CH_2C_6H_5$	$CF_3SO_3^-$

【００３８】
【表５】



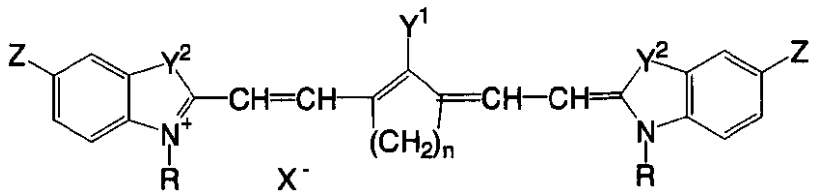
	Z	R	X^-
IR-24	CO_2CH_3	CH_3	ClO_4^-
IR-25	CO_2Ph	$CH_2CH(CH_2)_3CH_3$ CH_2CH_3	BF_4^-

【００３９】
【表６】



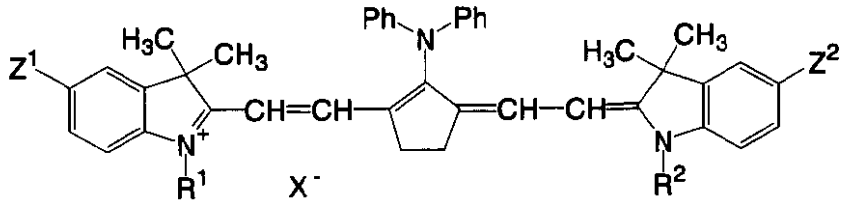
	Z	R	X^-
IR-26	Br	C_2H_5	ClO_4^-
IR-27	$SO_2OC_2H_5$	CH_3	$CF_3SO_3^-$

【００４０】
【表７】



	Z	R	Y^1	Y^2	X^-
IR-28	Cl	CH_3	Cl	S	ClO_4^-
IR-29	Br	$CH_2(CH_2)_8CH_3$	SPh	S	Br^-
IR-30	$COCH_3$	$CH_2CH=CH_2$	Cl	O	SbF_6^-
IR-31	$CO_2C_2H_5$	CH_3	NPh_2	S	BF_4^-

【００４１】
【表８】



	Z^1	Z^2	R^1	R^2	X^-
IR-32	Cl	H	C_2H_5	C_2H_5	ClO_4^-
IR-33	Cl	CH_3	C_2H_5	CH_3	$CF_3SO_3^-$
IR-34	Cl	$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	ClO_4^-
IR-35	I	Cl	C_2H_5	C_2H_5	ClO_4^-

【００４２】
上記赤外線吸収剤は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
また、本発明の効果を損なわない範囲において、前記（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ’）以外の汎用の赤外線吸収剤を併用することもできるが、その場合には、併用する汎用の赤外線吸収剤の含有量は赤外線吸収剤全固形分中、４０重量％以下であることが好ましい。
【００４３】
併用可能な赤外線吸収剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長７６０ｎｍから１２００ｎｍに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。
【００４４】
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、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。
【００４５】

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５９－２０２８２９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号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許４３４，８７５号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【００４６】

また、米国特許第５，１５６，９３８号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（米国特許第４，３２７，１６９号）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号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭５９－２１６１４６号記載のシアニン色素、米国特許第４，２８３，４７５号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。

【００４７】

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。

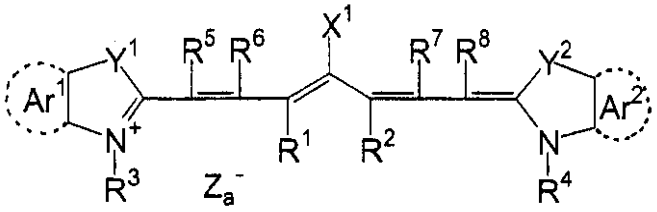
【００４８】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式（ａ）～一般式（ｅ）で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式（ａ）で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【００４９】

【化１０】

一般式（ａ）

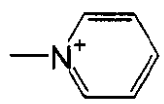


【００５０】

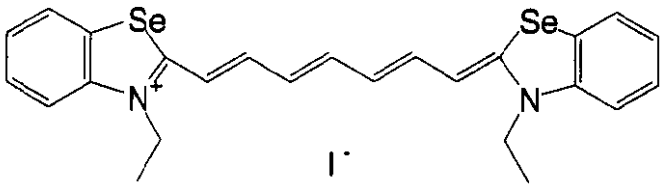
一般式（ａ）中、X^1は、水素原子、ハロゲン原子、－ＮＰｈ$_2$、X^2-L^1又は以下に示す基を表す。ここで、X^2は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L^1は、炭素原子数１～１２の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、Ｎ、Ｓ、Ｏ、ハロゲン原子、Ｓｅを示す。

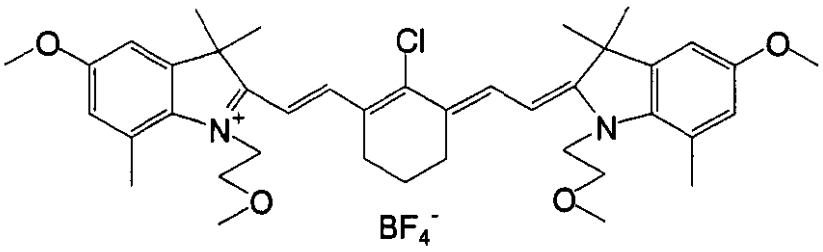
【００５１】

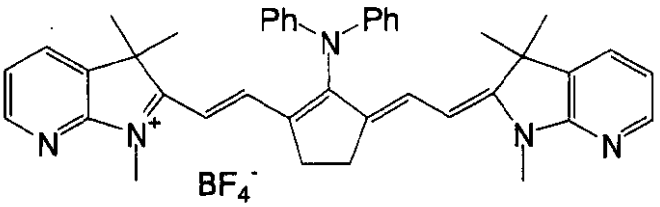
【化１１】

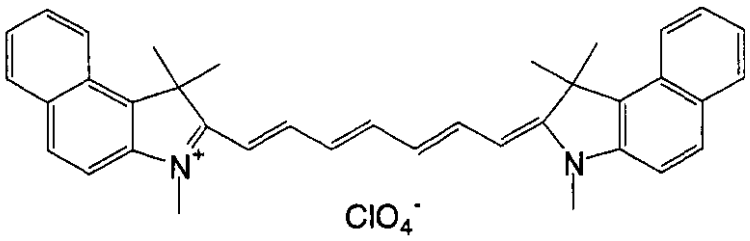


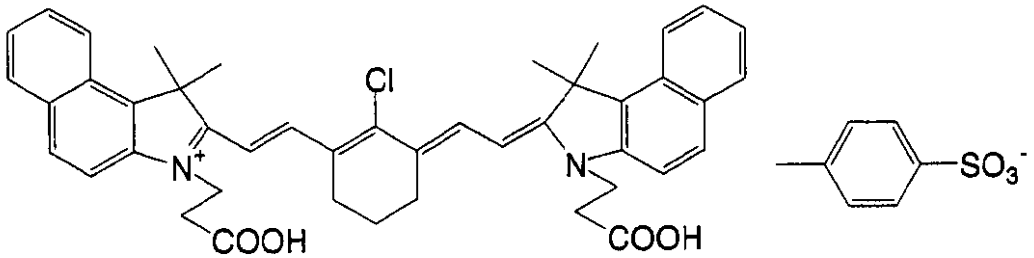
【００５２】
R^1及びR^2は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R^1及びR^2は、炭素原子数２個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R^1とR^2とは互いに結合し、５員環又は６員環を形成していることが特に好ましい。
【００５３】
Ar^1、Ar^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y^1、Y^2は、それぞれ同じでも異なっていても良く、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いても良く、置換基を有していても良い炭素原子数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いても良く、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、R^1～R^8のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Za^-は必要ない。好ましいZa^-は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。
【００５４】
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ａ）で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平１１－３１０６２３号明細書の段落番号［００１７］～［００１９］、特願２０００－２２４０３１号明細書の段落番号［００１２］～［００３８］、特願２０００－２１１１４７号明細書の段落番号［００１２］～［００２３］に記載されたものを挙げることができる。
【００５５】
【化１２】


Se
Se
N+
N
I-

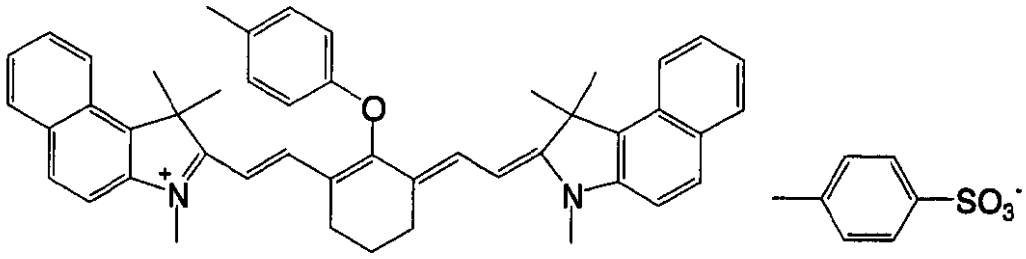

O
Cl
O
N+
N
O
O
BF4-

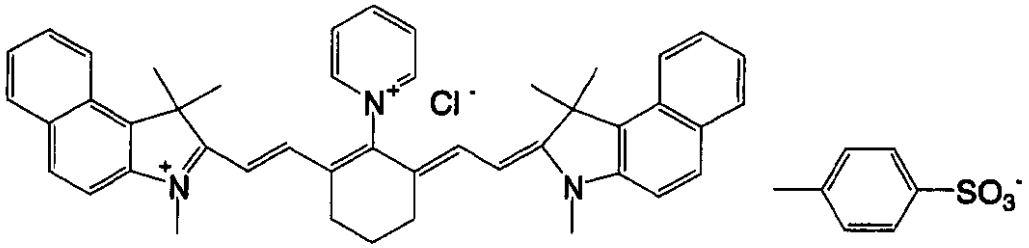

Ph
N
Ph
N
N+
N
N
BF4-


N+
N
ClO4-

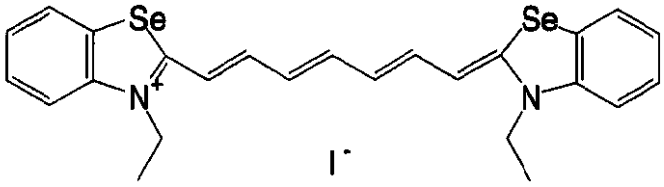

Cl
N+
N
COOH
COOH
SO3-

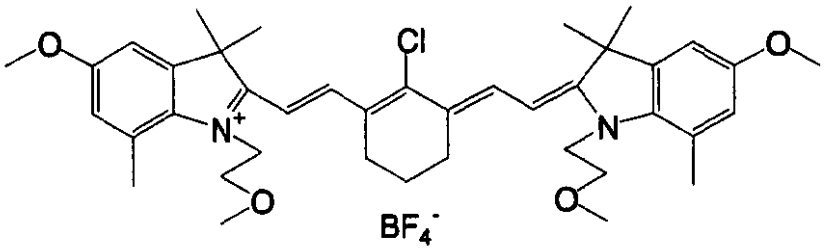
【００５６】
【化１３】

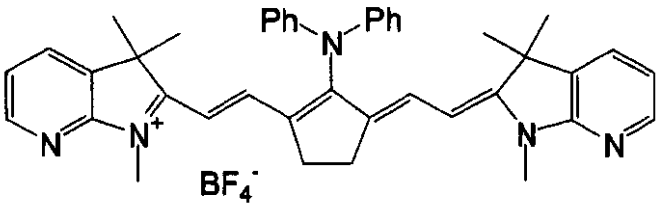


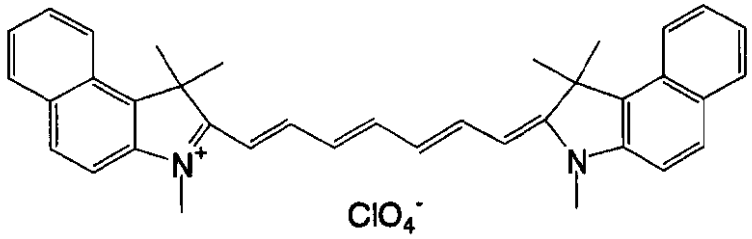


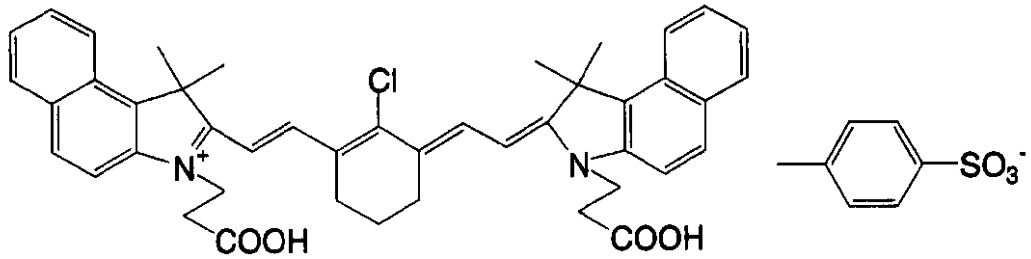
【００５７】
【化１４】


Se
Se
N+
N
I-

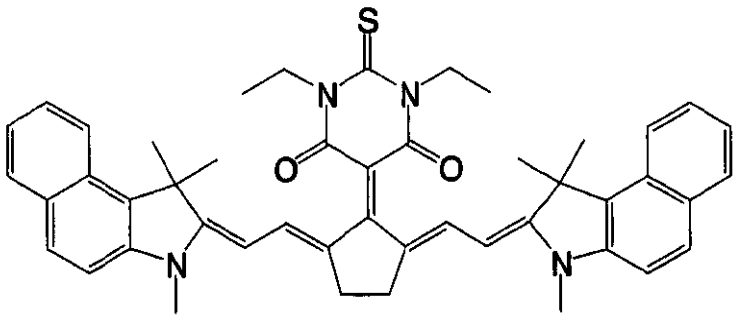

O
Cl
O
N+
N
O
O
BF4-


Ph
N
Ph
N
N+
N
N
BF4-


N+
N
ClO4-

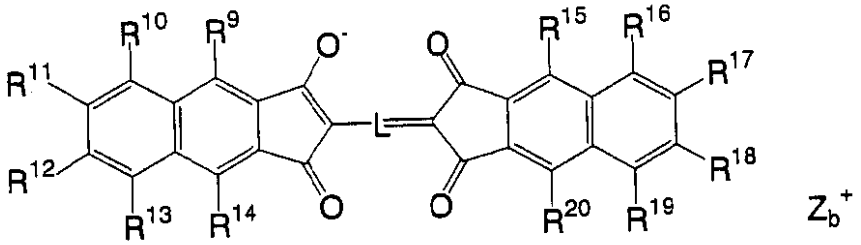

Cl
N+
N
COOH
COOH
SO3-

【００５８】
【化１５】

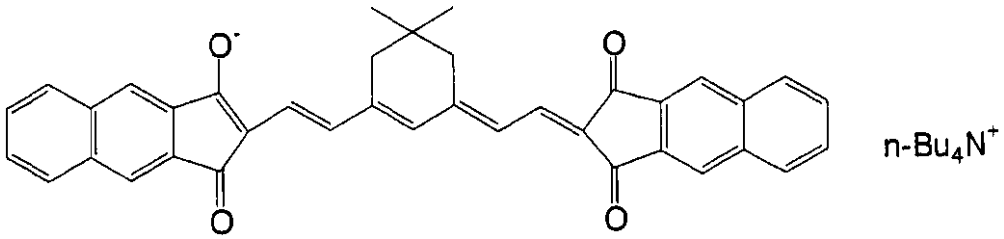


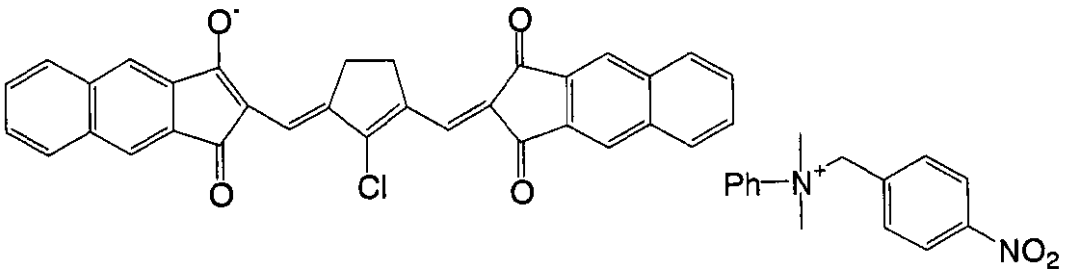
【００５９】
【化１６】

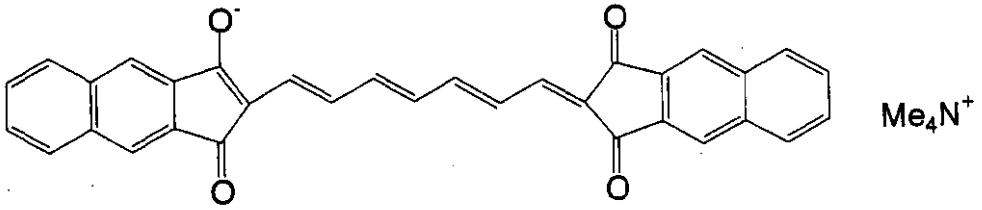
一般式（ｂ）



【００６０】
前記一般式（ｂ）中、Ｌは共役炭素原子数７以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Zb^{+}は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン（Ni^{+}、K^{+}、Li^{+}）などが挙げられる。R^{9}～R^{14}及びR^{15}～R^{20}は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを２つ若しくは３つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式（ｂ）中、Ｌが共役炭素原子数７のメチン鎖を表すもの、及び、R^{9}～R^{14}及びR^{15}～R^{20}がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。
【００６１】
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｂ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。
【００６２】
【化１７】

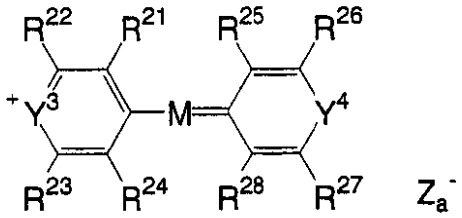




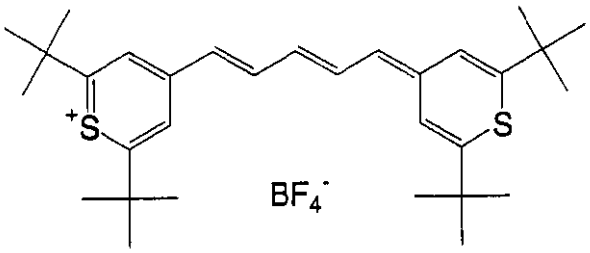


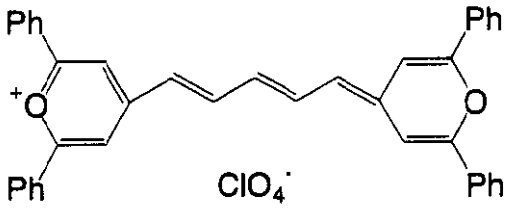
【００６３】
【化１８】

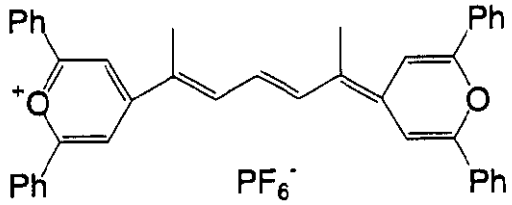
一般式（ｃ）

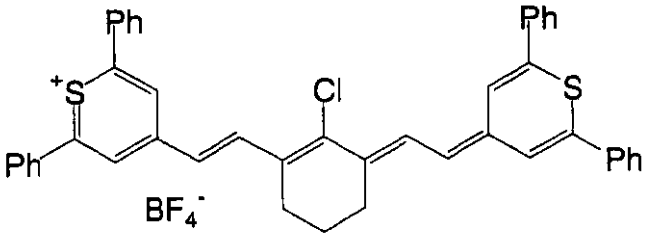


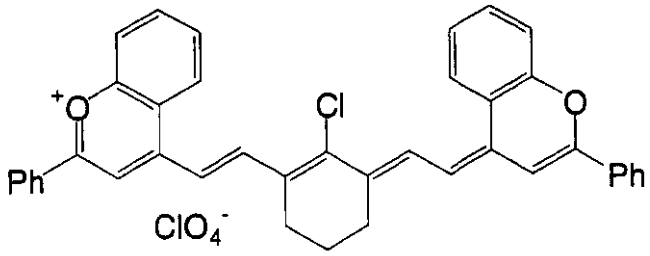
【００６４】
前記一般式（ｃ）中、Y^3及びY^4は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Ｍは、共役炭素数５以上のメチン鎖を表す。R^{21}～R^{24}及びR^{25}～R^{28}は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Za^-は対アニオンを表し、前記一般式（ａ）におけるZa^-と同義である。
【００６５】
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｃ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。
【００６６】
【化１９】





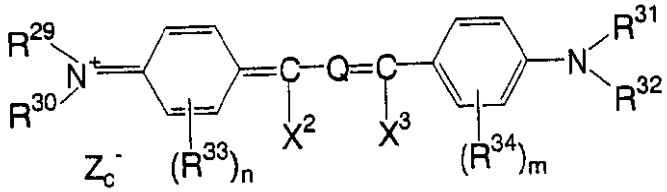






【００６７】
【化２０】

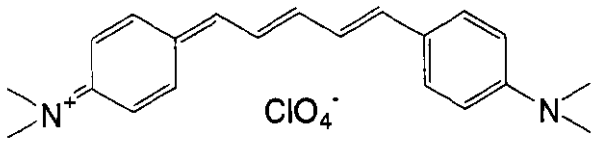
一般式（ｄ）

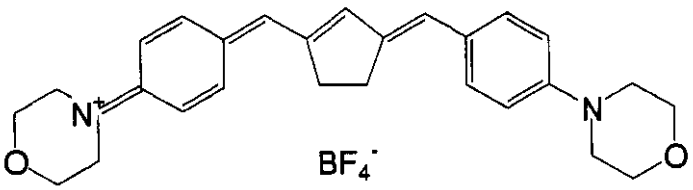


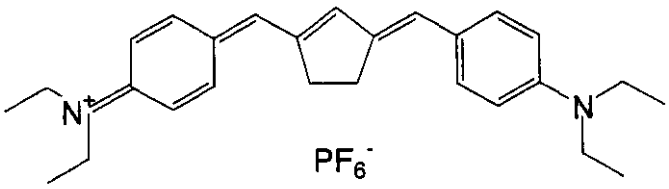
【００６８】
前記一般式（ｄ）中、R^{29}ないしR^{31}は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。R^{33}及びR^{34}は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。ｎ及びｍは各々独立に０ないし４の整数を示す。R^{29}とR^{30}、又はR^{31}とR^{32}はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またR^{29}及び／又はR^{30}はR^{33}と、またR^{31}及び／又はR^{32}はR^{34}と結合して環を形成しても良く、さらに、R^{33}或いはR^{34}が複数存在する場合に、R^{33}同士あるいはR^{34}同士は互いに結合して環を形成してもよい。X^2及びX^3は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、X^2及びX^3の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。Ｑは置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、２価の有機基とともに環構造を形成してもよい。Zc^-は対アニオンを示し、前記一般式（ａ）におけるZa^-と同義である。

【００６９】
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｄ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【００７０】
【化２１】

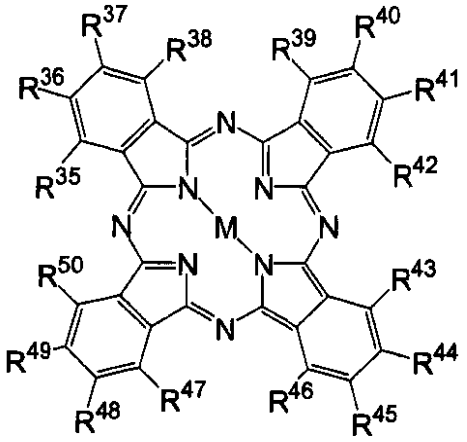






【００７１】
【化２２】

一般式（ｅ）



【００７２】

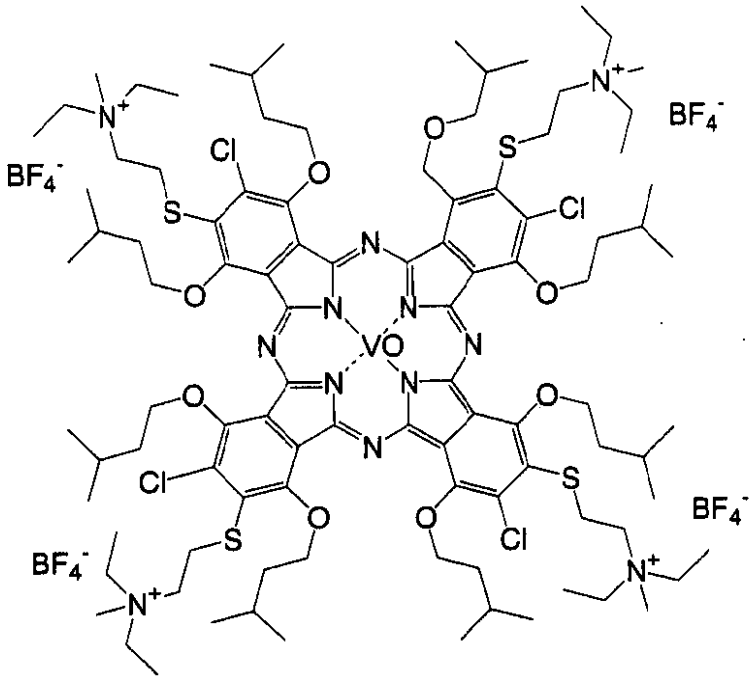
前記一般式（ｅ）中、R^{35}～R^{50}はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Ｍは２つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のＩＡ、IIＡ、IIIＢ、IVＢ族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

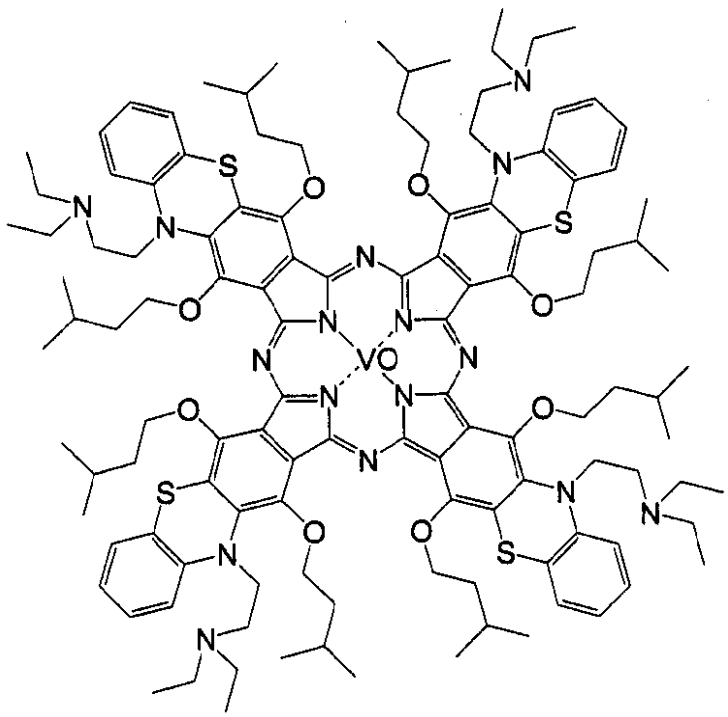
【００７３】

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

【００７４】

【化２３】





【００７５】
本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、１９７７年刊）、「最新顔料応用技術」（ＣＭＣ出版、１９８６年刊）、「印刷インキ技術」ＣＭＣ出版、１９８４年刊）に記載されている顔料が挙げられる。
【００７６】
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使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【００７７】

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

【００７８】

これらの赤外線吸収剤は、画像記録材料全固形分に対し０．０１～５０重量％、好ましくは０．１～２０重量％、特に好ましくは１～１０重量％の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が０．０１重量％未満であると感度が低くなり、また５０重量％を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

また、これらの赤外線吸収剤を用いて記録材料を作成した際、赤外線領域における吸収極大での光学濃度が、０．０５～３．０の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

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、別の層を設け、そこへ添加してもよい。

【００７９】

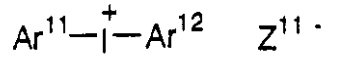
［（Ｂ）ラジカル発生剤］

ラジカル発生剤は、光、熱、或い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、促進させる化合物を指す。本発明に係るラジカル発生剤としては、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などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素塩化合物等が挙げられるが、以下に述べるオニウム塩が高感度であり、好ましい。

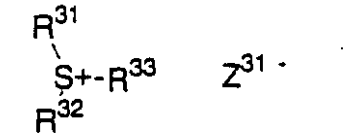
本発明においてラジカル発生剤として好適に用いられるオニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、なかでも、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩などが好ましく挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式（III）～（Ｖ）で表されるオニウム塩である。

【００８０】

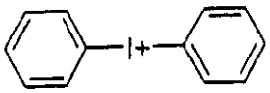
【化２４】

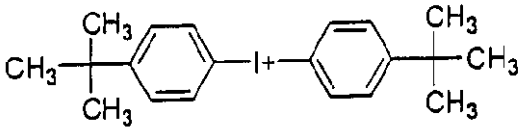
一般式（III）　

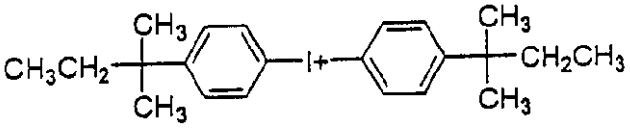
一般式（IV）　

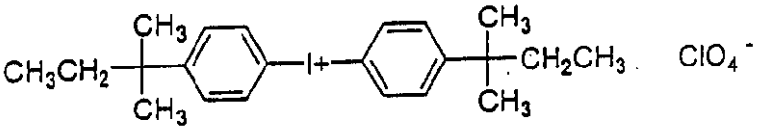
一般式（V）　

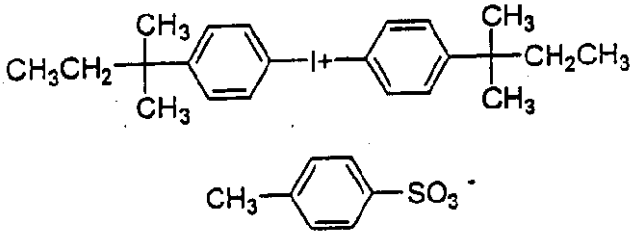
【００８１】
式（III）中、Ａｒ^{11}とＡｒ^{12}は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Ｚ$^{11-}$はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。
式（IV)中、Ａｒ^{21}は、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基、炭素原子数１２個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数１２個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数１２個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数１２個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。Ｚ$^{21-}$はＺ$^{11-}$と同義の対イオンを表す。
式（Ｖ）中、Ｒ^{31}、Ｒ^{32}及びＲ^{33}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数１２個以下のアルキル基、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数１２個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Ｚ$^{31-}$はＺ$^{11-}$と同義の対イオンを表す。
【００８２】
本発明において、好適に用いることのできる一般式（III）で示されるオニウム塩（［ＯＩ－１］～［ＯＩ－１０］）、一般式（IV）で示されるオニウム塩（［ＯＮ－１］～［ＯＮ－５］）、及び一般式（Ｖ）で示されるオニウム塩（［ＯＳ－１］～［ＯＳ－７］）の具体例を以下に挙げる。
【００８３】
【化２５】

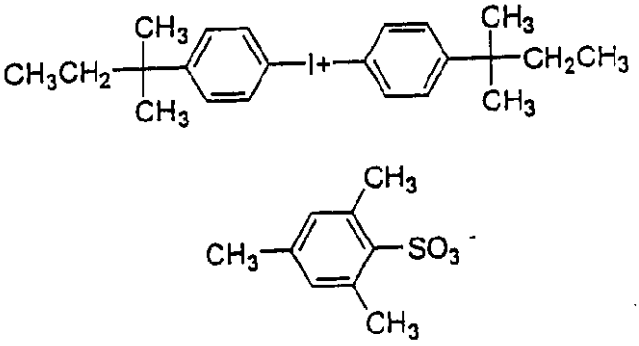
[OI-1] 

[OI-2] 

[OI-3] 

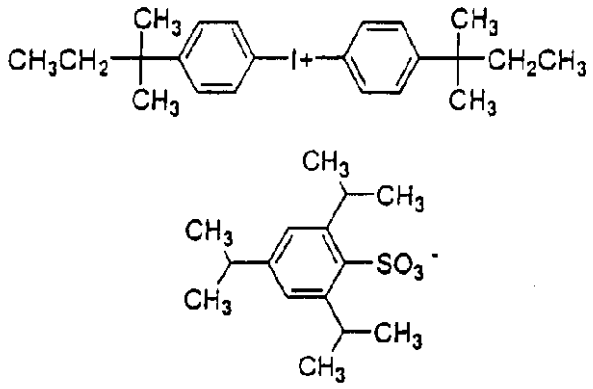
[OI-4] 

[OI-5] 

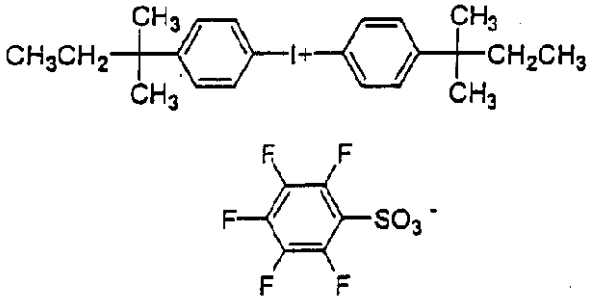
[OI-6] 

【００８４】
【化２６】

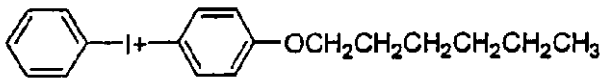
[OI-7]



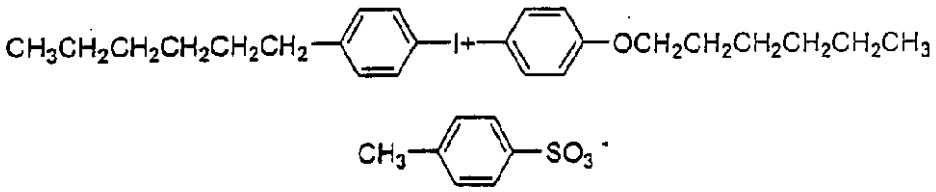
[OI-8]



[OI-9]

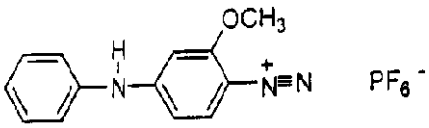


[OI-10]

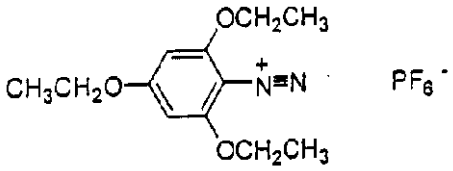


【００８５】
【化２７】

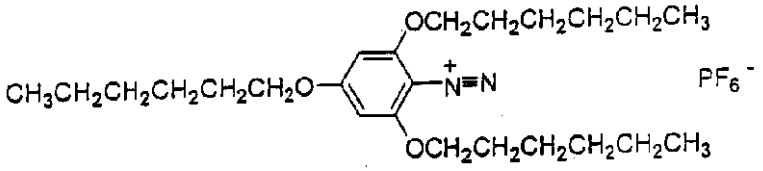
[ON-1]



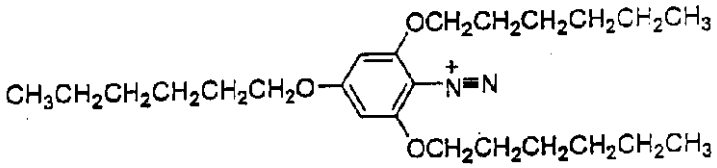
[ON-2]

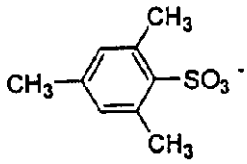


[ON-3]

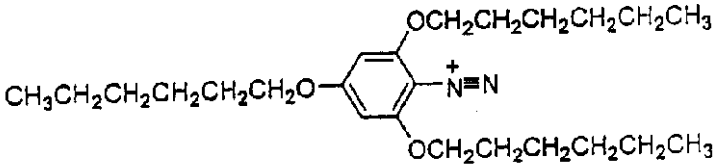


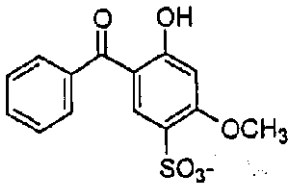
[ON-4]





[ON-5]

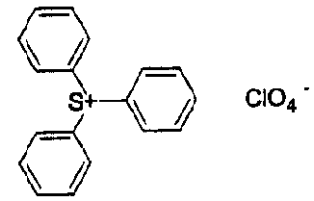




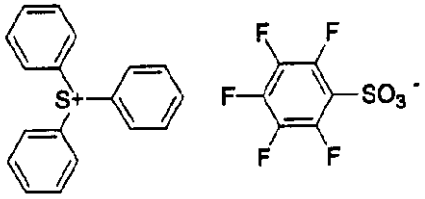
【００８６】

【化２８】

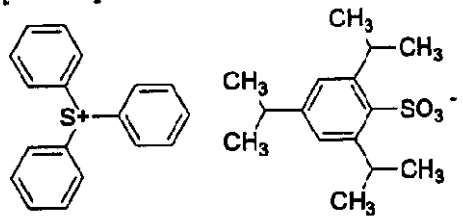
[OS-1]



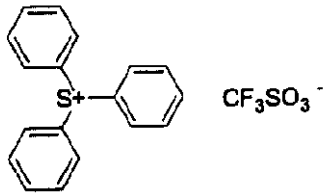
[OS-2]



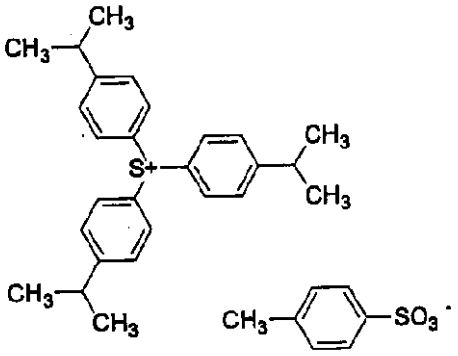
[OS-3]



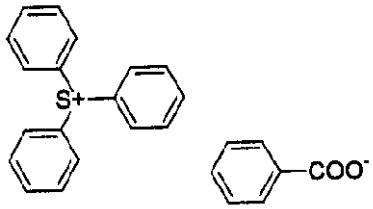
[OS-4]



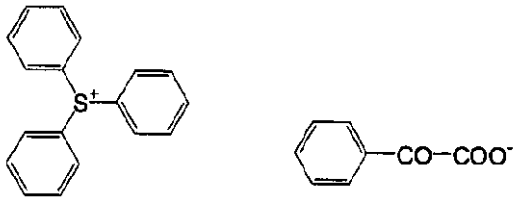
[OS-5]



[OS-6]



[OS－7]



【００８７】

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が４００ｎｍ以下であることが好ましく、さらに３６０ｎｍ以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【００８８】

これらのラジカル発生剤は、画像記録材料全固形分に対し０．１～５０重量％、好ましくは０．５～３０重量％、特に好ましくは１～２０重量％の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が０．１重量％未満であると感度が低くなり、また５０重量％を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのラジカル発生剤は、１種のみを用いても良いし、２種以上を併用しても良い。また、これらのラジカル発生剤は他の成分と同

一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【００８９】

［（Ｃ）ラジカル重合性化合物］

本発明に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、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、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナ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又はアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類及び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、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【００９０】

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であるラジカル重合性化合物の具体例としては、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、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサン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等がある。

【００９１】

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、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔ｐ－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス－〔ｐ－（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【００９２】

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。

【００９３】

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。

【００９４】

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。

【００９５】

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。

【００９６】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭４６－２７９２６、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。

【００９７】

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ものをあげる事ができる。

【００９８】

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、下記式（VI）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。

【００９９】

一般式（VI）

$CH_2=C(R^{41})COOCH_2CH(R^{42})OH$

（ただし、R^{41}及びR^{42}は、H又はCH_3を示す。）

【０１００】

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、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。

【０１０１】

さらに、特開昭６３－２７７６５３，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ラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【０１０２】

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あげることができる。また、特公昭４６－４３９４６号、特公平１－４０３３７号、特公平１－４０３３６号記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２

５４９３号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭６１－２２０４８号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol．２０、No．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光硬化性モノマー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。

【０１０３】

これらのラジカル重合性化合物について、どの様な構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料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官能以上がこのましい。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官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせて用いることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（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、ラジカル重合化合物の選択・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種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して５～８０重量％、好ましくは２０～７５重量％である。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、ラジカル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、さら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。

【０１０４】

［（Ｄ）バインダーポリマー］

本発明の画像記録材料においては、形成する記録層の皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、さらにバインダーポリマーを使用することができる。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭５９－４４６１５号、特公昭５４－３４３２７号、特公昭５８－１２５７７号、特公昭５４－２５９５７号、特開昭５４－９２７２３号、特開昭５９－５３８３６号、特開昭５９－７１０４８号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【０１０５】

特にこれらの中で、ベンジル基又はアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂及び特開２０００－１８７３２２号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適であ

る。
【０１０６】
また、特公平７－１２００４号、特公平７－１２００４１号、特公平７－１２００４２号、特公平８－１２４２４号、特開昭６３－２８７９４４号、特開昭６３－２８７９４７号、特開平１－２７１７４１号、特願平１０－１１６２３２号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。
【０１０７】
さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや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のポリエーテル等も有用である。
【０１０８】
本発明で使用されるポリマーの重量平均分子量については好ましくは５０００以上であり、さらに好ましくは１万～３０万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは１０００以上であり、さらに好ましくは２０００～２５万の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は１以上が好ましく、さらに好ましくは１．１～１０の範囲である。
これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。
【０１０９】
本発明で使用されるポリマーは従来公知の方法により合成できる。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、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は２種以上混合して用いられる。
本発明で使用される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、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。
【０１１０】
本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーを添加する際には、画像記録材料全固形分に対し２０～９５重量％、好ましくは３０～９０重量％の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が２０重量％未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度向上効果が充分に得られない。また添加量が９５重量％を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で１／９～７／３の範囲とするのが好ましい。
【０１１１】
［その他の成分］
本発明では、さら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、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【０１１２】

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つきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、０．０１～１０重量％の割合である。

【０１１３】

また、本発明においては、画像記録材料の製造中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４′－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約０．０１重量％～約５重量％が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約０．１重量％～約１０重量％が好ましい。

【０１１４】

また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭６２－２５１７４０号や特開平３－２０８５１４号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭５９－１２１０４４号、特開平４－１３１４９号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【０１１５】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【０１１６】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、２－アルキル－Ｎ－カルボキシエチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、Ｎ－テトラデシル－Ｎ，Ｎ－ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンＫ、第一工業（株）製）等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、０．０５～１５重量％が好ましく、より好ましくは０．１～５重量％である。

【０１１７】

さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【０１１８】

本発明の画像記録材料では、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－メトキシエチルアセテート、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－ブチルラクトン、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。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは１～５

０重量％である。

【０１１９】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に０．５～５．０ｇ／ｍ^2 が好ましい。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が、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、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【０１２０】

本発明における画像記録材料には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭６２－１７０９５０号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像記録材料固形分中０．０１～１重量％、さらに好ましくは０．０５～０．５重量％である。

【０１２１】

［樹脂中間層］

本発明の画像記録材料においては、必要に応じて、光重合性の化合物を含む記録層と支持体の間に樹脂中間層を設けることができる。

この樹脂中間層を設けることで、露光によりアルカリ現像液への溶解性が低下する赤外線感応層である光重合性の化合物を含む記録層が、露光面或いはその近傍に設けらることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が存在し、断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性に変化した赤外線感応性の感光層が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、未露光部においては、未硬化のバインダー成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在する樹脂中間層がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の低下が抑制されるため、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【０１２２】

［保護層］

本発明の画像記録材料においては、光重合性の化合物を含む記録層の上に、必要に応じて保護層を設ける事ができる。このような画像記録材料は、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、感光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や塩基性物質等の低分子化合物の感光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。従って、このような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、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

【０１２３】

このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第３、４５８、３１１号、特開昭５５－４９７２９号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、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、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られていが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。

【０１２４】
ポリビニルアルコールの具体例としては７１～１００％加水分解され、分子量が３００から２４００の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のＰＶＡ－１０５、ＰＶＡ－１１０、ＰＶＡ－１１７、ＰＶＡ－１１７Ｈ、ＰＶＡ－１２０、ＰＶＡ－１２４、ＰＶＡ－１２４Ｈ、ＰＶＡ一ＣＳ、ＰＶＡ－ＣＳＴ、ＰＶＡ一ＨＣ、ＰＶＡ－２０３、ＰＶＡ－２０４、ＰＶＡ－２０５、ＰＶＡ－２１０、ＰＶＡ－２１７、ＰＶＡ－２２０、ＰＶＡ－２２４、ＰＶＡ－２１７ＥＥ、ＰＶＡ－２１７Ｅ、ＰＶＡ－２２０Ｅ、ＰＶＡ－２２４Ｅ、ＰＶＡ－４０５、ＰＶＡ－４２０、ＰＶＡ－６１３、Ｌ－８等が挙げられる。

【０１２５】
保護層の成分（ＰＶＡの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するＰＶＡの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【０１２６】
これに対し、これら２層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第２９２、５０１号、米国特許第４４、５６３号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジヨン又は水不溶性ビニルピロリドン－ビニルアセテート共重合体などを２０～６０重量％混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第３，４５８，３１１号、特開昭５５－４９７２９号に詳しく記載されている。

【０１２７】
さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う光（例えば、本発明の画像記録材料であれば波長７６０ｎｍから１２００ｎｍ程度の赤外線）の透過性に優れ、かつ露光に係わらない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。

【０１２８】
［支持体］
本発明の画像記録材料を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【０１２９】
本発明の画像形成材料に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その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は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。

合金中の異元素の含有量は高々１０重量％以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、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、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ０．１ｍｍ～０．６ｍｍ程度、好ましくは０．１５ｍｍ～０．４ｍｍ、特に好ましくは０．２ｍｍ～０．３ｍｍである。

【０１３０】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の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、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭５４－６３９０２号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【０１３１】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が１～８０重量％溶液、液温は５～７０℃、電流密度５～６０Ａ／ｄｍ^2、電圧１～１００Ｖ、電解時間１０秒～５分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は１．０ｇ／ｍ^2 より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第２，７１４，０６６号、同第３，１８１，４６１号、第３，２８０，７３４号及び第３，９０２，７３４号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭３６－２２０６３号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第３，２７６，８６８号、同第４，１５３，４６１号、同第４，６８９，２７２号に開示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などが用いられる。

【０１３２】

本発明の画像形成材料は、支持体上に本発明の画像形成材料を含む記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、２－アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ－アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、２種以上混合して用

いてもよい。

【０１３３】

支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平５－４５８８５号公報記載の有機高分子化合物及び特開平６－３５１７４号記載の有機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ましく用いられる。これらの被覆層のうち、Ｓｉ（OCH_3）$_4$、Ｓｉ（OC_2H_5）$_4$、Ｓｉ（OC_3H_7）$_4$、Ｓｉ（OC_4H_9）$_4$、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【０１３４】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで０．１０～１．２μｍである。０．１０μｍより低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。１．２μｍより大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として０．１５～０．６５であり、０．１５より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、０．６５より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難くく、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【０１３５】

以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長７６０ｎｍから１２００ｎｍの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は１００ｍW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、１画素あたりの露光時間は２０μ秒以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは１０～３００ｍＪ／ｃm^2であることが好ましい。

【０１３６】

赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、８０℃～１５０℃の範囲で、１０秒～５分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましく、好ましいＰｈ領域としては、ｐＨ１０．５～１２．５の範囲が挙げられ、ｐＨ１１．０～１２．５の範囲のアルカリ性水溶液により現像処理することがさらに好ましい。アルカリ性水溶液としてＰｈ１０．５未満のものを用いると非画像部に汚れが生じやすくなる傾向があり、ｐＨ１２．５を超える水溶液により現像処理すると画像部の強度が低下するおそれがある。

【０１３７】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第３リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第２リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いら

れる。
これらのアルカリ剤は単独又は２種以上を組み合わせて用いられる。
【０１３８】
さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。
【０１３９】
現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。
現像液中には界面活性剤を１～２０重量％加えることが好ましく、より好ましくは、３～１０重量％の範囲である。界面活性剤の添加量が１重量％未満であると現像性向上効果が充分に得られず、２０重量％を超えて添加すると画像の耐摩耗性など強度が低下するなどの弊害が出やすくなる。
好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩、ドデンルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン駿のナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩、第２ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数８～２２の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば$C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク駿ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフエートなどのアンモニウム塩類、例えば、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩などのアミン塩、例えば、グリセロールの脂肪酸モノエステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸モノエステルなどの多価アルコール類、例えば、ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（ノニルフェノール）エーテルなどのポリエチレングリコールエーテル類などが含まれる。
【０１４０】
好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約１０重量％以下のものが挙げられ、さらに好ましくは水に対する溶解度が５重量％以下のものから選ばれる。たとえば１－フェニルエタノール、２－フェニルエタノール、３－フェニルプロパノール、１，４－フェニルブタノール、２，２－フェニルブタノール、１，２－フェノキシエタノール、２－ベンジルオキシエタノール、ｏ－メトキシベンジルアルコール、ｍ－メトキシベンジルアルコール、ｐ－メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、２－メチルシクロヘキサノール、４－メチルシクロヘキサノール及び３－メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して１～５重量％が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面滑性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。
【０１４１】
さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、$Na_2P_2O_7$、$Na_5P_3O_3$、$Na_3P_3O_9$、$Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナト

リウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；とドロキシエナルエテレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１，２－ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩，１，３－ジアミノ－２－プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、２－ホスホノブタントリカルボン酸－１，２，４、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；２－ホスホノブタノントリカルボン酸－２，３，４、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１－ホスホノエタントリカルボン駿一１，２，２、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は、使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に０．０１～５重量％、より好ましくは０．０１～０．５重量％の範囲で含有させうる。

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第４，８８２，２４６号に記載されている方法で補充することが好ましい。

【０１４２】

このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭５１－７７４０１号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭５３－４４２０２号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭５５ー１５５３５５号に記載されている、水に対する溶解度が常温において１０重量％以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【０１４３】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版原版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【０１４４】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【０１４５】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭６１－２５１８号、同５５－２８０６２号、特開昭６２－３１８５９号、同６１－１５９６５５号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【０１４６】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布

するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。
整面液の塗布量は一般に０．０３～０．８ｇ／m^2（乾燥重量）が適当である。
【０１４７】
整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：ＢＰ－１３００）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、１８０～３００℃の範囲で１～２０分の範囲が好ましい。
【０１４８】
バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施こすことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。
【０１４９】
このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。
【０１５０】
【実施例】
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。
【０１５１】
［合成例］
（シアニン色素：ＩＲ－２の合成）
５－クロロ－１－エチル－２，３，３，－トリメチル－３Ｈ－インドリウムヨージド３５．０ｇおよびＮ－（２，５－ビス（（フェニルアミノ）メチレン）シクロペンチリデン）－Ｎ－フェニルベンゼンアミニウムテトラフルオロボレート２６．５ｇをイソプロピルアルコール３８０ｍｌに溶解し、さらに無水酢酸１０．２ｇおよびトリエチルアミン２５．３ｇを加え、２時間加熱還流した。放冷後、４２％テトラフルオロホウ酸水溶液２０．９ｇおよび酢酸１５．０ｇを加え室温で２時間攪拌した。析出物をろ取し、約５０ｍｌの酢酸エチルで洗い、さらに２００ｍｌの水で洗った後に減圧乾燥し、ＩＲ－２のカウンターアニオンがBF_4^-であるＩＲ－２Ａを２５．６ｇ得た。得られたＩＲ－２ＡをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２５０ｍｌに溶解した溶液を、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム５８ｇを１５００ｍｌの水に溶解した溶液に注ぎ込み、析出物をろ取し、乾燥した。この操作をさらに２回繰り返しＩＲ－２を２５．４ｇ得た。得られたＩＲ－２のメタノール中での吸収極大波長は７９４ｎｍ、モル吸光係数は2.6×10^5であった。また、ＩＲ－２の構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲで確認し、カウンターアニオンがBF_4^-から$CF_3SO_3^-$に変換されていることは^{19}Ｆ－ＮＭＲで確認した。なお、他のシアニン色素も同様に合成できる。
図１は、赤外線吸収剤ＩＲ－２の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＤＭＳＯ－d_6）であり、図２は、ＩＲ－２の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトル（ＤＭＳＯ－d_6）である。なお、図２における０ｐｐｍのシグナルは基準として添加したトリフルオロ酢酸のものであり、BF_4^-に帰属されるシグナルは検出されなかった。
【０１５２】
（実施例１～６）
［支持体の作成］
９９．５％以上のアルミニウムと、Ｆｅ ０．３０％、Ｓｉ ０．１０％、Ｔｉ０．０２％、Ｃｕ ０．０１３％を含むＪＩＳ Ａ１０５０合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はＤＣ鋳造法で行った。凝固した板厚５００ｍｍの鋳塊を表面から１０ｍｍ面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないよ

うに５５０℃で１０時間均質化処理を行った。 次いで、４００℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で５００℃６０秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板圧０．３０ｍｍのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さＲａを０．２μｍに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【０１５３】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため１０％アルミン酸ソーダ水溶液で５０℃３０秒間脱脂処理を行い、３０％硫酸水溶液で５０℃３０秒間中和、スマット除去処理を行った。

【０１５４】

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。１％の硝酸と０．５％の硝酸アルミを含有する水溶液を４５℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度２０Ａ／ｄｍ^2、デューティー比１：１の交番波形でアノード側電気量２４０Ｃ／ｄｍ^{2}を与えることで電解砂目立てを行った。その後１０％アルミン酸ソーダ水溶液で５０℃３０秒間エッチング処理を行い、３０％硫酸水溶液で５０℃３０秒間中和、スマット除去処理を行った。

【０１５５】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸２０％水溶液を３５℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより１４Ａ／ｄｍ^{2}の直流で電解処理を行うことで２．５ｇ／ｍ^{2}の陽極酸化皮膜を作成した。

【０１５６】

この後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ１．５％水溶液を７０℃に保ちアルミウェブの接触時間が１５秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Ｓｉの付着量は１０ｍｇ／ｍ^{2}であった。以上により作成した支持体のＲａ（中心線表面粗さ）は０．２５μｍであった。

【０１５７】

［下塗り］

次に、このアルミニウム支持体に下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて９０℃で３０秒間乾燥した。乾燥後の被服量は１０ｍｇ／ｍ^{2}であった。

【０１５８】

＜下塗り液＞

・エチルメタクリレートと２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比７５：１５の共重合体　０．１ｇ
・２－アミノエチルホスホン酸　０．１ｇ
・メタノール　５０ｇ
・イオン交換水　５０ｇ

【０１５９】

［感光層］

次に、下記感光層塗布液［Ｐ］を調整し、この溶液を調整後ただちに、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて１１５℃で４５秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版［Ｐ－１］～［Ｐ－６］を得た。乾燥後の被覆量は１．３ｇ／ｍ^{2}であった。この際用いた赤外線吸収剤とラジカル発生剤を表９に示す。なお、これらの平版印刷版原版の感光層の赤外線領域での吸収極大における反射濃度を測定したところ、いずれも０．６～１．２の間にあった。

【０１６０】

＜感光層塗布液［Ｐ］＞

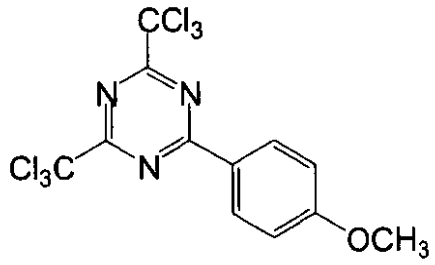
・赤外線吸収剤（表９に記載の化合物）　０．１０ｇ

・ラジカル発生剤（表９に記載の化合物）　０．３０ｇ
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート　１．００ｇ
・アリルメタクリレートとメタクリル酸の
モル比８０：２０の共重合体
（重量平均分子量１２万）　１．００ｇ
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩　０．０４ｇ
・フッ素系界面活性剤　０．０１ｇ
（メガファックＦ－１７６、大日本インキ化学工業（株）製）
・メチルエチルケトン　９．０ｇ
・メタノール　１０．０ｇ
・１－メトキシ－２－プロパノール　８．０ｇ

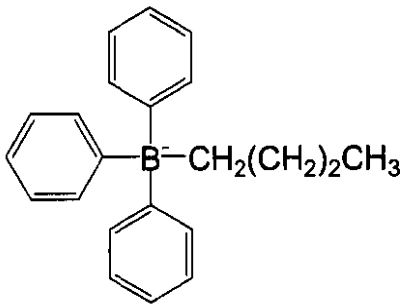
【０１６１】
【表９】

	平版印刷版	赤外線吸収剤	ラジカル発生剤
実施例1	[P－1]	IR－2	OI－5
実施例2	[P－2]	IR－2	ON－2
実施例3	[P－3]	IR－2	OS－4
実施例4	[P－4]	IR－5	OS－4
実施例5	[P－5]	IR－2	OS－6
実施例6	[P－6]	IR－12	OS－6
比較例1	[Q－1]	IR－786 perchlorate	OI－5
比較例2	[Q－2]		ON－2
比較例3	[Q－3]		OS－4

【０１６２】
【化２９】



開始剤Ａ

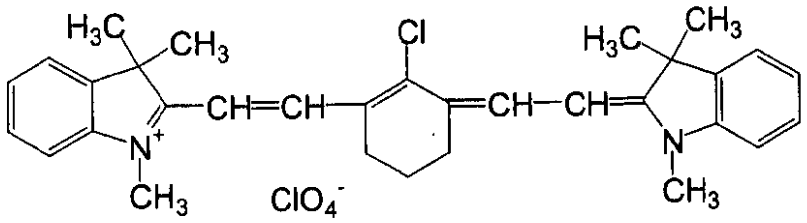


開始剤Ｂ

【０１６３】
［露光］
得られたネガ型平版印刷版原版［Ｐ－１］～［Ｐ－６］を、水冷式４０Ｗ赤外線半導体レーザを搭載したＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒ ３２４４ＶＦＳにて、出力９Ｗ、外面ドラム回転数２１０ｒｐｍ、版面エネルギー１００ｍＪ／ｃｍ^2、解像度２４００ｄｐｉの条件で露光した。

【０１６４】
［現像処理］
露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン９００Ｎを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製ＤＮ－３Ｃの１：１水希釈液を用いた。現像浴の温度は３０℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製ＦＮ－６の１：１水希釈液（ｐＨ＝１０．８）を用いた。

【０１６５】
［印刷時の汚れ評価］
以上により得られた平版印刷版［Ｐ－１］～［Ｐ－６］を、ハイデルベルグ（株）製印刷機ハイデルＳＯＲ－Ｍにて、市販の油性インキを用いて印刷した。この際、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表２に示すが、いずれの平版印刷版も汚れは認められなかった。
【０１６６】
［印刷枚数］
次に、平版印刷版［Ｐ－１］～［Ｐ－６］を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表１０に示す。
【０１６７】
（比較例１～３）
実施例１～３で用いた感光層塗布液［Ｐ］において、本発明に係る赤外線吸収剤の代わりに、シグマアルドリッチジャパン（株）製の下記構造を有する赤外線吸収剤ＩＲ－７８６　ｐｅｒｃｈｌｏｒａｔｅ（酸化電位０．５３Ｖ　ｖｓ．ＳＣＥ）を用いた以外は、実施例１～３と同様にして、溶液を調整後、塗布乾燥した平版印刷版原版［Ｑ－１］～［Ｑ－３］を得た。使用したラジカル発生剤などの詳細は前記表９に併記した。
【０１６８】
【化３０】



IR-786 perchlorate

【０１６９】
得られた平版印刷版原版［Ｑ－１］～［Ｑ－３］を実施例１～６と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版［Ｑ－１］～［Ｑ－３］を得た。さらに、実施例１～６と同様にして印刷し、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表１０に示す。
【０１７０】
【表１０】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例1	[P－1]	発生しない	65,000
実施例2	[P－2]	発生しない	60,000
実施例3	[P－3]	発生しない	60,000
実施例4	[P－4]	発生しない	75,000
実施例5	[P－5]	発生しない	70,000
実施例6	[P－6]	発生しない	65,000
比較例1	[Q－1]	発生しない	45,000
比較例2	[Q－2]	わずかに汚れ	40,000
比較例3	[Q－3]	発生しない	30,000

【０１７１】
表１０に明らかなように、電子吸引性置換基又は重原子含有置換基を有する赤外線吸収剤

を用いた本発明の平版印刷版は、露光による画像形成後に加熱処理を行うことなく、現像、製版したものであるにもかかわらず、非画像部の汚れが発生することなく、また、数多くの枚数の印刷物を得ることが可能であった。一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例に関しては、印刷枚数は実施例のものに比較して少ない傾向が見られた。

【０１７２】

（実施例９、１０）

実施例１～６で作成した下塗り済みのアルミ支持体に、下記感光層塗布液［Ｒ］を調整し、この溶液を調整後ただちに、ワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて１１５℃で４５秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版［Ｒ－１］、［Ｒ－２］を得た。乾燥後の被覆量は１．３ｇ／ｍ^{2}であった。この際用いた赤外線吸収剤とラジカル発生剤を表１１に示す。

【０１７３】

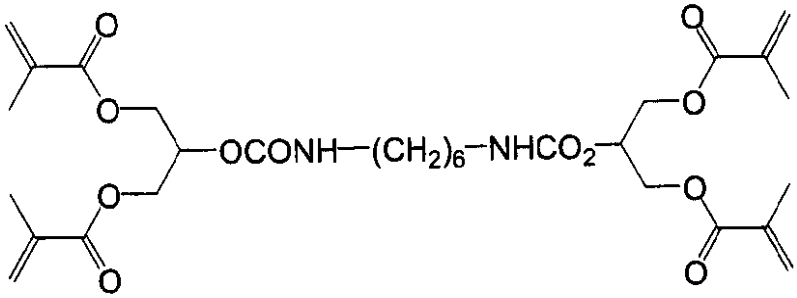
＜溶液［Ｒ］＞

・赤外線吸収剤（表１１に記載の化合物）　０．１０ｇ
・ラジカル発生剤（表１１に記載の化合物）　０．３０ｇ
・下記構造の多官能モノマー　１．００ｇ
・４，４‘－ジフェニルメタンジイソシアネートと
ヘキサメチレンジイソシアネートと
テトラエチレングリコールと
２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸の
モル比３０：２０：３０：２０の付加重合体
（重量平均分子量６万）　１．００ｇ
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩　０．０４ｇ
・フッ素系界面活性剤　０．０１ｇ
（メガファックＦ－１７６、大日本インキ化学工業（株）製）
・メチルエチルケトン　５．０ｇ
・メタノール　１０．０ｇ
・１－メトキシ－２－プロパノール　８．０ｇ
・乳酸メチル　２．０ｇ
・γ－ブチロラクトン　２．０ｇ

【０１７４】

【化３１】

モノマーの構造式

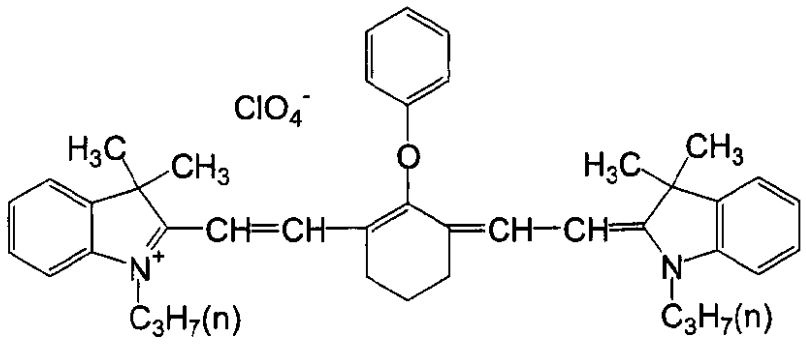


【０１７５】

【表１１】

	平版印刷版	赤外線吸収剤	ラジカル発生剤
実施例9	[R-1]	IR－1	OS－4
実施例10	[R-2]	IR－22	OS－6
比較例4	[S-1]	IR－768 perchlorate	OS－4

【０１７６】
［露光］
得られたネガ型平版印刷版原版［Ｒ－１］、［Ｒ－２］を、マルチチャンネルレーザヘッドを搭載した富士写真フイルム（株）製Ｌｕｘｅｌ　Ｔ－９０００ＣＴＰにて、ビーム１本当たりの出力２５０ｍＷ、外面ドラム回転数８００ｒｐｍ、解像度２４００ｄｐｉの条件で露光した。
【０１７７】
露光後、実施例１～６と同様にして現像処理を行い、平版印刷版［Ｒ－１］、［Ｒ－２］を得た。得られた［Ｒ－１］、［Ｒ－２］を、実施例１～６と同様にして、印刷時の汚れ評価と印刷枚数の評価を行った。結果を下記表１２に示す。
【０１７８】
（比較例４）
実施例９、１０で用いた溶液［Ｒ］において、本発明に係る赤外線吸収剤の代わりに、シグマアルドリッチジャパン（株）製の下記構造を有する赤外線吸収剤ＩＲ－７６８　ｐｅｒｃｈｌｏｒａｔｅ（酸化電位０．４９Ｖ　ｖｓ．ＳＣＥ）を用いた以外は、実施例１～６と同様にして、溶液を調整後ただちに塗布乾燥した平版印刷版原版［Ｓ－１］を得た。使用したラジカル発生剤などの詳細は前記表１１に併記した。
【０１７９】
【化３２】



IR-768 perchlorate

【０１８０】
得られた平版印刷版原版［Ｓ－１］を実施例９、１０と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版［Ｓ－１］を得た。さらに、実施例９、１０と同様にして印刷し、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表１２に示す
【０１８１】
【表１２】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例9	[R-1]	発生しない	50,000
実施例10	[R-2]	発生しない	55,000
実施例4	[S-1]	発生しない	20,000

【０１８２】
表１２に明らかなように、本発明の実施例である平版印刷版［Ｒ－１］、［Ｒ－２］は、いずれも非画像部に汚れが発生せず、また数多くの枚数の印刷が可能であった。
一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例においては、平版印刷版［Ｓ－１］は、用いた赤外線吸収剤が異なる以外は同じ条件で得られた実施例９に比較して印刷枚数が減少した。
【０１８３】
（実施例１１～１４、比較例５、６）
［支持体の作成］
実施例１～６で用いた支持体の作成において、親水性を確保するためのシリケート処理を行わなかった以外は同様にしてアルミニウム支持体を得た。
［下塗り］
次に、このアルミニウム支持体に下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて９０℃で３０秒間乾燥した。乾燥後の被服量は１０ｍｇ／m^2であった。
【０１８４】
＜下塗り液＞
・β－アラニン　０．１ｇ
・フェニルホスホン酸　０．１ｇ
・メタノール　４０ｇ
・純水　６０ｇ
【０１８５】
［感光層］
次に、実施例１～６に用いた下記感光層塗布液［Ｐ］において、使用する赤外線吸収剤とラジカル発生剤とを下記表１３に記載のものに変えた他は同様にして感光層塗布液を調整し、実施例１～６と同様にして上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布乾燥してネガ型平版印刷版原版［Ｐ－９］～［Ｐ－１２］及び［Ｑ－５］、［Ｑ－６］を得た。
【０１８６】
【表１３】

	平版印刷版	赤外線吸収剤	ラジカル発生剤
実施例11	[P-9]	IR-22	OI-5
実施例12	[P-10]	IR-2	OS-4
実施例13	[P-11]	IR-22	OS-6
実施例14	[P-12]	IR-5	OS-6
比較例5	[Q-5]	IR-786 perchlorate	OI-5
比較例6	[Q-6]		OS-6

【０１８７】

得られた平版印刷版原版［Ｓ－１］を、現像液を下記のものに代えた他は実施例１～６と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版［Ｐ－９］～［Ｐ－１２］及び［Ｑ－５］、［Ｑ－６］を得た。

＜現像液＞

・水酸化カリウム	３．８ｇ
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	２５０ｇ
・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	８ｇ
・水	７３８ｇ

（ｐＨ＝１１．７）

さらに、実施例１～６と同様にして印刷し、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表１４に示す

【０１８８】

【表１４】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例11	[P-9]	発生しない	65,000
実施例12	[P-10]	発生しない	75,000
実施例13	[P-11]	発生しない	65,000
実施例14	[P-12]	発生しない	75,000
比較例5	[Q-5]	発生しない	45,000
比較例6	[Q-6]	発生しない	40,000

【０１８９】

表１４に明らかなように、本発明の実施例である平版印刷版［Ｐ－９］～［Ｐ－１２］は、いずれも非画像部に汚れが発生せず、また数多くの枚数の印刷が可能であった。

一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例５、６においては、用いた赤外線吸収剤が異なる以外は同じ条件で得られた実施例１１、１３に比較して印刷枚数が減少した。

【０１９０】

（実施例１５～２０、比較例７～９）

実施例１～６で用いた基板において、シリケート処理のみをおこなわずに、下記下塗り層用塗布液を塗布し、８０℃雰囲気下で３０秒間乾燥して支持体を得た。乾燥塗布量は、１０ｍｇ／ｍ^{2}であった。

【０１９１】

［下塗り層用塗布液］

下記組成の化合物を混合し、下塗り層用塗布液を調製した。

・２－アミノエチルホスホン酸	・・・　０．５ｇ
・メタノール	・・・４０ｇ
・純水	・・・６０ｇ

【０１９２】

［樹脂中間層の形成］

下記樹脂中間層形成用塗布液［Ａ］を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて１２０℃で４５秒間乾燥して樹脂中間層を形成した。乾燥後の塗布量は０．５ｇ／ｍ^{2}であった。

（樹脂中間層用塗布液［Ａ］）

・高分子化合物　・・・０．５ｇ

Ｎ－（ｐ－アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミドと

アクリル酸ブチルの共重合体（３５：６５モル比、重量平均分子量６万）
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩・・０．０１ｇ
・フッ素系界面活性剤　・・・０．０１ｇ
（メガファックＦ－１７６、大日本インキ化学工業（株）製）
・メチルエチルケトン　・・・１０ｇ
・γ－ブチロラクトン　・・・７ｇ
・ジメチルスルホキシド　・・・５ｇ
・メタノール　・・・５ｇ

【０１９３】

［感光層の形成］

前記樹脂中間層の上に、実施例１～６及び比較例１～３で用いた塗布液において溶剤としての１－メトキシ－２－プロパノールのみを同量の酢酸エチルで置き換えた塗布液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて１１０℃で４５秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。感光層の乾燥後の塗布量は１．２ｇ／m^2であった。

【０１９４】

樹脂中間層、感光層を塗布した平版印刷版［Ｐ－１３］～［Ｐ－１８］及び［Ｑ－７］～［Ｑ－９］を実施例１～６と同様の方法で露光し、下記に示す現像液［２］を富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン９００ＮＰに投入し、現像した。さらに、実施例１～６と同様の方法で印刷評価をおこなった。結果を表１５に示す。

【０１９５】

現像液［２］
ＫＯＨ濃度　１．５重量％
SiO_2濃度　１．０重量％
ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム　２重量％
の水溶液

【０１９６】

【表１５】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例15	[P-13]	発生しない	85,000
実施例16	[P-14]	発生しない	85,000
実施例17	[P-15]	発生しない	80,000
実施例18	[P-16]	発生しない	85,000
実施例19	[P-17]	発生しない	90,000
実施例20	[P-18]	発生しない	85,000
比較例7	[Q-7]	発生しない	50,000
比較例8	[Q-8]	発生しない	45,000
比較例9	[Q-9]	発生しない	40,000

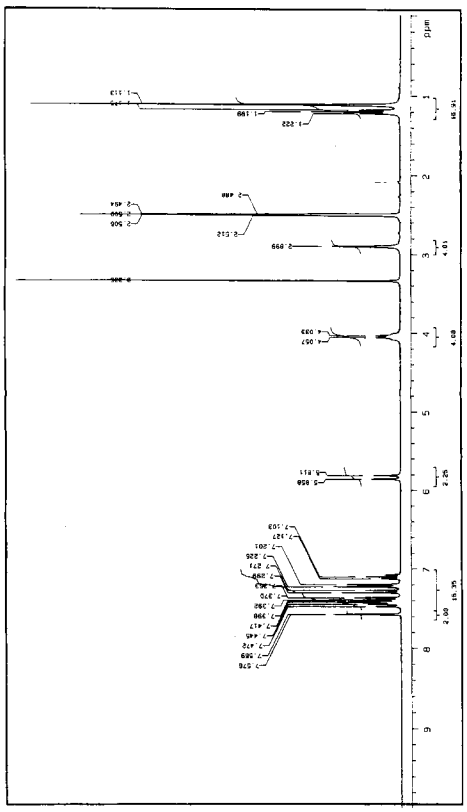
【０１９７】

表１５に明らかなように、電子吸引性置換基又は重原子含有置換基を有する赤外線吸収剤を用いた本発明の平版印刷版は、露光による画像形成後に加熱処理を行うことなく、現像、製版したものであるにもかかわらず、非画像部の汚れが発生することなく、また、数多くの枚数の印刷物を得ることが可能であった。一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例に関しては、印刷枚数は実施例のものに比較して少ない傾向が見られた。

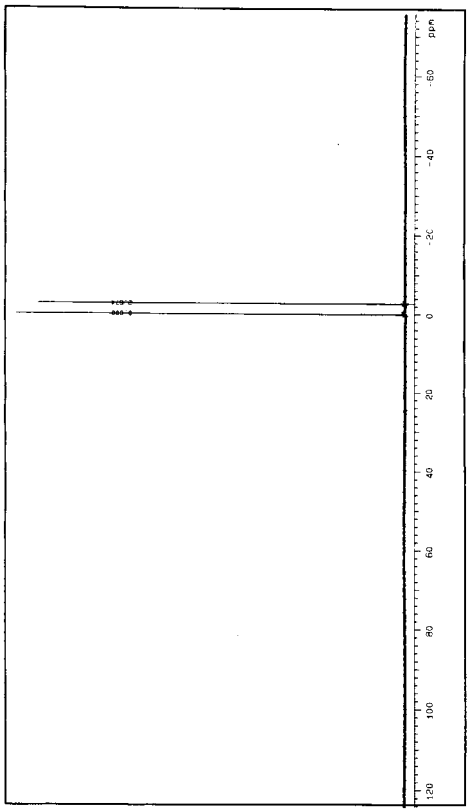
【０１９８】

（参考例１）
実施例１２において得られた平版印刷版原版［Ｐ－１０］を、現像液を富士写真フイルム（株）製ＨＤ－Ｐ２（ｐＨ＝１３．３）に変更した以外は実施例１２と同様の方法で露光、現像処理をおこない、平版印刷版を製版した。この平版印刷版においては、上記好ましいｐＨの範囲の現像液による現像処理を行ったものに比較して、画像部の耐刷性が低下する傾向、及び、非画像部に汚れが生じる傾向が見られた。
【０１９９】
（参考例２）
実施例１２において得られた平版印刷版原版［Ｐ－１０］を、現像液を和光純薬工業（株）製標準緩衝ｐＨ　１０．０１（ｐＨ＝１０．０１）に変更した以外は実施例１２と同様の方法で露光、現像処理をおこない、平版印刷版を製版した。この平版印刷版においては、上記好ましいｐＨの範囲の現像液による現像処理を行ったものに比較して、非画像部の溶出が不充分となり、汚れが発生する傾向が見られた。
【０２００】
（参考例３）
実施例３において得られた平版印刷版原版［Ｐ－３］を、１６０℃に加熱したホットプレート上で９０秒間加熱した後に、実施例１～６と同様の方法で現像処理をおこなった。平版印刷版［Ｐ－３］の感光層は現像処理で溶出されず、実施例３の画像部と同様に感光層の硬化が観測された。このことから、本発明のネガ型画像記録材料は、赤外線レーザのみならず、サーマルヘッドなどを用いた直接加熱によっても画像形成が可能であることがわかる。
【０２０１】
（参考例４）
実施例３において得られた平版印刷版原版［Ｐ－３］を、東芝ガラス（株）製色ガラスフィルターＲ‐６９を通してキセノンランプで露光した。感材表面での光量はアドバンテスト（株）製パワーメーターの設定波長８３０ｎｍで測定して１００ｍＶであった。６０秒間（６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}に相当）露光した後に、実施例１～６と同様の方法で現像処理をおこなったが、感光層は溶出され画像部に相当する膜は残らなかった。このことから、本発明のネガ型画像記録材料は、フォトンモード露光では実質的に画像形成が不可能であり、画像形成にはヒートモード露光が必要であることがわかる。
【０２０２】
【発明の効果】
本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られるネガ型画像記録材料を提供することができる。また、本発明の新規シアニン色素はネガ型画像記録材料の赤外線吸収剤として有用である。
【図面の簡単な説明】
【図１】　赤外線吸収剤ＩＲ－２の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）である。
【図２】　ＩＲ－２の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトル（ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　曽呂利　忠弘
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

審査官　外川　敬之

(56)参考文献　特開平０５－１９７１３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９４６１９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F　7/004
B41N　1/14
G03F　7/00
G03F　7/029
CA/REGISTRY(STN)