

(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2010-69858

(P2010-69858A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

|                                      |              |                  |                |              |                  |                  |
|--------------------------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|------------------|------------------|
| (51) Int. Cl.                        |              | F I              |                | テーマコード (参考)  |                  |                  |
| <b>B 4 1 N</b>                       | <b>1/14</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>B 4 1 N</b> | <b>1/14</b>  | <b>2 H 0 2 5</b> |                  |
| <b>G 0 3 F</b>                       | <b>7/004</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 3 F</b> | <b>7/004</b> | <b>5 0 1</b>     | <b>2 H 0 9 6</b> |
| <b>G 0 3 F</b>                       | <b>7/029</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 3 F</b> | <b>7/029</b> |                  | <b>2 H 1 1 4</b> |
| <b>G 0 3 F</b>                       | <b>7/038</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 3 F</b> | <b>7/004</b> | <b>5 1 4</b>     |                  |
| <b>G 0 3 F</b>                       | <b>7/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 3 F</b> | <b>7/038</b> | <b>5 0 1</b>     |                  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 76 頁) 最終頁に続く |              |                  |                |              |                  |                  |

(21) 出願番号 特願2008-243378 (P2008-243378)  
 (22) 出願日 平成20年9月22日 (2008.9.22)

(71) 出願人 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 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純  
 (72) 発明者 園川 浩二  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 森 崇徳  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および製版方法

## (57) 【要約】

【課題】レーザーによる画像記録が可能であり、十分な耐刷性を有し、かつ平版印刷版原版作製後に経時した場合においても機上現像性が良好な平版印刷版原版、およびその製版方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)重合性化合物と、さらに(D)分子量1000以下のエポキシ化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版、および機上現像による製版方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)重合性化合物と、さらに(D)分子量1000以下のエポキシ化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

**【請求項 2】**

前記(D)分子量1000以下のエポキシ化合物が、イソシアヌル酸骨格を有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

**【請求項 3】**

前記(B)ラジカル重合開始剤が、スルホニウム塩またはヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の平版印刷版原版。

10

**【請求項 4】**

前記画像記録層が、さらに(E)酸価0.3 meq/g以下のバインダーポリマーを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

**【請求項 5】**

前記画像記録層が、さらにマイクロカプセルまたはミクログルを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版原版。

**【請求項 6】**

前記画像記録層が印刷インキおよび湿し水を供給することにより、未露光部の除去が可能であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の平版印刷版原版。

20

**【請求項 7】**

請求項1～6のいずれかに記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版に現像処理を施すことなく、印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して印刷開始することにより平版印刷版原版の画像記録層未露光部分を除去する工程とを有することを特徴とする平版印刷版原版の製版方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、平版印刷版原版およびその製版方法に関する。詳しくは、レーザーによる画像記録が可能であり、機上現像が可能な平版印刷版原版およびその製版方法に関する。

30

**【背景技術】****【0002】**

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部(インキ非受容部)として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層(画像記録層)を設けてなる平版印刷版原版(PS版)が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤含有現像液によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

40

**【0003】**

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

50

## 【 0 0 0 4 】

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

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

なお、本明細書においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキおよび/または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法および工程を指す。

## 【 0 0 0 5 】

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

## 【 0 0 0 6 】

上述したような製版作業の簡易化においては、作業のしやすさの点から明室または黄色灯下で取り扱い可能な画像記録層および光源を用いるシステムが好ましい。

そのようなレーザー光源としては、波長 760 ~ 1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザーおよび YAG レーザー等の固体レーザーは、高出力かつ小型のものを安価に入手できるようになったことから、極めて有用である。また、UV レーザーも用いることができる。

## 【 0 0 0 7 】

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

このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題を有していた。

## 【 0 0 0 8 】

また、特許文献 2 および 3 には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が記載されている。

さらに、特許文献 4 には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層を設けた平版印刷版原版が記載されている。

## 【 0 0 0 9 】

このように重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いために画像強度が比較的良好であるという特徴を有するが、平版印刷版原版作製後、製版に用いられるまでの保管中に経時とともに機上現像性が

10

20

30

40

50

低下し、不十分になる“経時による機上現像性の劣化”があった。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、十分な耐刷性を有し、かつ平版印刷版原版を作製後に経時した場合でも機上現像性が良好な平版印刷版原版を提供することにある。また、本発明の目的は、このような平版印刷版原版の製版方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、鋭意研究の結果、下記的手段で上記課題を解決できた。本発明は以下のとおりである。

【0012】

1. 支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)重合性化合物と、さらに(D)分子量1000以下のエポキシ化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

2. 前記(D)分子量1000以下のエポキシ化合物が、イソシアヌル酸骨格を有することを特徴とする前記に記載の平版印刷版原版。

20

3. 前記(B)ラジカル重合開始剤が、スルホニウム塩またはヨードニウム塩であることを特徴とする前記1または2に記載の平版印刷版原版。

4. 前記画像記録層が、さらに(E)酸価0.3meq/g以下のバインダーポリマーを含有することを特徴とする前記1～3のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

5. 前記画像記録層が、さらにマイクロカプセルまたはミクログルを含有することを特徴とする前記1～4のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

6. 前記画像記録層が印刷インキおよび湿し水を供給することにより、未露光部の除去が可能であることを特徴とする前記1～5のいずれかに記載の平版印刷版原版。

7. 前記1～6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版に現像処理を施すことなく、印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して印刷開始することにより平版印刷版原版の画像記録層未露光部分を除去する工程とを有することを特徴とする平版印刷版原版の製版方法。

30

【0013】

本発明は、ラジカル重合を利用した画像記録層に分子量1000以下のエポキシ化合物を含有させることによって、耐刷性に優れ、しかも、平版印刷版原版作製後、経時した後に製版作業に用いたときでも機上現像性が良好な平版印刷版原版を得ることを可能にした。

本発明のこの作用機構は、必ずしも明確ではないが、下記のように推定される。

前述のように、熱融着を画像形成に利用した機上現像型平版印刷版原版における耐刷性不足という課題は、ラジカル重合型画像記録層を用いることで改良できるが、平版印刷版原版作製後、経時させた場合に機上現像性が劣化する問題を残した。

40

この平版印刷版原版作製後の経時による機上現像性劣化は、平版印刷版原版の保管経時中に、ラジカル重合開始剤が徐々に分解して重合が僅かに進行し、機上現像に必要な湿し水の浸透性を低下させてしまう現象や、機上現像性付与のために画像記録層に用いられている親水性低分子化合物が、他の層や平版印刷版原版を積層する際に原版と原版との間に挿入される合紙に移動して画像記録層が疎水化し、機上現像に必要な湿し水の浸透性を低下させてしまう現象に起因していると考えられる。

本発明の特徴であるラジカル重合型画像記録層への分子量1000以下のエポキシ化合物の添加によって、平版印刷版原版の保管経時中にエポキシ基が徐々に開環してヒドロキ

50

シ基を生成し、画像記録層の親水性を徐々に向上させるか、または親水性低分子化合物が徐々に移動して画像記録層が疎水化することを補って親水性を維持させることによって、機上現像時の湿し水浸透性低下を抑制し、機上現像性劣化を防ぐことができたと考えている。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、十分な耐刷性を有し、かつ平版印刷版原版作製後に経時させた場合でも機上現像性が良好な平版印刷版原版、および、該平版印刷版原版的製版方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0015】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に（Ａ）赤外線吸収剤と、（Ｂ）ラジカル重合開始剤と、（Ｃ）重合性化合物を含有するラジカル重合型画像記録層を有し、該画像記録層がさらに（Ｄ）分子量１０００以下のエポキシ化合物を含有することを特徴とする。また、本発明の平版印刷版原版は、印刷インキおよび湿し水のうちの少なくともいずれかを供給することにより機上現像可能であることが好ましい。

【0016】

（画像記録層）

最初に、本発明の特徴である画像記録層の構成成分について詳細に説明する。

20

本発明に用いられる画像記録層は、（Ａ）赤外線吸収剤、（Ｂ）ラジカル重合開始剤、（Ｃ）重合性化合物、および、（Ｄ）分子量１０００以下のエポキシ化合物を含有し、未露光部が印刷インキおよび湿し水のうちの少なくともいずれかで除去される画像記録層であることが好ましい。

以下では、先ず、本発明の特徴である（Ｄ）分子量１０００以下のエポキシ化合物について説明する。

【0017】

<（Ｄ）分子量１０００以下のエポキシ化合物>

本発明の分子量１０００以下のエポキシ化合物（以下では、低分子量エポキシ化合物ともいう。）はエポキシ基を有し、かつ分子量が１，０００以下のエポキシ化合物であれば如何なるものでも使用することができる。分子量が１，０００以下であることによって経時したときの機上現像性劣化抑制効果が大きくなる。より好ましくは７５０以下であって、さらに好ましくは５００以下である。

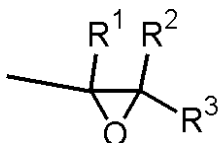
30

ここでエポキシ基とは分子内の二個の炭素原子に一個の酸素原子が直接結合している環状構造を意味する。環は飽和環であることが好ましい。また環は３員環であることも好ましい。

エポキシ基は下記式（１）で表されることが好ましい。

【0018】

【化１】



式（１）

40

【0019】

式（１）において、Ｒ<sup>１</sup>、Ｒ<sup>２</sup>およびＲ<sup>３</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基を意味する。脂肪族基の炭素原子数は、１～２０であることが好ましい。脂肪族基は分岐構造または環状構造を有していてもよい。脂肪族基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモ

50

イル基、スルファモイル基、芳香族基、 $-O-R$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-N(-R)_2$ 、 $-NH-CO-R$ 、 $-SO-R$ 、 $-SO_2-R$ 、 $-SO_2-NH-R$ および $-SO_2-N(-R)_2$ が含まれる。上記Rは脂肪族基または芳香族基である。

芳香族基は、芳香族性炭化水素基および芳香族性複素環基が含まれる。芳香族性炭化水素基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましい。芳香族性複素環基は、5員環、6員環またはそれらの縮合環を有することが好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、脂肪族基、芳香族基、 $-O$  10  
 $-R$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-N(-R)_2$ 、 $-NH-CO-R$ 、 $-SO-R$ 、 $-SO_2-R$ 、 $-SO_2-NH-R$ および $-SO_2-N(-R)_2$ が含まれる。上記Rは、脂肪族基または芳香族基である。

#### 【0020】

$R^1$ と $R^2$  または $R^2$ と $R^3$  が互いに結合して環を形成してもよい。

式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ が水素原子であることが特に好ましい。言い換えると、エポキシ基は、1,2-エポキシエチル基であることが特に好ましい。

#### 【0021】

本発明の低分子量エポキシ化合物は、2個以上のエポキシ基を含有していることが好ましい。 20

#### 【0022】

本発明の低分子量エポキシ化合物の好適な具体例としては、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、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モノ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モノ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 30  
 ジルエーテルもしく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もしく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もしく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もしくはエピクロロヒドリン重付加物、等が挙げられる。

また、ビス(2,3-エポキシプロピル)メチルプロピルアンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩、1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピルオキシ)ブタン、ソルビトールポリグリシジルエーテル類、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル類、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル類、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリセロールエーテル類、およびトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル類などが挙げられる。

#### 【0023】

上記化合物の市販品としては、例えば、ナガセケムテックス(株)製エポキシ化合物「デナコール<sup>TM</sup>」シリーズ、ジャパンエポキシレジン(株)製のjEP1001(分子量約900、エポキシ当量450~500)等を挙げることができる。 40

#### 【0024】

また本発明において、(D)分子量1000以下のエポキシ化合物は、イソシアヌル酸骨格を有することが特に好ましい。イソシアヌル酸骨格を有する化合物としては下記式(2)で表される化合物が好ましい。式(2)中、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つはエポキシ基を有する基である。残りのエポキシ基を含有しない $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~10個のアルキル基またはアルケニル基を表す。

エポキシ基を有する基は炭素数1~10個の炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の炭化水素基がであり、エポキシ基と炭化水素基の間に、 $-CH_2-$ 、 $-O$  50

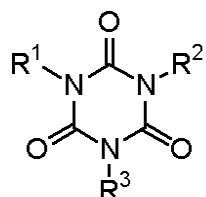
-、-NH-、-CO-、およびこれらを組合せた連結基を有してもよい。

エポキシ基を含有しない $R^1 \sim R^3$ としては、置換基を有してもよいアルキル基がより好ましい。

上記置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基などが挙げられ、これらのうちヒドロキシ基が、機上現像性劣化抑制効果が大きく、最も好ましい。

【0025】

【化2】



式(2)

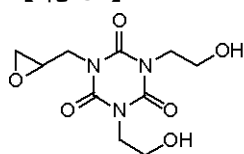
10

【0026】

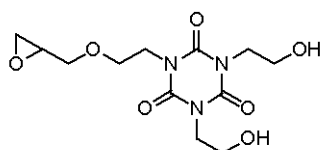
以下にイソシアヌル酸骨格を有する(D)分子量1000以下のエポキシ化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0027】

【化3】

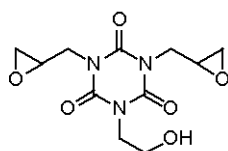


(D-1)

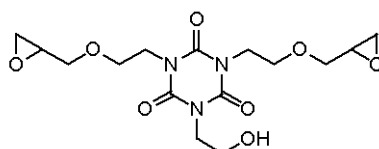


(D-4)

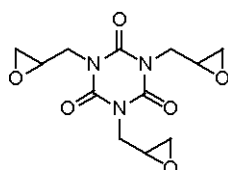
20



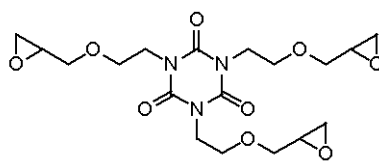
(D-2)



(D-5)

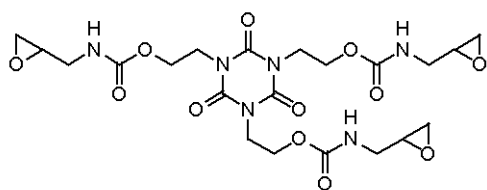


(D-3)

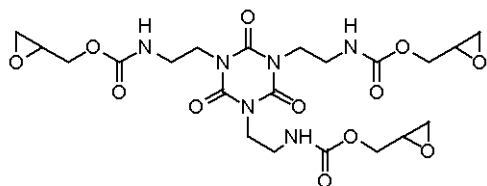


(D-6)

30



(D-7)



(D-8)

40

【0028】

本発明の(D)分子量1000以下のエポキシ化合物の添加量は、画像記録層全固形分中の0.4質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~10質量%であることがさらに好ましく、2質量%~6質量%であることが最も好ましい。

【0029】

以下に、画像記録層に含まれるその他の成分について、順次説明する。

【0030】

50

## &lt; (A) 赤外線吸収剤 &gt;

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に赤外線吸収剤を含有する。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述のラジカル重合開始剤に電子移動および/またはエネルギー移動する機能を有する。赤外線吸収剤を含有することにより、波長760～1200nmの赤外線を発するレーザー等を光源にして画像形成することが容易になる。

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または顔料であることが好ましい。

## 【0031】

染料としては、市販の染料および例えば「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。

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号等の公報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号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

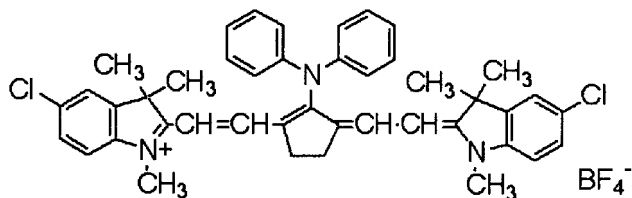
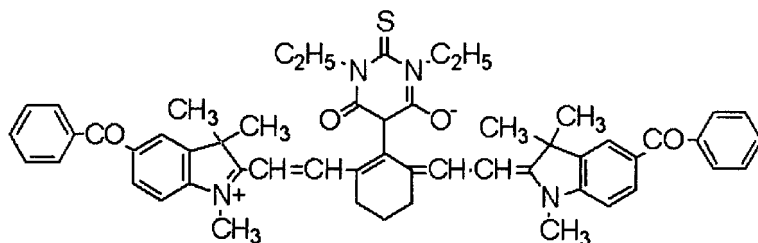
## 【0032】

また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号明細書)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各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号の各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)および(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。

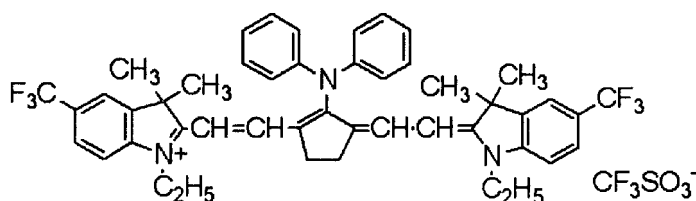
また、本発明において、赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

## 【0033】

## 【化 4】



10



20

## 【 0 0 3 4 】

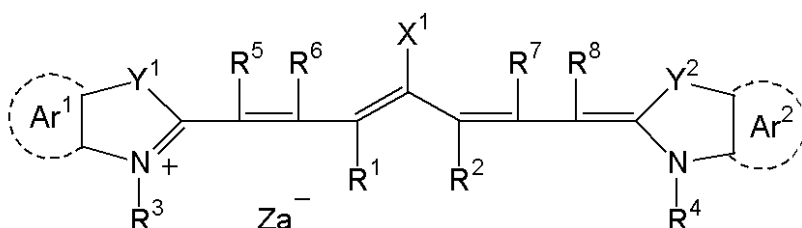
これらの染料のうちなかでも好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式 (i) で示されるシアニン色素が挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 5】

一般式 (i)

30



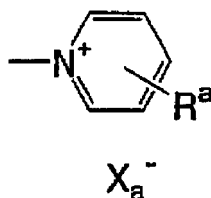
## 【 0 0 3 6 】

一般式 (i) 中、 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $-X^2-L^1$  または下記構造式で表される基を表す。ここで、 $X^2$  は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 $L^1$  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、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ハロゲン原子、セレン原子を示す。 $R^a$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換また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し、 $X_a^-$  は後述する  $Z_a^-$  と同様に定義される。

40

## 【 0 0 3 7 】

## 【化 6】



## 【 0 0 3 8 】

$R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。画像記録層用塗布液の保存安定性から、 $R^1$ および $R^2$ 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 員環または 6 員環を形成していることが特に好ましい。

10

## 【 0 0 3 9 】

$Ar^1$ および $Ar^2$ 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、ベンゼン環およ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、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が最も好ましい。 $Y^1$ および $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ および $R^4$ 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、カルボキシ基、スルホ基が挙げられ、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が最も好ましい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Z_a^-$ は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (i) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には $Z_a^-$ は必要ない。好ましい $Z_a^-$ は、画像記録層用塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、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、およ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、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、およびアリールスルホン酸イオンである。

20

30

## 【 0 0 4 0 】

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 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。

## 【 0 0 4 1 】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およ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。

40

## 【 0 0 4 2 】

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、ペリレンおよびペリノン系顔料、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

50

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。

【0043】

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）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0044】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層用塗布液中での良好な安定性と画像記録層の良好な均一性が得られる。

【0045】

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使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0046】

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、別の画像記録層を設けそこへ添加してもよいが、平版印刷版原版を作製した際に、画像記録層の波長 $760\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 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。好ましくは、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

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

【0047】

本発明における画像記録層中の（A）赤外線吸収剤の含有量を、具体的な添加量で述べれば、画像記録層の全固形分の $0.1 \sim 10.0$ 質量％が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5.0$ 質量％である。

【0048】

<（B）ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられる（B）ラジカル重合開始剤としては、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、（C）重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明において使用しう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、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明におけるラジカル重合開始剤としては、例えば、（a）有機ハロゲン化物、（b）カルボニル化合物、（c）アゾ系重合開始剤、（d）有機過酸化物、（e）メタロセン化合物、（f）アジド化合物、（g）ヘキサアリーールビイミダゾール化合物、（h）有機ホウ酸塩化合物、（i）ジスルホン化合物、（j）オキシムエステル化合物、（k）オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0049】

10

20

30

40

50

(a) 有機ハロゲン化物としては、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(No3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に好ましいものとして、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

# 【0050】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -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-(p-ブロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリフルオロメチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジクロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジブロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ピフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-クロロ-4-ピフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-シアノフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-アセチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-エトキシカルボニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスルホニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルスルホニウムフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン・テトラフルオロボレート、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジエトキシホスホリルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルカルボニルアミノ)フェニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(p-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリブロモ

10

20

30

40

50

メチル) - s - トリアジン、2 - ( o - メトキシスチリル ) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - ( 3 , 4 - エポキシスチリル ) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - { 1 - フェニル - 2 - ( 4 - メトキシフェニル ) ビニル } - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - ( p - ヒドロキシスチリル ) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - ( 3 , 4 - ジヒドロキシスチリル ) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - ( p - t - ブトキシスチリル ) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

#### 【 0 0 5 1 】

( b ) 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、 $\alpha$  - 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ことができる。

#### 【 0 0 5 2 】

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

#### 【 0 0 5 3 】

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

#### 【 0 0 5 4 】

( e ) メタロセン化合物としては、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号公報、特開昭 6 1 - 1

10

20

30

40

50

5 1 1 9 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号公報、特開平 2 - 2 4 9 号公報、特開平 2 - 4 7 0 5 号公報、特開平 5 - 8 3 5 8 8 号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピロール - 1 - イル) フェニ - 1 - イル、特開平 1 - 3 0 4 4 5 3 号公報、特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報記載の鉄 - アレーン錯体等が挙げられる。

10

# 【0055】

(f) アジド化合物としては、2, 6 - ビス(4 - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

(g) 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 - 2 9 2 8 5 号公報、米国特許第 3, 4 7 9, 1 8 5 号、同第 4, 3 1 1, 7 8 3 号、同第 4, 6 2 2, 2 8 6 号等の明細書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' - テトラキス(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。

20

30

# 【0056】

(h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭 6 2 - 1 4 3 0 4 4 号、特開昭 6 2 - 1 5 0 2 4 2 号、特開平 9 - 1 8 8 6 8 5 号、特開平 9 - 1 8 8 6 8 6 号、特開平 9 - 1 8 8 7 1 0 号、特開 2 0 0 0 - 1 3 1 8 3 7 号、特開 2 0 0 2 - 1 0 7 9 1 6 号、特許第 2 7 6 4 7 6 9 号明細書、特開 2 0 0 2 - 1 1 6 5 3 9 号公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19 - 22, 1998, Chicago" 等に記載される有機ホウ酸塩、特開平 6 - 1 5 7 6 2 3 号公報、特開平 6 - 1 7 5 5 6 4 号公報、特開平 6 - 1 7 5 5 6 1 号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平 6 - 1 7 5 5 5 4 号公報、特開平 6 - 1 7 5 5 5 3 号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平 9 - 1 8 8 7 1 0 号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平 6 - 3 4 8 0 1 1 号公報、特開平 7 - 1 2 8 7 8 5 号公報、特開平 7 - 1 4 0 5 8 9 号公報、特開平 7 - 3 0 6 5 2 7 号公報、特開平 7 - 2 9 2 0 1 4 号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

40

# 【0057】

(i) ジスルホン化合物としては、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号、特開 2 0 0 3 - 3 2 8 4 6 5 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

# 【0058】

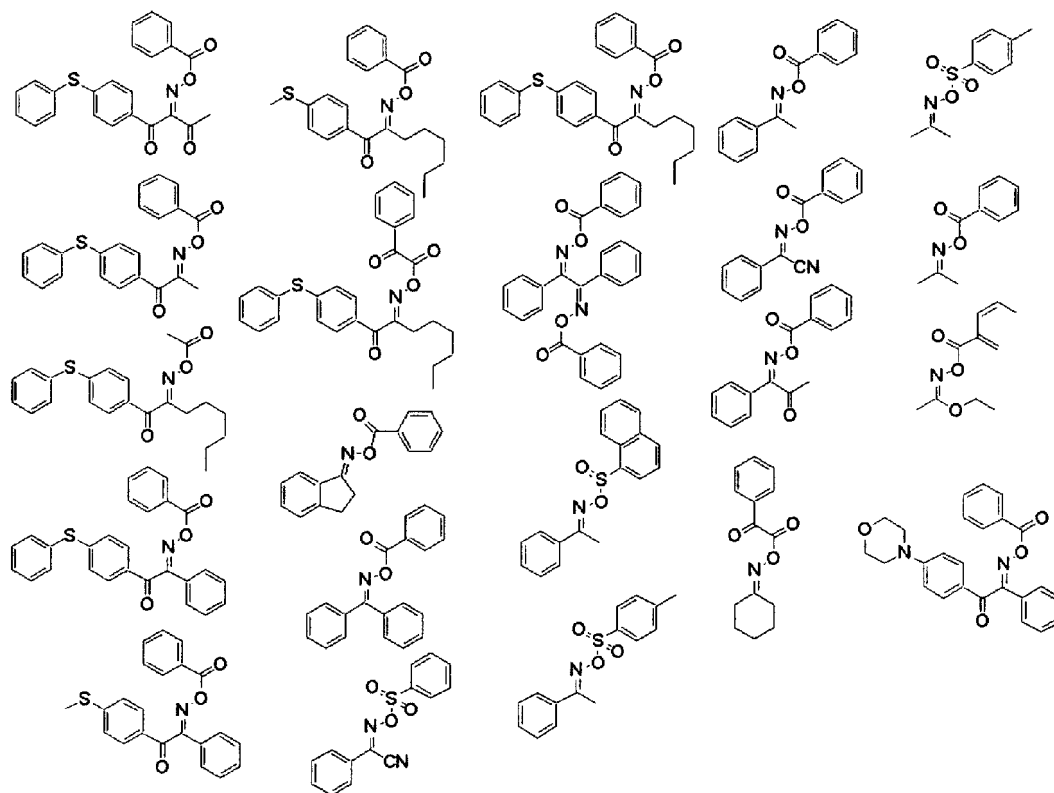
(j) オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (197

50

9) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物が挙げられる。具体例としては下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0059】

【化7】



10

20

【0060】

(k) 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390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

30

40

【0061】

特に、反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物あるいはジアゾニウム塩、

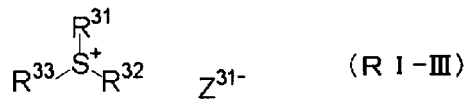
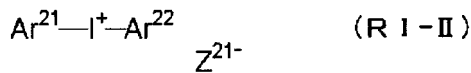
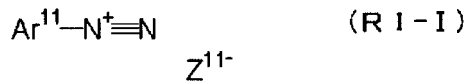
50

ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好適なものとして挙げられる。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開始剤として機能する。

本発明に好適なオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - III) で表されるオニウム塩である。

【 0 0 6 2 】

【 化 8 】



10

【 0 0 6 3 】

式 (R I - I) 中、 $\text{Ar}^{11}$  は置換基を 1 ~ 6 有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、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またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 $\text{Z}^{11-}$  は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲン化物イオン、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、焼き出し画像の視認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が好ましい。

20

30

【 0 0 6 4 】

式 (R I - II) 中、 $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$  は各々独立に置換基を 1 ~ 6 有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、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またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 $\text{Z}^{21-}$  は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲン化物イオン、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、焼き出し画像の視認性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

式 (R I - III) 中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  は各々独立に置換基を 1 ~ 6 有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、好ましくは反応性、安定性の面から、アリール基であることが望ましい。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 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1

50

～ 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またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ～ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のチオアリール基が挙げられる。Z<sup>31-</sup> は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲン化物イオン、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、焼き出し画像の視認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く、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、特に好ましくは特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

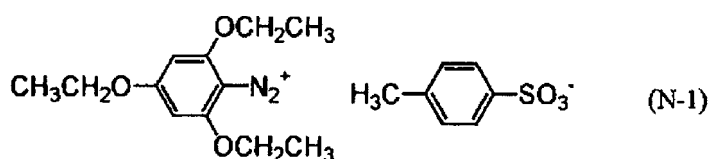
10

## 【0066】

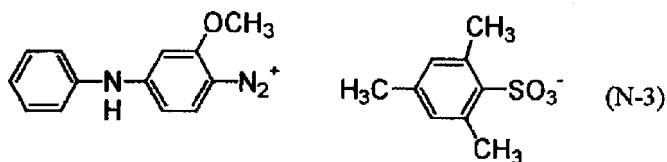
以下に、本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用いられるオニウム塩の例を挙げるが、本発明はこれら制限されるものではない。

## 【0067】

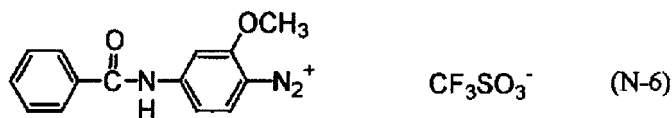
## 【化9】



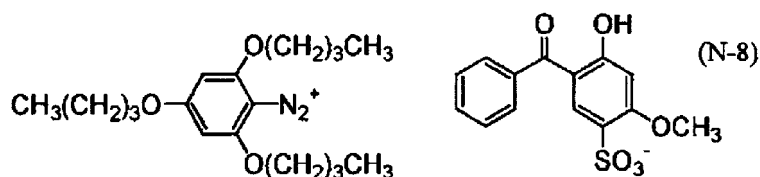
20



30

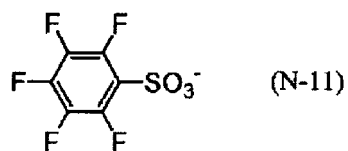
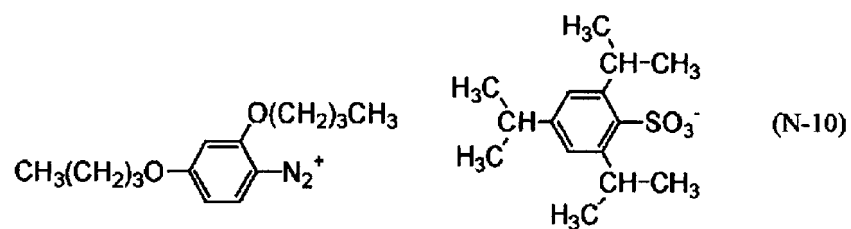


40

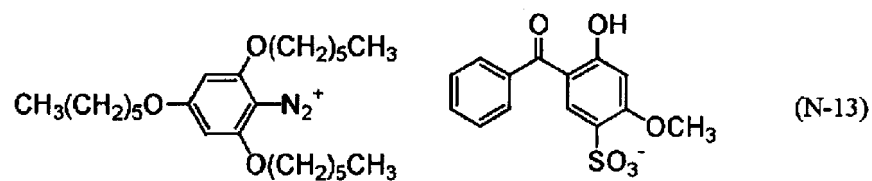


## 【0068】

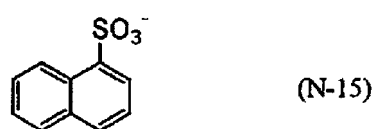
【化 10】



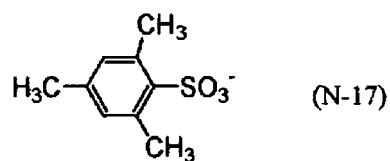
10



20

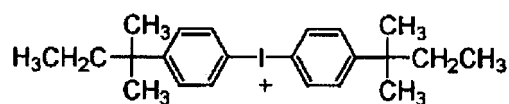
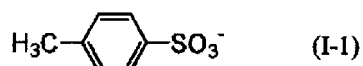
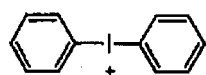


30

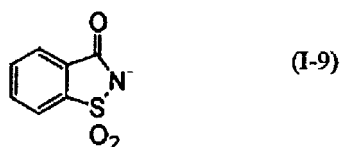


【 0069】

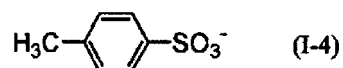
【化 1 1】



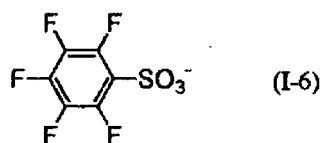
10



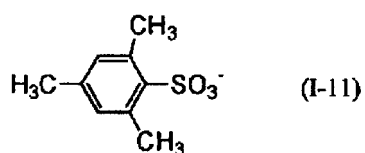
(I-9)



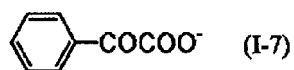
(I-10)



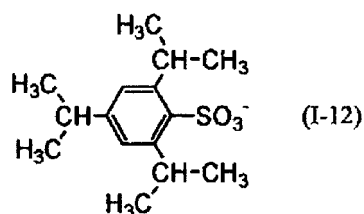
(I-6)



(I-11)

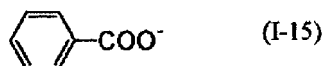
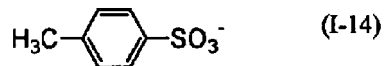
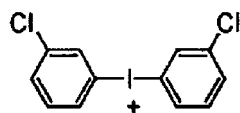


(I-7)



(I-12)

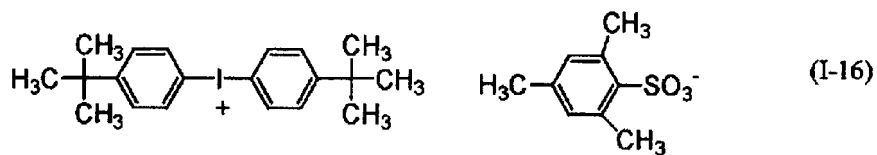
30



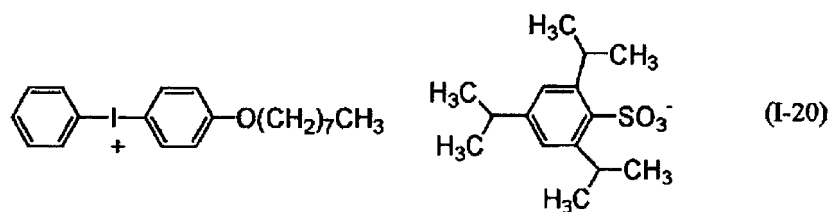
(I-15)

【 0 0 7 0 】

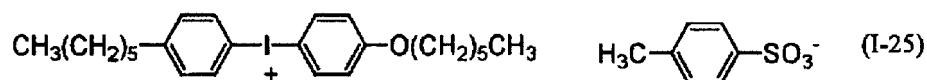
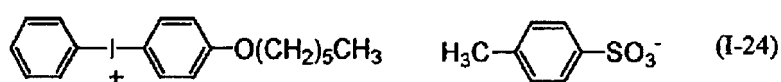
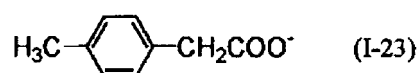
【化 1 2】



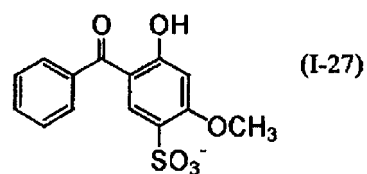
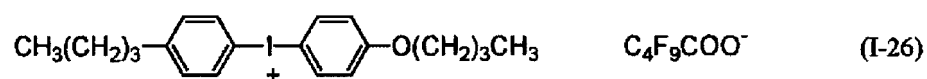
10



20

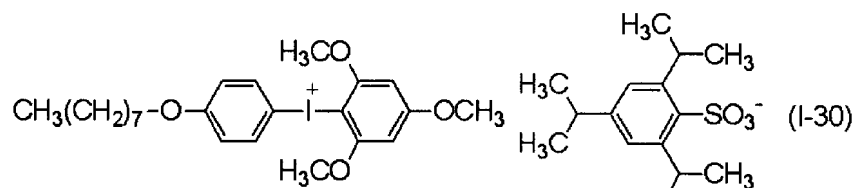
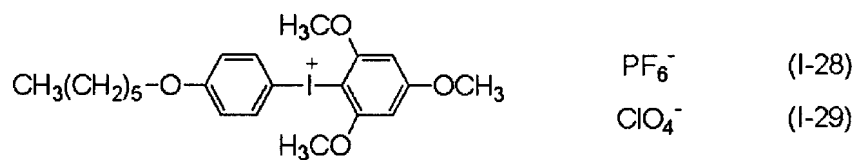


30

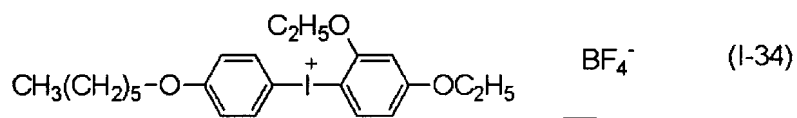
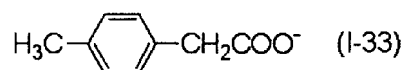
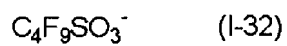


【 0 0 7 1 】

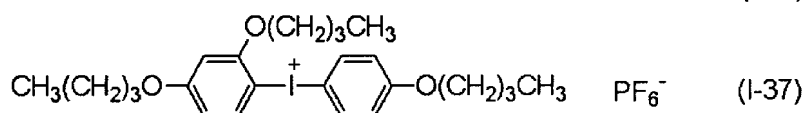
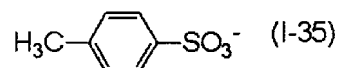
【化 1 3】



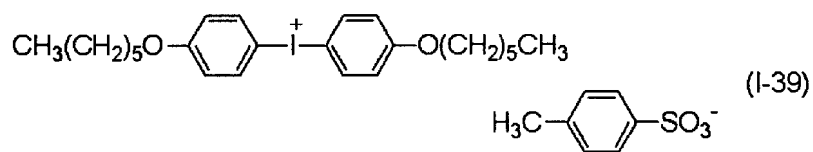
10



20

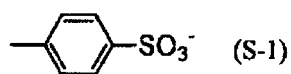
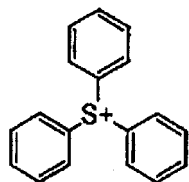


30



【 0 0 7 2】

【化 1 4】



(S-1)

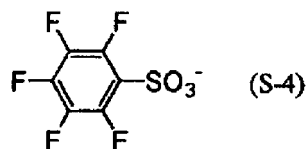


(S-2)

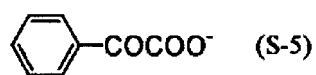


(S-3)

10



(S-4)

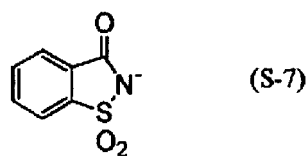


(S-5)

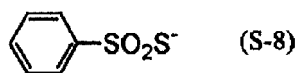


(S-6)

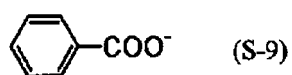
20



(S-7)

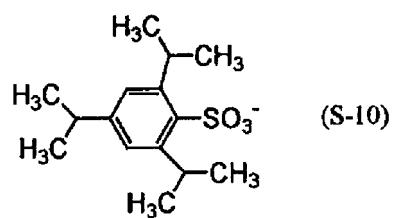


(S-8)



(S-9)

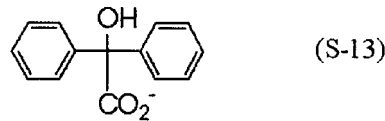
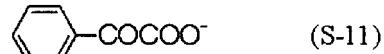
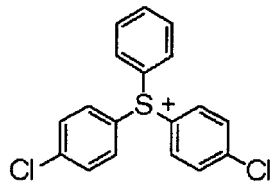
30



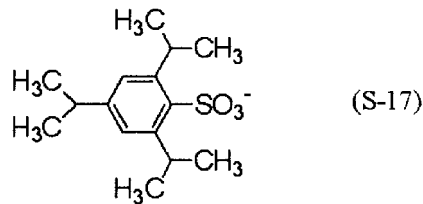
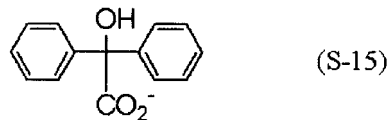
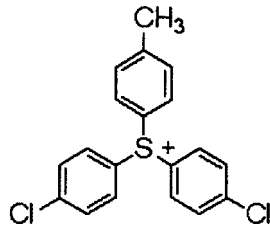
(S-10)

【 0 0 7 3 】

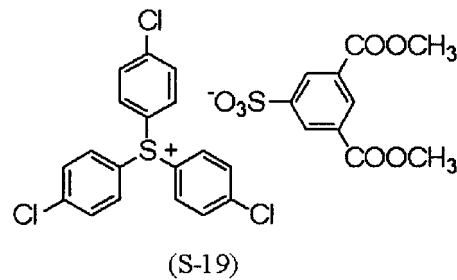
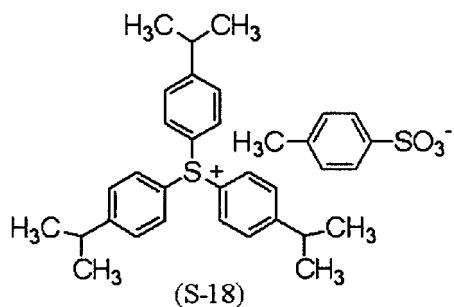
## 【化 15】



10



20



30

## 【0074】

(B) ラジカル重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、(a) 有機ハロゲン化物、なかでも、これに包含されるトリアジン系開始剤、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物に包含されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。また、これらのラジカル重合開始剤のなかでも赤外線吸収剤との組み合わせで焼き出し画像の視認性向上を図る観点からは、オニウム塩であって、対イオンとして無機アニオン、例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  など、を有するものが好ましい。さらに、発色に優れていることから、オニウム塩としては、ジアリールヨードニウムが好ましい。

40

## 【0075】

また本発明の課題である経時したときの機上現像性の観点からは、ヨードニウム塩またはスルホニウム塩が特に好ましく、ヨードニウム塩が最も好ましい。これは平版印刷版原版を経時したときに僅かに分解して酸が発生することにより、低分子量エポキシ化合物の開環反応を促進させることが可能となるためである。

## 【0076】

これらの(B) 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。

50

(B) ラジカル重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し 0.1 ~ 50 質量 % が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 質量 %、特に好ましくは 0.8 ~ 20 質量 % の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

【0077】

<(C) 重合性化合物>

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

【0078】

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

【0079】

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等がある。

【0080】

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

10

20

30

40

50

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。

【0081】

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。

。

【0082】

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

【0083】

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ることができる。

【0084】

また、イソシアネートとヒドロキシ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)で示されるヒドロキシ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。

【0085】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{19})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{20})\text{OH}$  一般式(A)  
(ただし、 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ は、それぞれ、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

【0086】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、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。

【0087】

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

10

20

30

40

50

キシ樹脂とアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号、各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0088】

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、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分(例えば、バインダーポリマー、ラジカル重合開始剤、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ることがある。また、支持体や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。

#### 【0089】

本発明において、(C)重合性化合物は、画像記録層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、さらに好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。

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、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。

#### 【0090】

本発明の画像記録層は必要に応じ、次に述べる成分を含有することができる。

#### 【0091】

<(E)バインダーポリマー>

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いることができる。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。

#### 【0092】

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、架橋性を有していてもよい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

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

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

10

20

30

40

50

## 【0093】

エチレン性不飽和結合を有する残基（上記 R）の例としては、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$  および  $(CH_2CH_2O)_2-X$ （式中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  とは互いに結合して環を形成してもよい。 $n$  は、1 ~ 10 の整数を表す。 $X$  は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

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

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

## 【0094】

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

## 【0095】

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 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、最も好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

## 【0096】

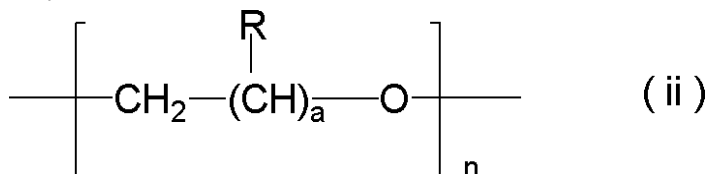
また、本発明で使用するバインダーポリマーは親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と現像性を両立することが可能になる。

## 【0097】

親水性基としては、たとえば、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、アルキレンオキシド構造、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシエチル基、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、スルホ基、リン酸基等などがあり、好ましいのはアミド基、ヒドロキシ基、ポリオキシエチル基、アルキレンオキシド構造などが挙げられ、下記一般式 (ii) で表されるアルキレンオキシド構造が最も好ましい。該アルキレンオキシド構造を側鎖に有していることが好ましい。

## 【0098】

## 【化 16】



式 (ii) 中、 $R$  は水素原子またはメチル基を表し、 $a$  は 1、3 または 5 であり、 $n$  は 1 ~ 9 の整数を表す。 $n$  は好ましくは 1 ~ 8 の整数であり、より好ましくは 1 ~ 7 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 6 の整数、最も好ましくは 2 ~ 4 の整数である。

## 【 0 0 9 9 】

アクリル樹脂に親水性基を付与するには親水性モノマーを共重合すればよい。親水性基を有する共重合モノマーの具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルアセトアミド、N - アクリロイルモルホリン、2 - ヒドロキシ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、ポリオキシエチレンモノメタクリレート、ポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンモノアクリレート、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシプロピレンモノアルキルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

10

これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これらの親水性基を有する構造単位の好適に使用される含有量は、高分子中の1 ~ 85モル%であり、特に好ましくは5 ~ 70モル%である。

## 【 0 1 0 0 】

さらに本発明には、効果を損なわない程度に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの炭素原子を有する親油性の基を導入することができる。これらにより着肉性を制御できる。

アクリル樹脂に親油性を付与するには親油性モノマーを共重合すればよい。共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N, N - 2置換アクリルアミド類、N, N - 2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるモノマーが挙げられる。

20

## 【 0 1 0 1 】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート(該アルキル基の炭素原子数は1 ~ 20のものが好ましい)等のアクリル酸エステル類、(具体的には、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 - t - オクチル、クロルエチルアクリレート、2, 2 - ジメチル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、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリトリールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、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など)、アリールアクリレート(例えば、フェニルアクリレートなど)、アルキルメタクリレート(該アルキル基の炭素原子は1 ~ 20のものが好ましい)等のメタクリル酸エステル類(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトリールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、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など)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン(例えば、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、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2 - ブロム - 4 - トリフルオルメチルスチレン、4 - フルオル - 3 - トリフルオルメチルスチレンなど)、アクリロニ

30

40

50

トリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0102】

本発明においては、これらのバインダーポリマーの中でも酸価が  $0.3 \text{ meq/g}$  以下のバインダーポリマー（E）が特に好ましい。酸価が  $0.3 \text{ meq/g}$  以下であることによって、平版印刷版原版作製直後は低分子量エポキシ化合物が開環せずに元の分子形態を保って、経時した時の効果を大きくすることができるようになる。より好ましい酸価は  $0.1 \text{ meq/g}$  以下であり、さらに好ましくは  $0.05 \text{ meq/g}$  以下である。

【0103】

バインダーポリマーの酸価を  $0.3 \text{ meq/g}$  以下と低くするためには、ポリマーの共重合成分として酸基を含むモノマーを使用する場合はその共重合比を小さくすること、酸基を含むモノマーを使用しない場合でも他のアクリレート系モノマーが十分にエステル化度が高くアクリル酸などの不純物を含まないようにすること、および、酸基を含むポリマーを一旦合成しグリシジルメタクリレート付加反応などで二重結合を導入する場合は高分子反応の反応率（酸基の消費率）をできるだけ高めること、が好ましい。

【0104】

この酸価は次の方法によって求めることができる。

試料  $3.0 \text{ g}$  を  $100 \text{ ml}$  ビーカーに精秤し、測定するポリマーを溶解可能で水と相溶できる溶媒、例えば 1-メトキシ-2-プロパノール等、 $54 \text{ ml}$  を加えて攪拌溶解し、純水  $6 \text{ ml}$  を加えてスターラー攪拌する。この溶液を  $0.01 \text{ N}$  の水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、その消費量（ $\text{ml}$ ）を求める。同時に空試験を行う。滴定結果から、下記式を用いて酸価（ $\text{meq/g}$ ）を算出する。

【0105】

【数1】

$$\text{酸価 (meq/g)} = \frac{0.01 \times \{\text{消費量 (ml)} - \text{ブランク (ml)}\}}{\text{試料量 } 3.0 \text{ g} \times \text{固形分濃度 (質量\%)} / 100}$$

【0106】

バインダーポリマーは、質量平均モル質量（ $M_w$ ）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、数平均モル質量（ $M_n$ ）が  $1000$  以上であるのが好ましく、 $2000 \sim 25$  万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均モル質量 / 数平均モル質量）は、 $1.1 \sim 1.0$  であるのが好ましい。

【0107】

バインダーポリマーは、市販品を購入するか、あるいは公知の方法で合成することによって入手できる。

【0108】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、 $5 \sim 90$  質量%であり、 $5 \sim 80$  質量%であるのが好ましく、 $10 \sim 70$  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。

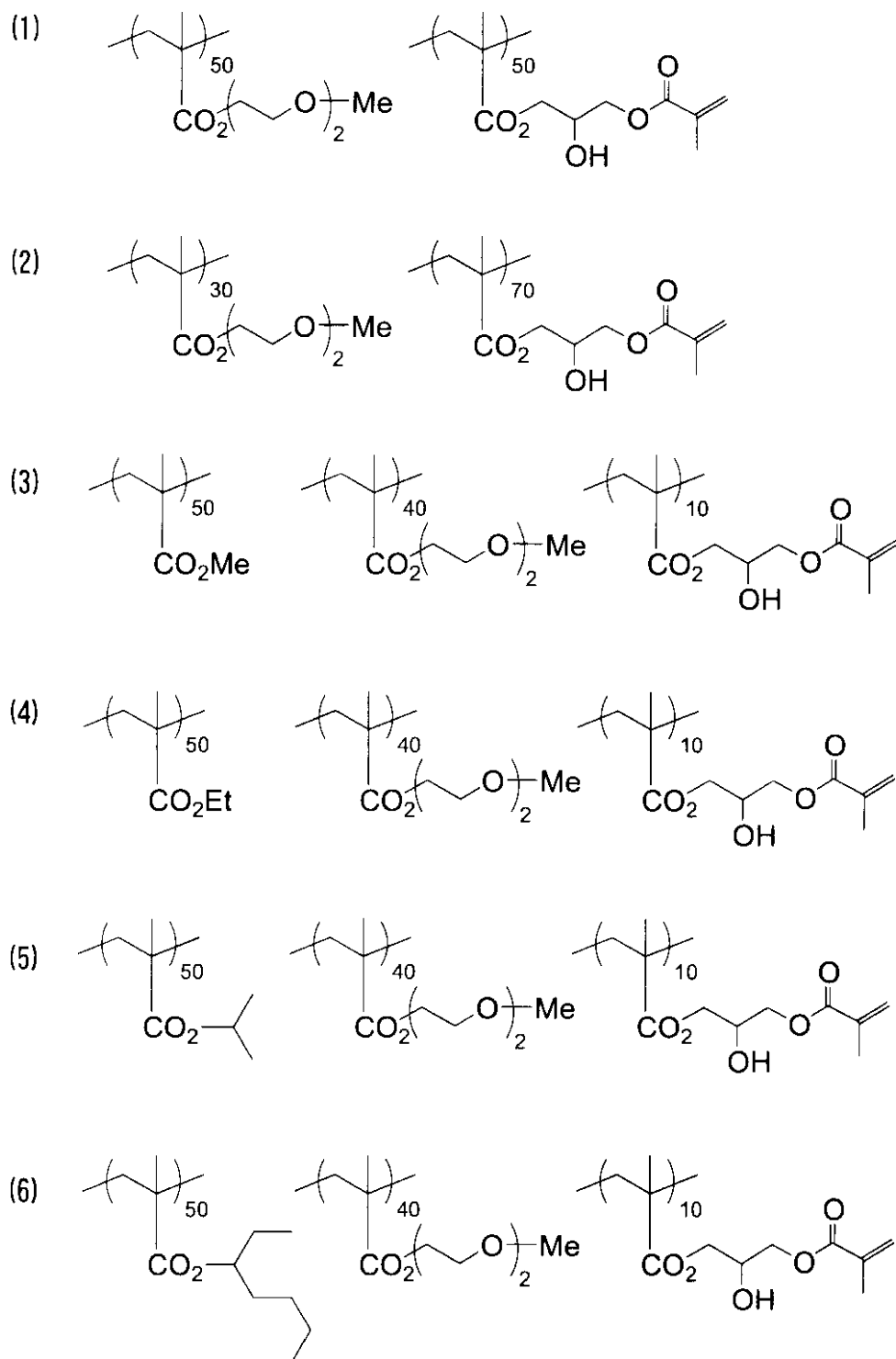
また本発明においては、（C）重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で  $0.4 / 1 \sim 1.8 / 1$  となる量で用いることが好ましい。さらに好ましくは  $0.7 / 1 \sim 1.5 / 1$  である。

【0109】

本発明に用いられるバインダーポリマー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。

【0110】

## 【化 1 7】



10

20

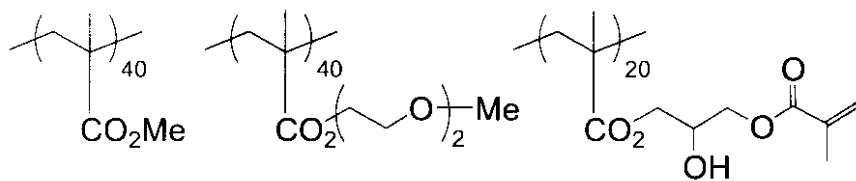
30

40

## 【 0 1 1 1 】

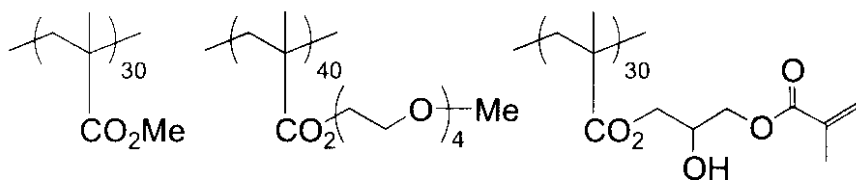
【化 1 8】

(7)



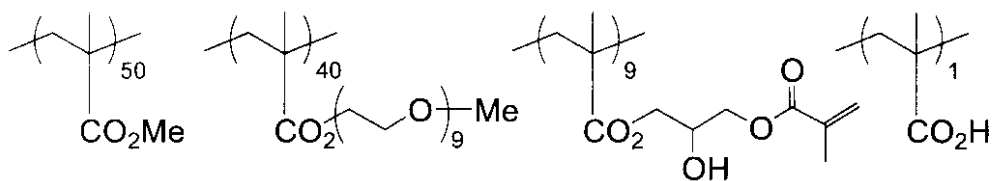
(8)

10



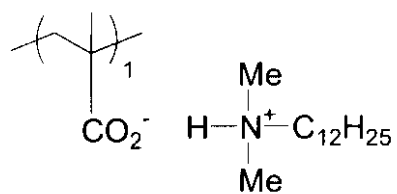
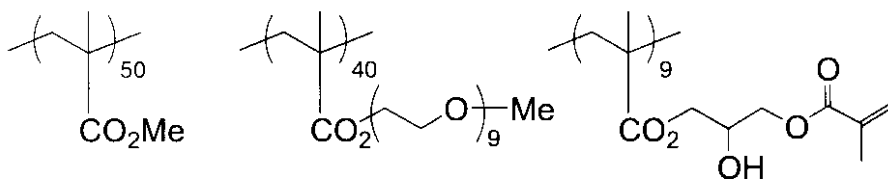
(9)

20



(10)

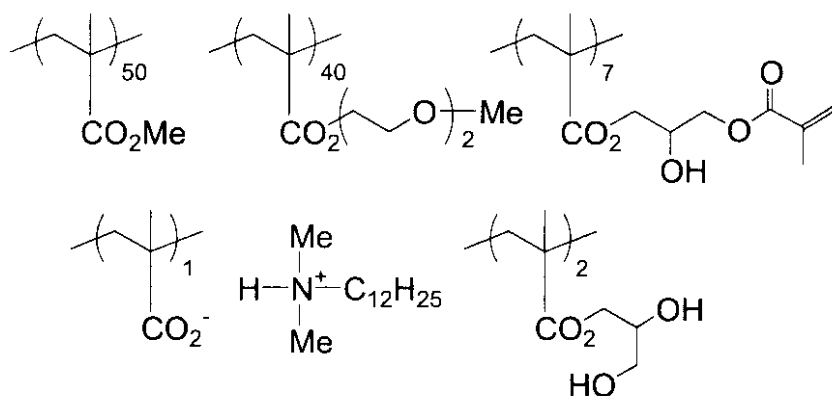
30



【 0 1 1 2 】

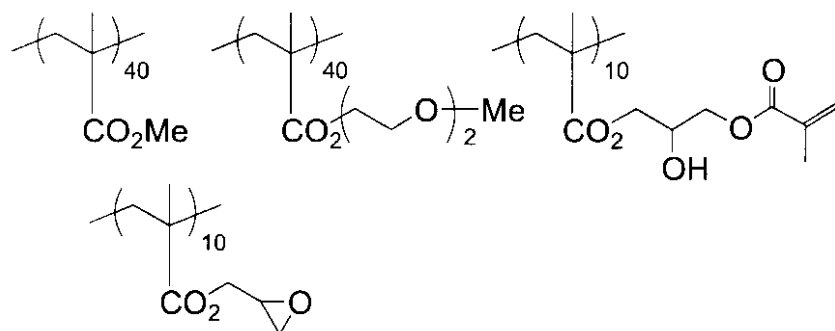
【化 1 9】

(11)



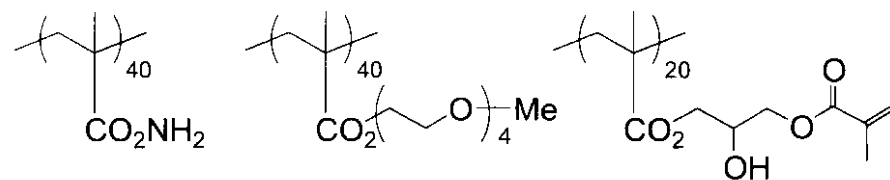
10

(12)

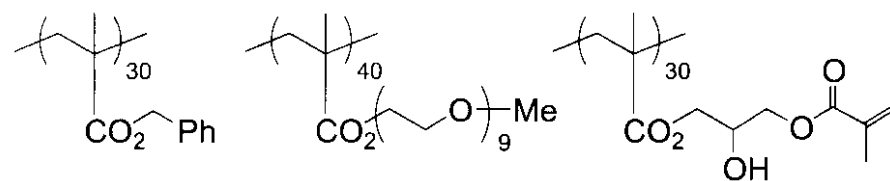


20

(13)

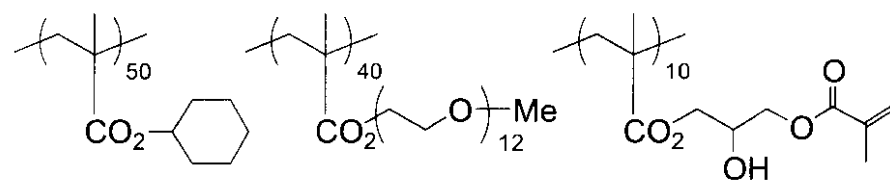


(14)



30

(15)

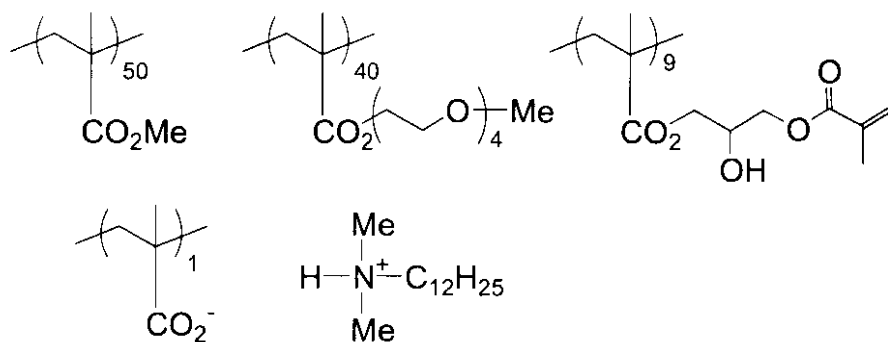


40

【 0 1 1 3 】

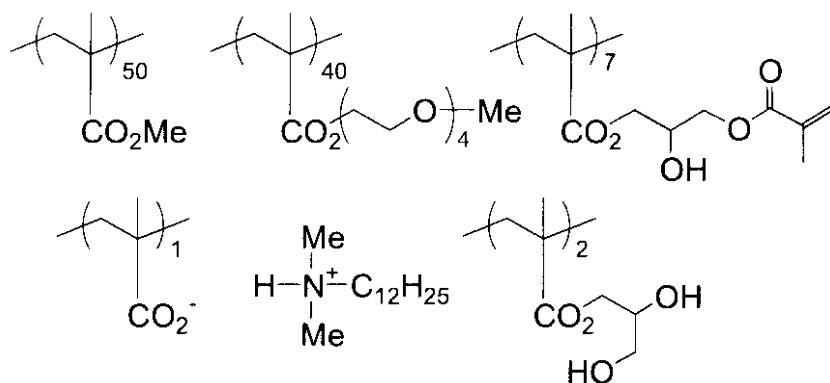
【化 2 0】

(16)



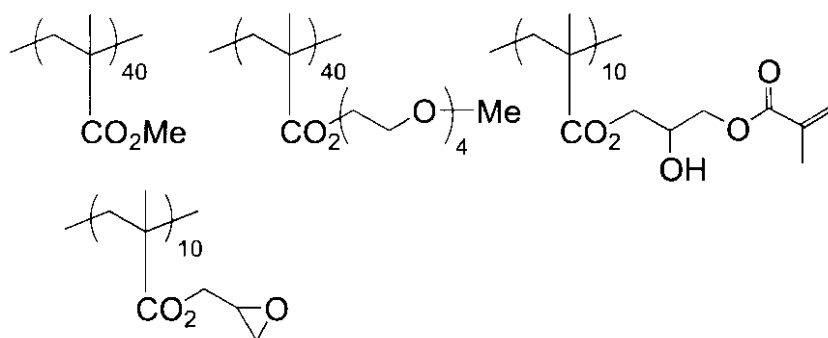
10

(17)



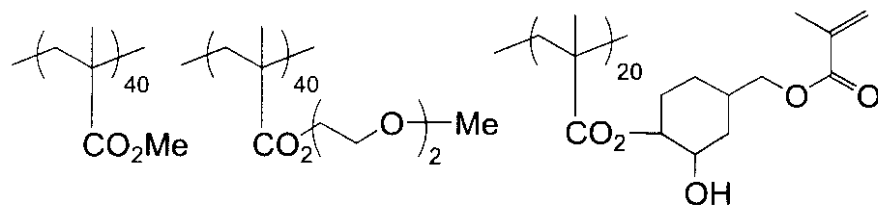
20

(18)



30

(19)

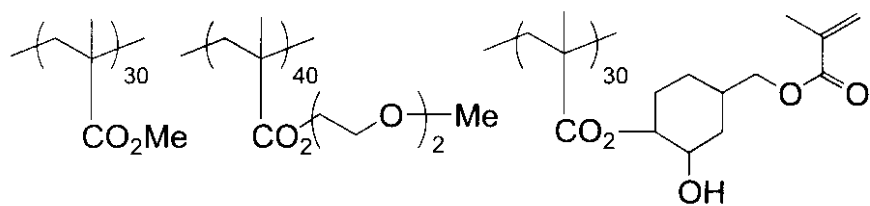


40

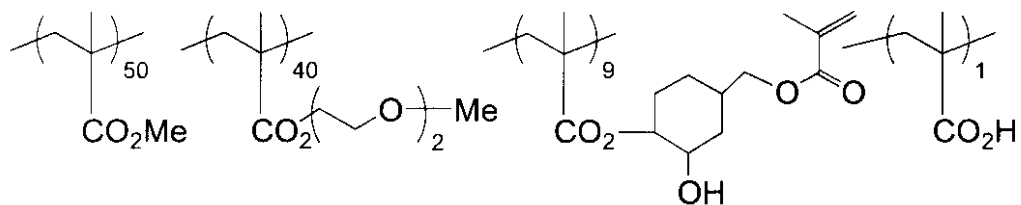
【 0 1 1 4】

【化 2 1】

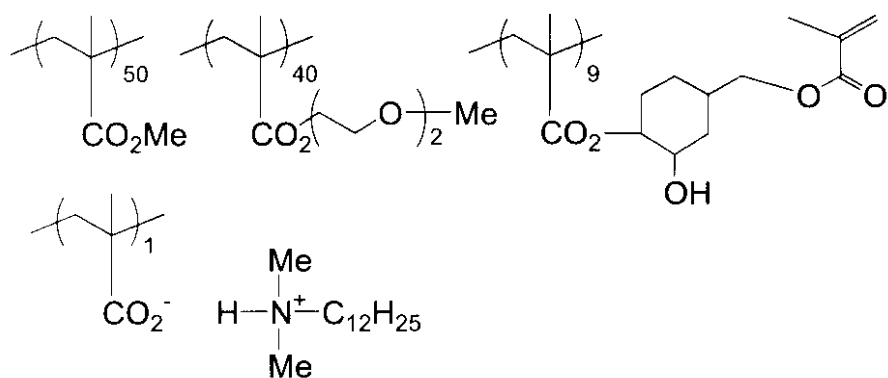
(20)



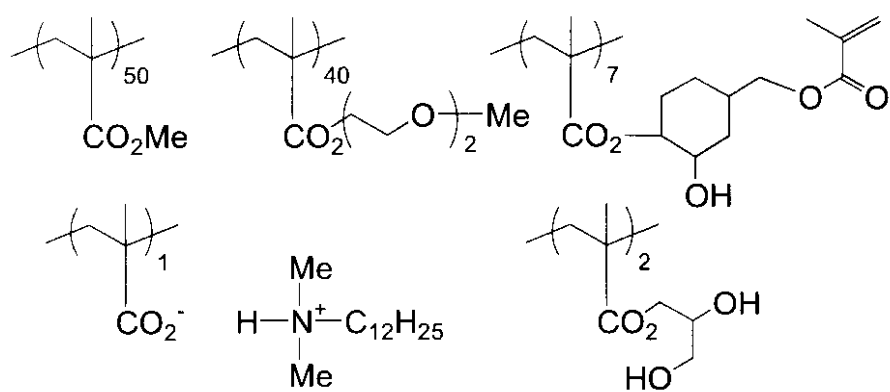
(21)



(22)



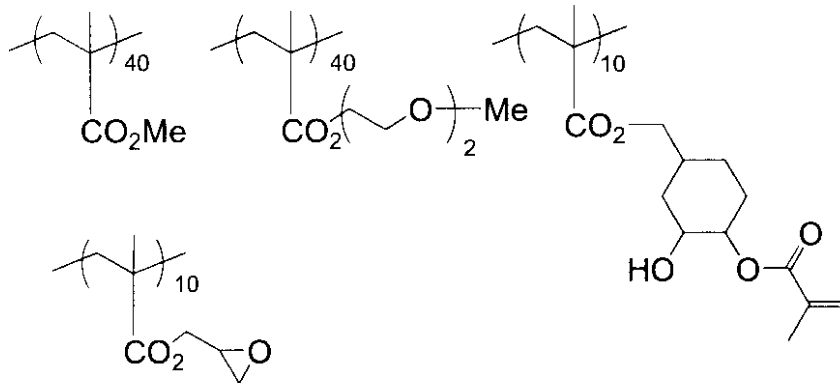
(23)



【 0 1 1 5】

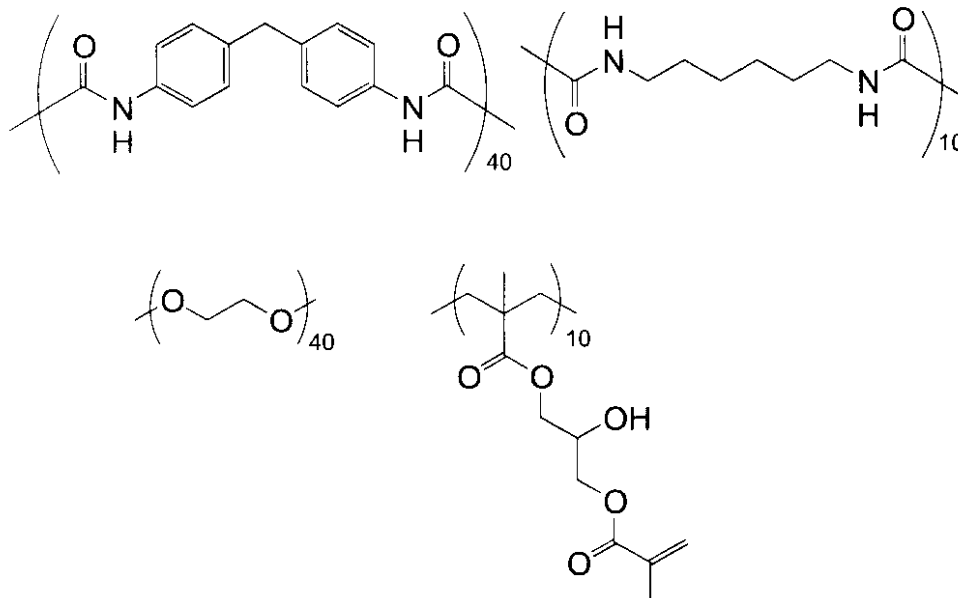
## 【化 2 2】

(24)



10

(25)



20

30

## 【0116】

## &lt; マイクロカプセルおよびマイクロゲル &gt;

本発明における画像記録層は、良好な機上現像性を得るという観点から、マイクロカプセルまたはマイクロゲルを含有する態様をとることが好ましい。すなわち、上記の画像記録層構成成分(A)～(C)および後述のその他構成成分をマイクロカプセルやマイクロゲルに内包させる態様である。マイクロカプセルおよびマイクロゲルの両方を含有させることもできる。

## 【0117】

本発明で用いられるマイクロカプセルは、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分(前述の(A)～(C)成分)の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。さらに、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

40

## 【0118】

一方、本発明においては、画像記録層が、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中および/または表面に、前述の(A)～(C)の一部を含有することができる。特に、(C)重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ま

50

しい。

【0119】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、もしくはミクログエル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

【0120】

例えば、マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素—ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド—レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン—ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材料を用いる方法、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。

10

20

【0121】

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

【0122】

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

30

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

【0123】

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

【0124】

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

40

【0125】

<その他の成分>

本発明の画像記録層には、必要に応じて、さらに他の成分を含有することができる。以下、本発明における画像記録層を構成する他の成分について説明する。

【0126】

(1) 界面活性剤

本発明における画像記録層には、塗布面状を向上させるため、界面活性剤を用いること

50

ができる。

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が、なかでもフッ素系の界面活性剤が好ましい。

#### 【0127】

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

10

#### 【0128】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

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

20

#### 【0129】

##### (2) 着色剤

本発明における画像記録層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

30

これらの着色剤を用いると、画像形成後の画像部と非画像部の区別が付きやすくなるので、添加する方が好ましい。

なお、添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

#### 【0130】

##### (3) 焼き出し剤

本発明における画像記録層には、焼き出し画像の生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。

40

このような化合物としては、例えば、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0131】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾブルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH〔保土ケ谷化学（株）製〕、オ

50

イルブルー # 6 0 3 [ オリエン特化学工業 (株) 製 ]、オイルピンク # 3 1 2 [ オリエン  
 ト化学工業 (株) 製 ]、オイルレッド 5 B [ オリエン特化学工業 (株) 製 ]、オイルスカ  
 ーレット # 3 0 8 [ オリエン特化学工業 (株) 製 ]、オイルレッド O G [ オリエン特化学  
 工業 (株) 製 ]、オイルレッド R R [ オリエン特化学工業 (株) 製 ]、オイルグリーン #  
 5 0 2 [ オリエン特化学工業 (株) 製 ]、スピロンレッド B E H スペシャル [ 保土ヶ谷化  
 学工業 (株) 製 ]、m - クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミン B、ローダ  
 ミン 6 G、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、2 - カルボキシアニリノ - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノナフトキ  
 ノン、2 - カルボキシステアリルアミノ - 4 - p - N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) ア  
 ミノ - フェニルイミノナフトキノ、1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - p - ジエチルアミ  
 ノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、1 -  $\beta$  - ナフチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニ  
 ルイミノ - 5 - ピラゾロン等の染料や p , p ' , p " - ヘキサメチルトリアミノトリフェ  
 ニルメタン ( ロイコクリスタルバイオレット )、P e r g a s c r i p t B l u e S  
 R B ( チバガイギー社製 ) 等のロイコ染料が挙げられる。

10

20

30

#### 【 0 1 3 2 】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとし  
 て挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーン  
 ラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2 - ( N - フェニル - N - メチルアミノ )  
 - 6 - ( N - p - トリル - N - エチル ) アミノ - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル  
 - 6 - ( N - エチル - p - トリルイジノ ) フルオラン、3 , 6 - ジメトキシフルオラン、3  
 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 5 - メチル - 7 - ( N , N - ジベンジルアミノ ) - フル  
 オラン、3 - ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフル  
 オラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3  
 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ( N , N  
 - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミ  
 ノ ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ( 4  
 - クロロアニリノ ) フルオラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - クロロフルオ  
 ラン、3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - ( N , N  
 - ジエチルアミノ ) - 7 , 8 - ベンゾフロオラン、3 - ( N , N - ジブチルアミノ ) - 6  
 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ( N , N - ジブチルアミノ ) - 6 - メチル - 7  
 - キシリジノフルオラン、3 - ビペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 -  
 ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 , 3 - ビス ( 1 - エチル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル ) フタリド、3 , 3 - ビス ( 1 - n - ブチル - 2 - メチルイン  
 ドール - 3 - イル ) フタリド、3 , 3 - ビス ( p - ジメチルアミノフェニル ) - 6 - ジメ  
 チルアミノフタリド、3 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル ) - 3 - ( 1 -  
 エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - ザフタリド、3 - ( 4 - ジエチルアミ  
 ノフェニル ) - 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) フタリド、などが  
 挙げられる。

40

#### 【 0 1 3 3 】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、画像記録層固形分に対して  
 0 . 0 1 ~ 1 0 質量 % の割合であることが好ましい。

#### 【 0 1 3 4 】

##### ( 4 ) 重合禁止剤

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

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノ、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、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

50

ンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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

#### 【0135】

##### (5) 高級脂肪酸誘導体等

本発明における画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。

高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 0.1 ~ 約 10 質量 % であるのが好ましい。

#### 【0136】

##### (6) 可塑剤

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

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

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約 30 質量 % 以下であるのが好ましい。

#### 【0137】

##### (7) 無機微粒子

本発明における画像記録層は、硬化皮膜強度向上および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、またはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

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

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

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、40 質量 % 以下であるのが好ましく、30 質量 % 以下であるのがより好ましい。

#### 【0138】

##### (8) 低分子親水性化合物

本発明における画像記録層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させることから、低分子親水性化合物を含有してもよい。

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

50

）イソシアヌレート等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類およびその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩、ベタイン類、等が挙げられる。

これらのなかでも、有機スルホン酸、有機スルファミン酸、有機硫酸のナトリウム塩やリチウム塩などの有機硫酸塩、ベタイン類が好ましく使用される。

【0139】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルホン酸ナトリウム、イソブチルスルホン酸ナトリウム、*sec*-ブチルスルホン酸ナトリウム、*tert*-ブチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルホン酸ナトリウム、1-エチルプロピルスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルホン酸ナトリウム、1、2-ジメチルプロピルスルホン酸ナトリウム、2-エチルブチルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘプチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルオクチルスルホン酸ナトリウム、*tert*-オクチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルノニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、2-メチルアリルスルホン酸ナトリウム、4-[2-(2-ブチルオキシ-エトキシ)-エトキシ]-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、4-[2-(2-ヘキシルオキシ-エトキシ)-エトキシ]-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、4-{2-[2-(2-エチル)ヘキシルオキシ-エトキシ]-エトキシ}-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、4-[2-(2-デシルオキシ-エトキシ)-エトキシ]-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、4-{2-[2-(2-ブチルオキシ-エトキシ)-エトキシ]-エトキシ}-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、4-{2-[2-(2-エチル)ヘキシルオキシ-エトキシ]-エトキシ}-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1,3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム、1,3,5-ベンゼントリスルホン酸トリナトリウム、*p*-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、3,4-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、2-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1,5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、2,6-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1,3,6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウム、およびこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。

【0140】

有機スルファミン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルファミン酸ナトリウム、イソブチルスルファミン酸ナトリウム、*tert*-ブチルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルファミン酸ナトリウム、1-エチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルファミン酸ナトリウム、1、2-ジメチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、2-エチルブチルスルファミン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルファミン酸ナトリウム、およびこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。

【0141】

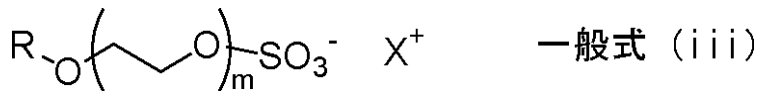
これらの化合物は疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどなく、長鎖アルキルスルホン酸塩や長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩などが良好に用いられる前述の界面活性剤とは明確に区別される。

【0142】

有機硫酸塩としては、特に、下記一般式(iii)で示される化合物が好ましく使用される。

【0143】

## 【化 2 3】



## 【0 1 4 4】

上記一般式 (iii) 中、R は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、m は 1 ~ 4 の整数を表し、X はナトリウム、カリウム、またはリチウムを表す。

## 【0 1 4 5】

R は、好ましくは、直鎖状、分岐状または環状の炭素数 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 20 以下のアリール基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよく、その場合、導入可能な置換基としては、直鎖状、分岐状または環状の炭素数 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、ハロゲン原子、炭素数 20 以下のアリール基が挙げられる。

## 【0 1 4 6】

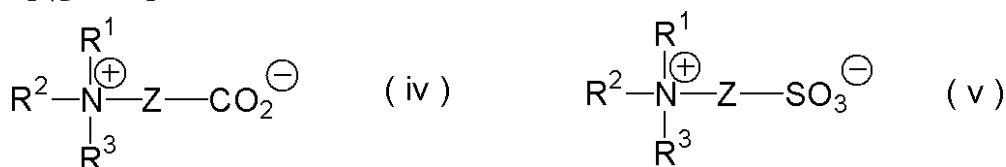
一般式 (iii) で表される化合物の好ましい例としては、オキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸リチウム、トリオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、テトラオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンオクチルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。なかでも、最も好ましい化合物としては、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸リチウムが挙げられる。

## 【0 1 4 7】

ベタイン類としては、一般式 (iv) および一般式 (v) で表される化合物が好ましく使用される。

## 【0 1 4 8】

## 【化 2 4】



## 【0 1 4 9】

$R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、ヒドロキシ基あるいはアミノ基で置換されていてもよい。Z は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を表し、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。 $R^1 \sim R^3$  および Z の少なくとも 2 つが結合して複素環を形成してもよい。なかでも、 $R^1 \sim R^3$  が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または  $R^1 \sim R^3$  および Z の 2 つが結合した 5 ~ 6 員環の複素環であることが望ましく、特に、 $R^1 \sim R^3$  がメチル基もしくはエチル基である第 4 級アンモニウム骨格、または  $R^1 \sim R^3$  および Z の 2 つが結合して環を形成したピロリジン骨格、ピペリジン骨格、ピリジン骨格、イミダゾリン骨格を有すものが望ましい。

## 【0 1 5 0】

これらの化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部 (画像部) へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

## 【0 1 5 1】

10

20

30

40

50

これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上10質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以上8質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0152】

##### (9) 感脂化剤

後述の保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合は、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を用いることができる。また、感脂化剤としては種類の異なるものを併用してもよい。

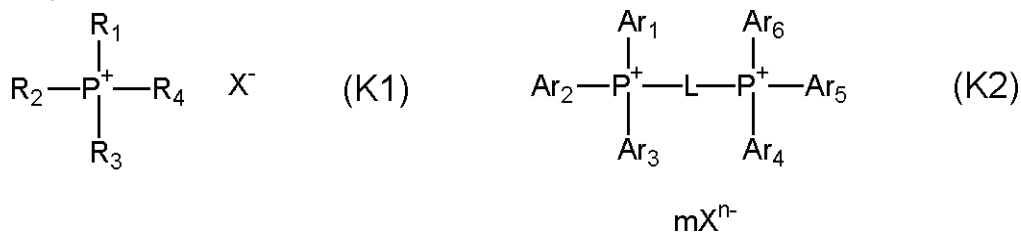
これらの化合物は無機質の層状化合物の表面被覆剤(感脂化剤)として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

#### 【0153】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報に記載の下記一般式(K1)または特開2007-50660号公報に記載の下記一般式(K2)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0154】

##### 【化25】



20

#### 【0155】

一般式(K1)において、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、複素環基または水素原子を表す。 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $X^-$ はカウンターアニオンを示す。

30

#### 【0156】

一般式(K2)において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ は、各々独立してアリール基または複素環基を表し、 $L$ は2価の連結基を表し、 $X^{n-}$ は $n$ 価のカウンターアニオンを表し、 $n$ は1~3の整数を表し、 $m$ は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基などが好適なものとして挙げられる。複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、ピリミジニル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。 $L$ は2価の連結基を表す。連結基中の炭素数は6~15が好ましく、より好ましくは、炭素数6~12の連結基である。 $X^{n-}$ の好ましいものとしては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ などのハロゲン化物アニオン、トルエンスルホナート、ナフタレン-1,7-ジスルホナート、ナフタレン-1,3,6-トリスルホナート、5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼン-4-スルホナートなどのスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、硫酸エステルアニオン、硫酸アニオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、過塩素酸アニオンなどが挙げられる。なかでも、スルホン酸アニオンが特に好ましい。

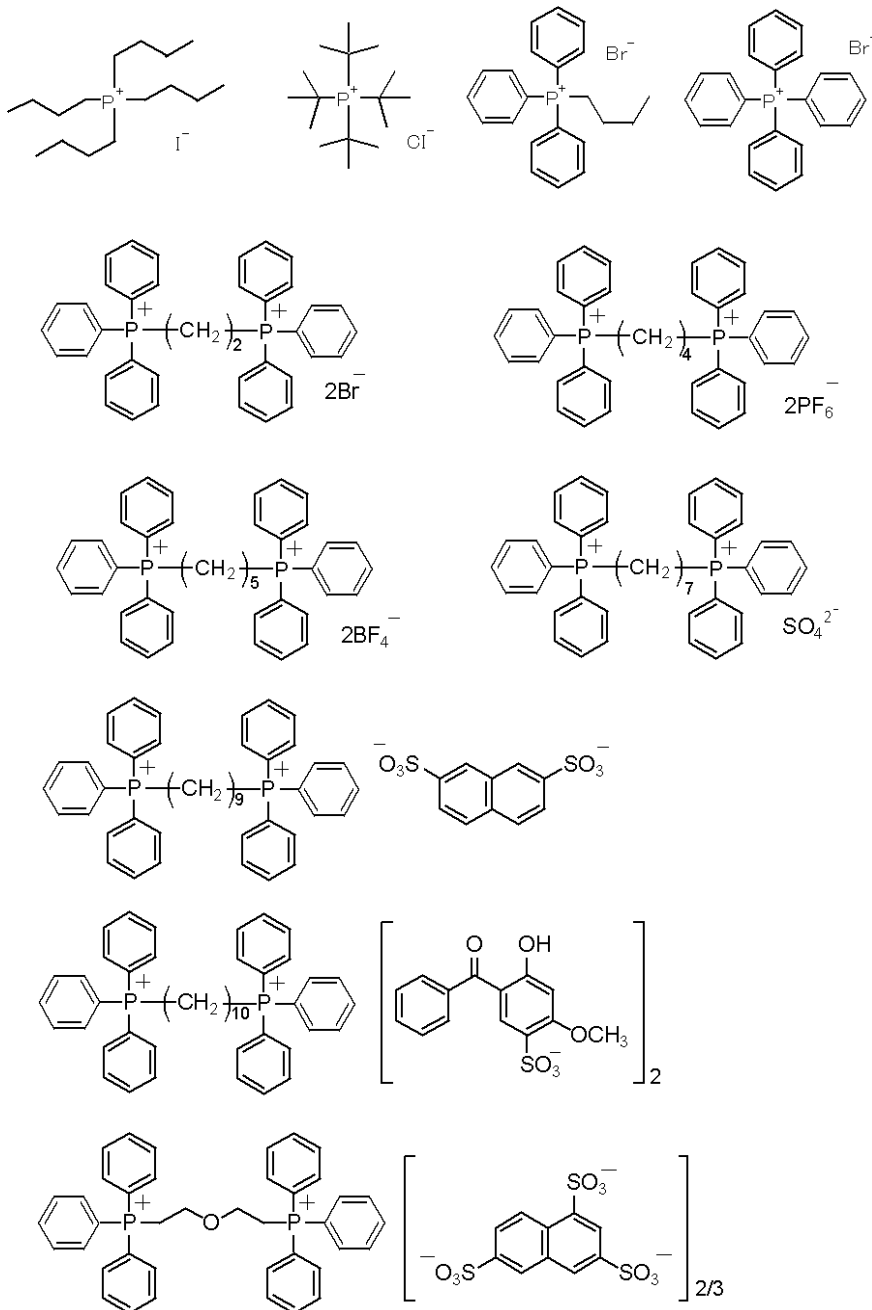
40

#### 【0157】

上記一般式(K1)または(K2)で表されるホスホニウム化合物の具体例を以下に示す。

#### 【0158】

## 【化 2 6】



10

20

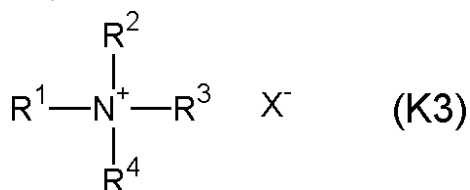
30

## 【 0 1 5 9】

本発明に好適の用いられる感脂化剤として、上記ホスホニウム化合物の他に、次の含窒素低分子化合物が挙げられる。好ましい含窒素低分子化合物としては下記一般式（K3）の構造を有す化合物が挙げられる。

## 【 0 1 6 0】

## 【化 2 7】



## 【 0 1 6 1】

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に置換または無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、複素環基または水素原子を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $\text{X}^-$

40

50

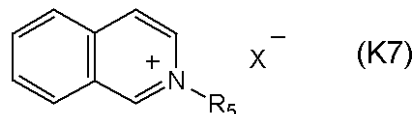
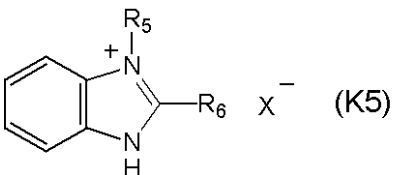
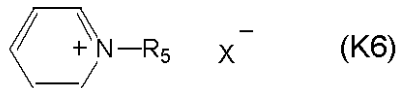
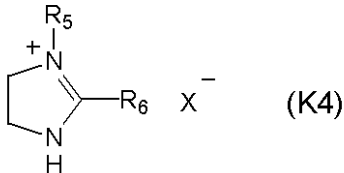
はアニオンであり、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基ならびに複素環基から選ばれる置換基を有する有機スルホン酸アニオンを示す。

【0162】

すなわち本発明に用いられる含窒素低分子化合物としては、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも1つが水素原子であるアミン塩類、および $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がいずれも水素原子でない第4級アンモニウム塩類が挙げられる。また下記一般式(K4)で示されるイミダゾリニウム塩類、下記一般式(K5)で示されるベンゾイミダゾリニウム塩類、下記一般式(K6)で示されるピリジニウム塩類、下記一般式(K7)で示されるキノリニウム塩類の構造でもよい。

【0163】

【化28】



【0164】

上記式中、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ は、置換または無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、複素環基または水素原子を表す。 $\text{X}^-$ はアニオンであり、前記一般式(K3)の $\text{X}^-$ と同義である。

【0165】

これら含窒素低分子化合物のなかでも、第4級アンモニウム塩類およびピリジニウム塩類が好ましく用いられる。以下に、それらの具体例を示す。

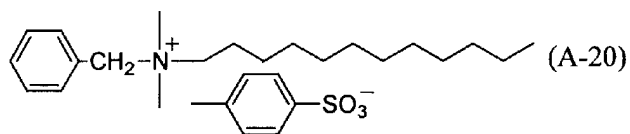
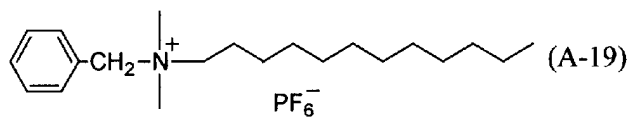
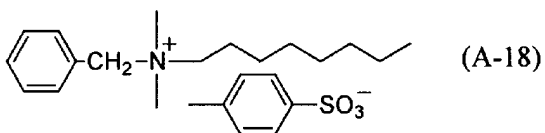
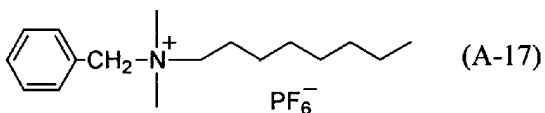
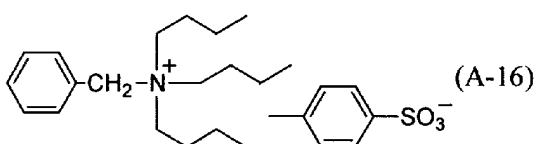
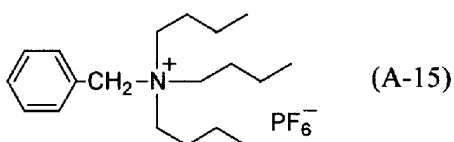
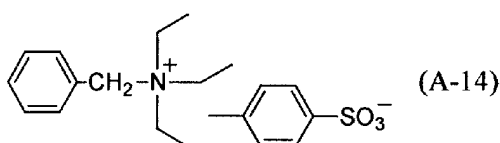
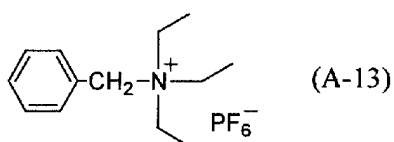
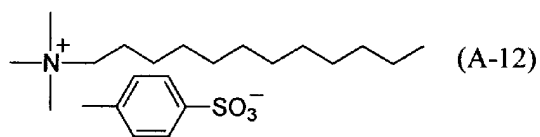
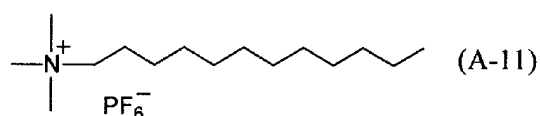
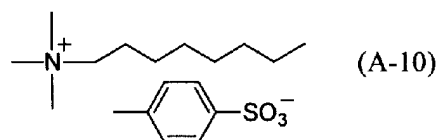
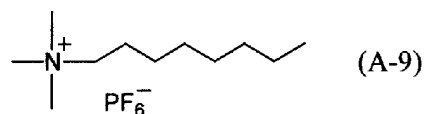
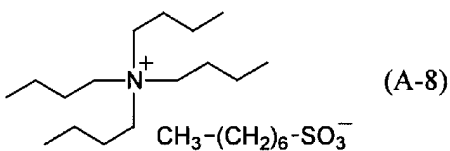
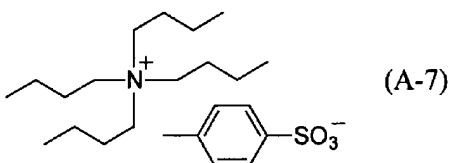
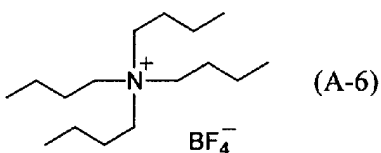
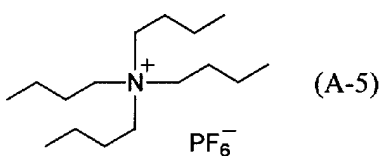
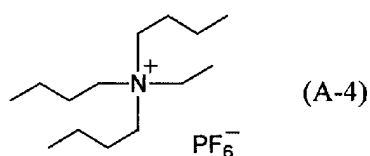
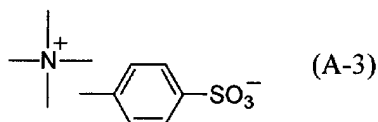
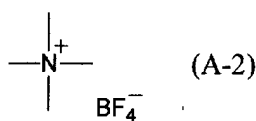
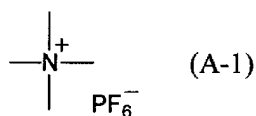
【0166】

10

20

30

【化 2 9】



10

20

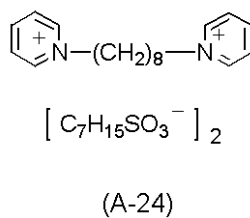
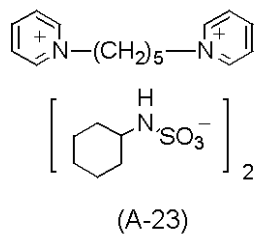
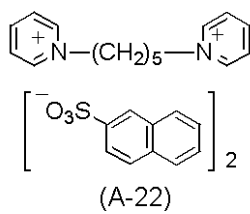
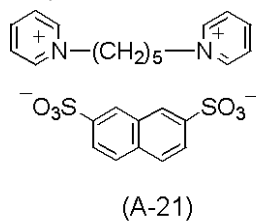
30

40

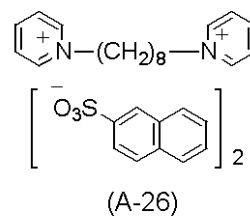
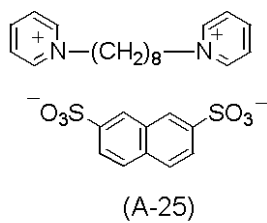
【 0 1 6 7 】

50

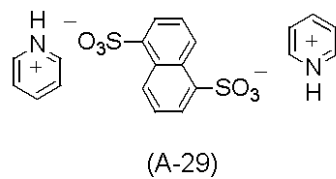
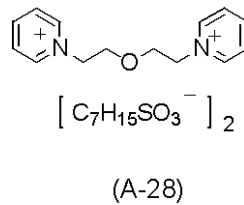
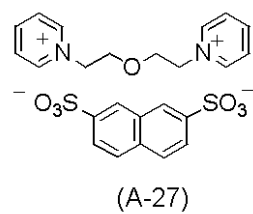
【化 3 0】



10



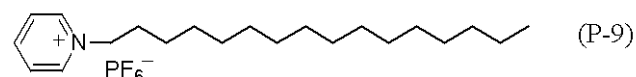
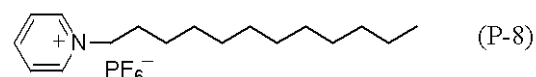
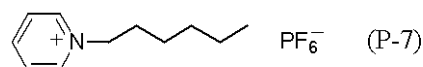
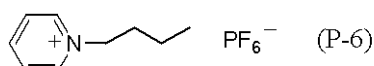
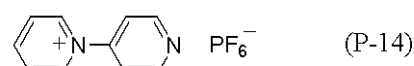
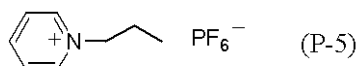
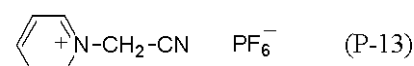
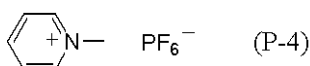
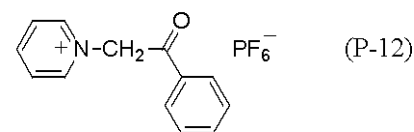
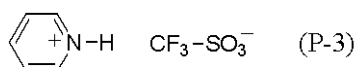
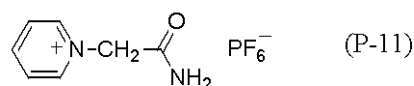
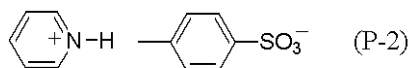
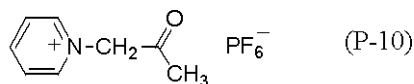
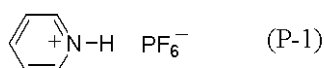
20



30

【 0 1 6 8 】

## 【化 3 1】



## 【0169】

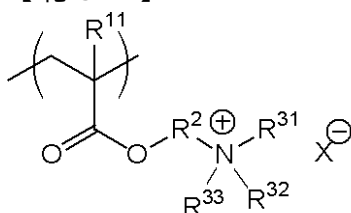
画像記録層への上記ホスホニウム化合物または含窒素低分子化合物の添加量は、画像記録層固形分の0.01～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がさらに好ましく、0.1～5質量%が最も好ましい。これらの範囲内で印刷途中の良好なインキ着肉性が得られる。

## 【0170】

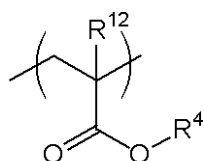
本発明に用いられる感脂化剤としては、さらに下記のアンモニウム基含有ポリマーも好適なものとして挙げられる。アンモニウム基含有ポリマーは、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、繰り返し単位として下記一般式(K8)および一般式(K9)の構造を含むポリマーであることが好ましい。

## 【0171】

## 【化 3 2】



一般式(K8)



一般式(K9)

## 【0172】

(式中、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 $\text{R}^2$ は置換基を有してもよいアルキレン基、および置換基を有してもよいアルキレンオキシ基などの

10

20

30

40

50

二価の連結基を表し、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を表す。 $X^-$ は、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、置換基を有してもよいベンゼンスルホン酸アニオン、メチル硫酸アニオン、エチル硫酸アニオン、プロピル硫酸アニオン、分岐してもよいブチル硫酸アニオン、分岐してもよいアミル硫酸アニオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $B(C_6F_5)_4^-$ などの有機または無機のアニオンを表す。 $R^4$ は炭素数1～21のアルキル基、アラルキル基、アリール基、 $-(C_2H_4O)_n-R^5$ 、または $-(C_3H_6O)_n-R^5$ を表し、 $R^5$ は水素原子、メチル基またはエチル基を表す。 $n$ は1または2を表す。)

#### 【0173】

上記アンモニウム塩含有ポリマーは、一般式(K8)および一般式(K9)で表される構造単位を、それぞれ少なくとも1種含有するが、どちらかが2種以上であってもよいし、両方が2種以上であってもよい。両構造単位の比率は限定されないが、特に好ましくは、モル比として5：95～80：20である。また、このポリマーは、本発明の効果を確保できる範囲内で、他の共重合成分を含有してもよい。

10

#### 【0174】

上記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度(単位： $cSt/g/ml$ )の値で、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。

#### 【0175】

<還元比粘度の測定方法>

20

30質量%ポリマー溶液3.33g(固形分として1g)を、20mlのメスフラスコに秤量し、N-メチルピロリドンでメスアップする。この溶液をウペローデ還元粘度管(粘度計定数=0.010cSt/s)に入れ、30にて流れおちる時間を測定し、計算(「動粘度」=「粘度計定数」×「液体が細管を通る時間(秒)」)を用いて定法により算出する。

#### 【0176】

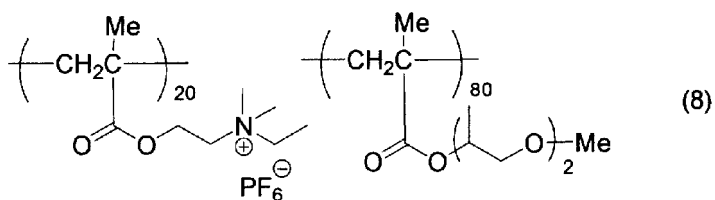
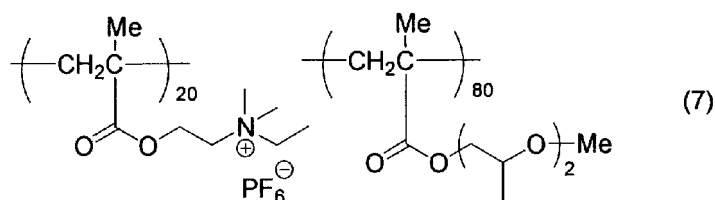
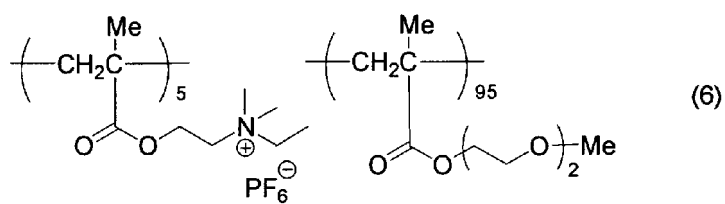
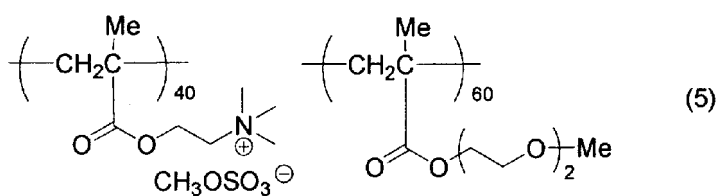
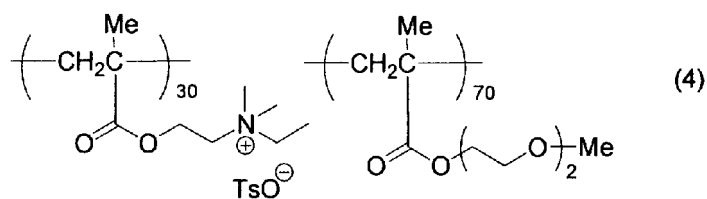
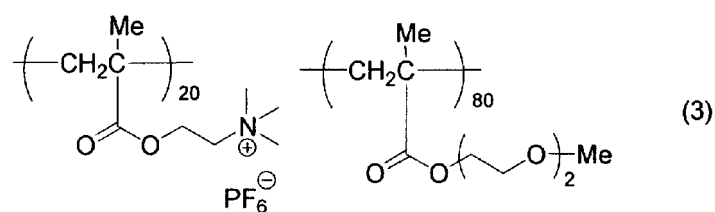
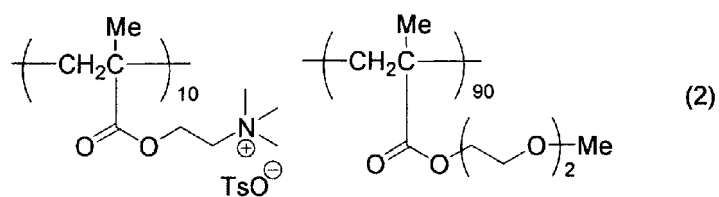
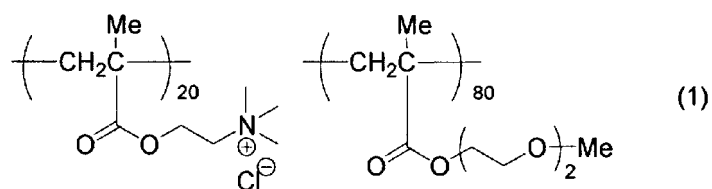
アンモニウム塩含有ポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.0005質量%～30.0質量%が好ましく、0.001質量%～20.0質量%がより好ましく、0.002質量%～15.0質量%が最も好ましい。この範囲で、良好な着肉性が得られる。アンモニウム塩含有ポリマーは、さらに保護層に含有させてもよい。

30

以下に、アンモニウム塩含有ポリマーの具体例を示す。

#### 【0177】

【化 3 3】



10

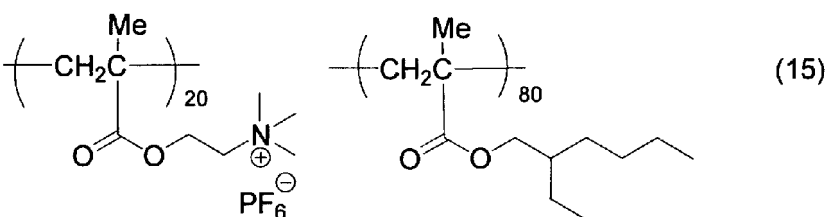
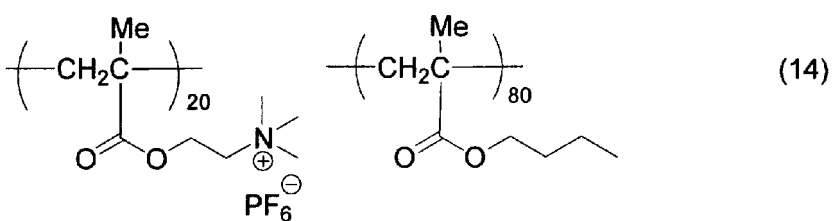
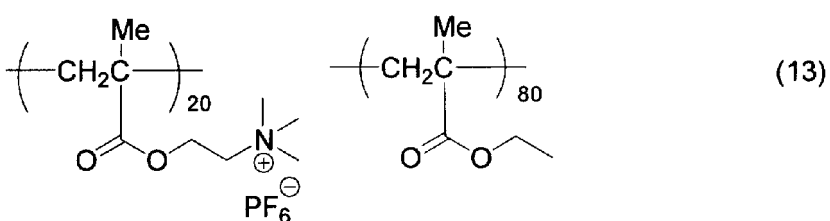
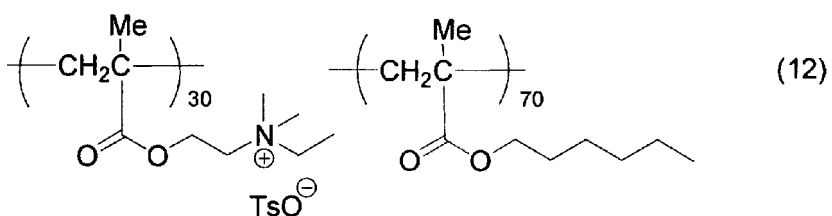
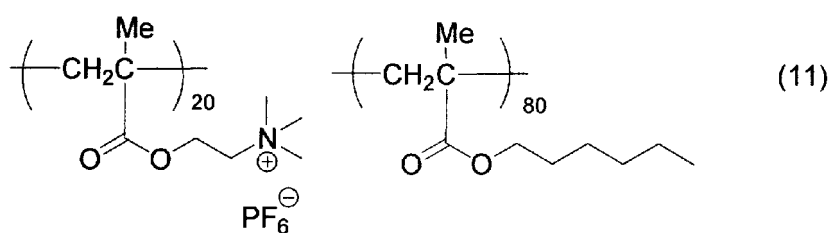
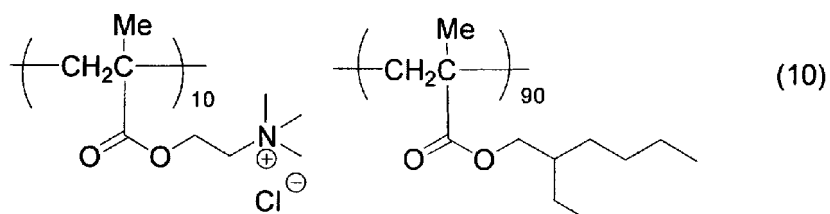
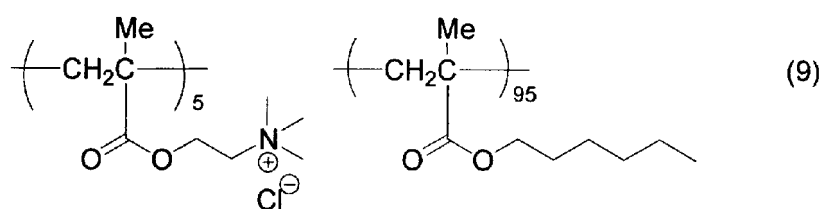
20

30

40

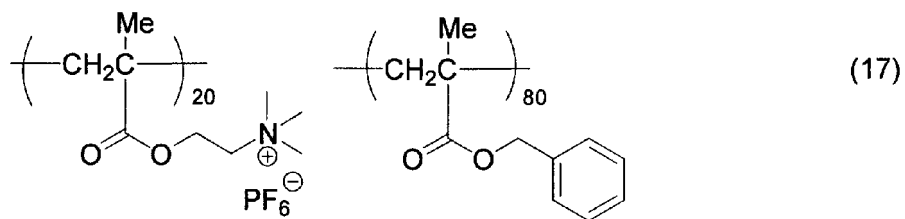
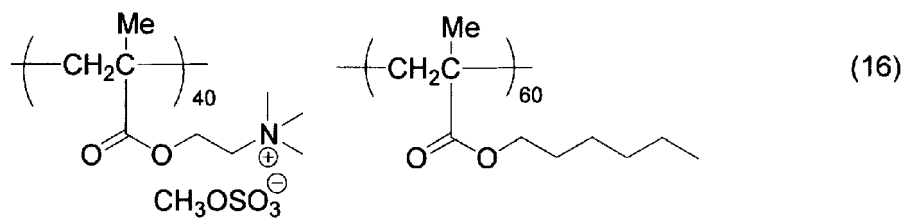
【 0 1 7 8 】

【化 3 4】

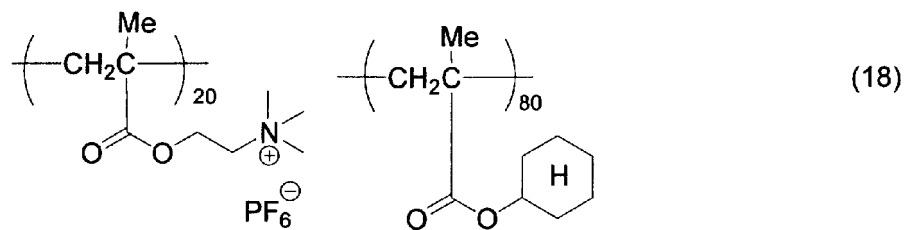


【 0 1 7 9 】

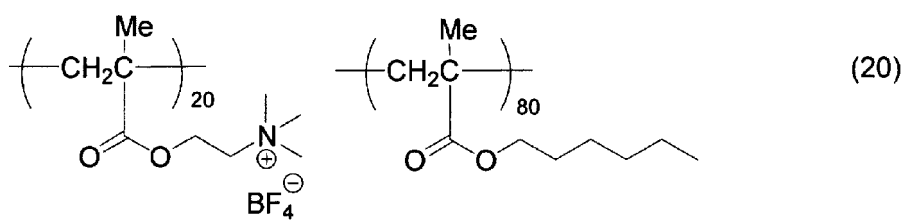
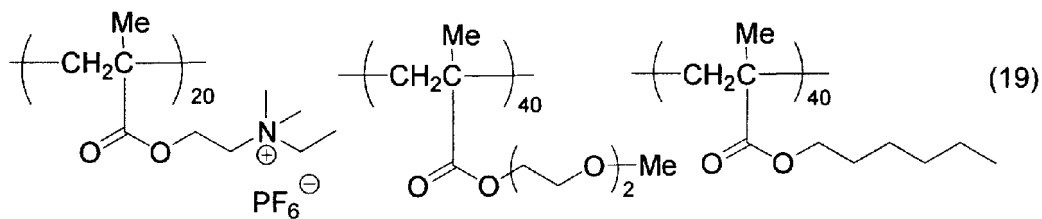
【化 3 5】



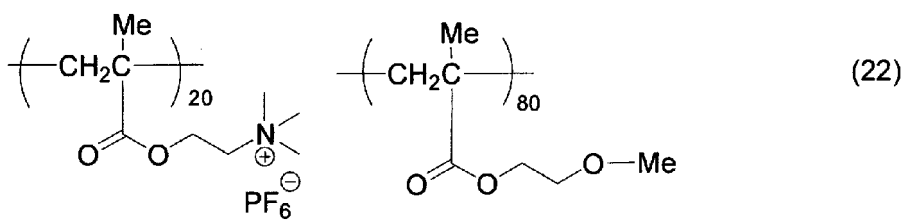
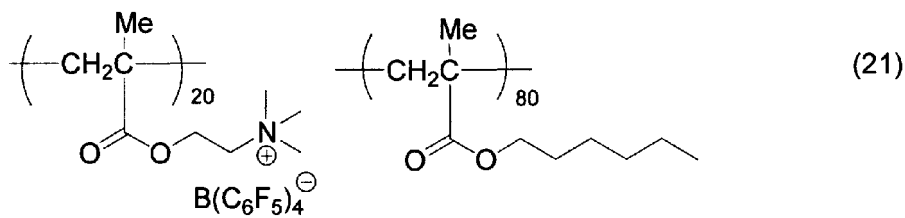
10



20



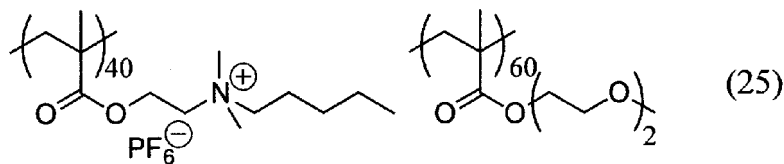
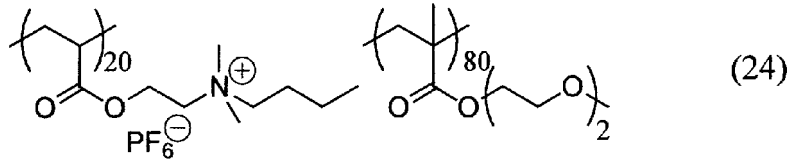
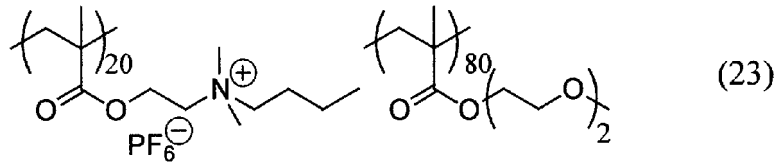
30



40

【 0 1 8 0 】

## 【化 3 6】



## 【 0 1 8 1 】

## &lt; 画像記録層の形成 &gt;

本発明における画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することで形成される。

ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、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-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

## 【 0 1 8 2 】

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

## 【 0 1 8 3 】

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

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

## 【 0 1 8 4 】

## ( 下塗り層 )

平版印刷版原版においては、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）が設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、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。以下に、本発明の下塗り層に用いられる成分などについて説明する。

【0185】

下塗り層用化合物としては、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。

最も好ましい下塗り層用化合物としては、吸着性基、親水性基、および架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、および架橋性基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。

10

【0186】

下塗り層用の高分子樹脂は、親水性支持体表面への吸着性基を有することが好ましい。親水性支持体表面への吸着性の有無は、例えば、以下のような方法で判断できる。

試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作製し、その塗布液を乾燥後の塗布量が  $30 \text{ mg} / \text{m}^2$  となるように支持体上に塗布・乾燥させる。次に、試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量は、例えば、蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定などで実施できる。支持体吸着性がある化合物は、上記のような洗浄処理を行っても  $1 \text{ mg} / \text{m}^2$  以上残存する化合物である。

20

【0187】

親水性支持体表面への吸着性基は、親水性支持体表面に存在する物質（例えば、金属、金属酸化物）、あるいは官能基（例えば、ヒドロキシ基）と、化学結合（例えば、イオン結合、水素結合、配位結合、分子間力による結合）を引き起こすことができる官能基である。吸着性基は、酸基またはカチオン性基が好ましい。

酸基は、酸解離定数（ $\text{pK}_a$ ）が7以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  が挙げられる。なかでも、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、および  $\text{PO}_3\text{H}_2$  が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。

30

カチオン性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキシニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、スタンニウム基、ヨードニウム基が挙げられる。なかでも、アンモニウム基、ホスホニウム基、およびスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基、およびホスホニウム基がさらに好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

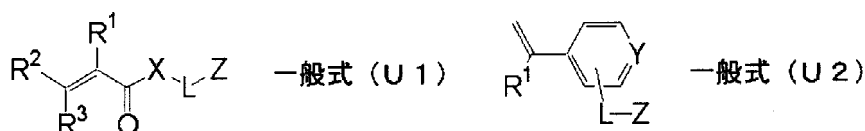
【0188】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に用いられる、吸着性基を有するモノマーの特に好ましい例としては、下記一般式（U1）または一般式（U2）で表される化合物が挙げられる。

40

【0189】

【化37】



【0190】

上記一般式（U1）および（U2）中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水

50

素原子、ハロゲン原子、または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。

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

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

#### 【0191】

一般式 (U1) および (U2) において、L は、単結合、または 2 価の連結基である。

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

10

#### 【0192】

前記 2 価の脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。2 価の脂肪族基の炭素原子数は、1 乃至 20 が好ましく、1 乃至 15 がさらに好ましく、1 乃至 10 が最も好ましい。また、2 価の脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。さらに、2 価の脂肪族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

20

前記 2 価の芳香族基の炭素原子数は、6 乃至 20 が好ましく、6 乃至 15 がさらに好ましく、6 乃至 10 が最も好ましい。また、2 価の芳香族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

前記 2 価の複素環基は、複素環として 5 員環または 6 員環を有することが好ましい。また、複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。2 価の複素環基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基 (=O)、チオキソ基 (=S)、イミノ基 (=NH)、置換イミノ基 (=N-R)、R は脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

30

#### 【0193】

本発明において、L は、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることがさらに好ましい。言い換えると、L は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$  (n は 2 以上の整数) を含むことが好ましい。

一般式 (U1) において、X は、酸素原子 (-O-)、またはイミノ (-NH-) である。X は、酸素原子であることがさらに好ましい。

一般式 (U2) において、Y は炭素原子または窒素原子である。Y = 窒素原子で Y 上に L が連結し四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が吸着性を示すことから Z は必須ではなく、Z が水素原子でもよい。

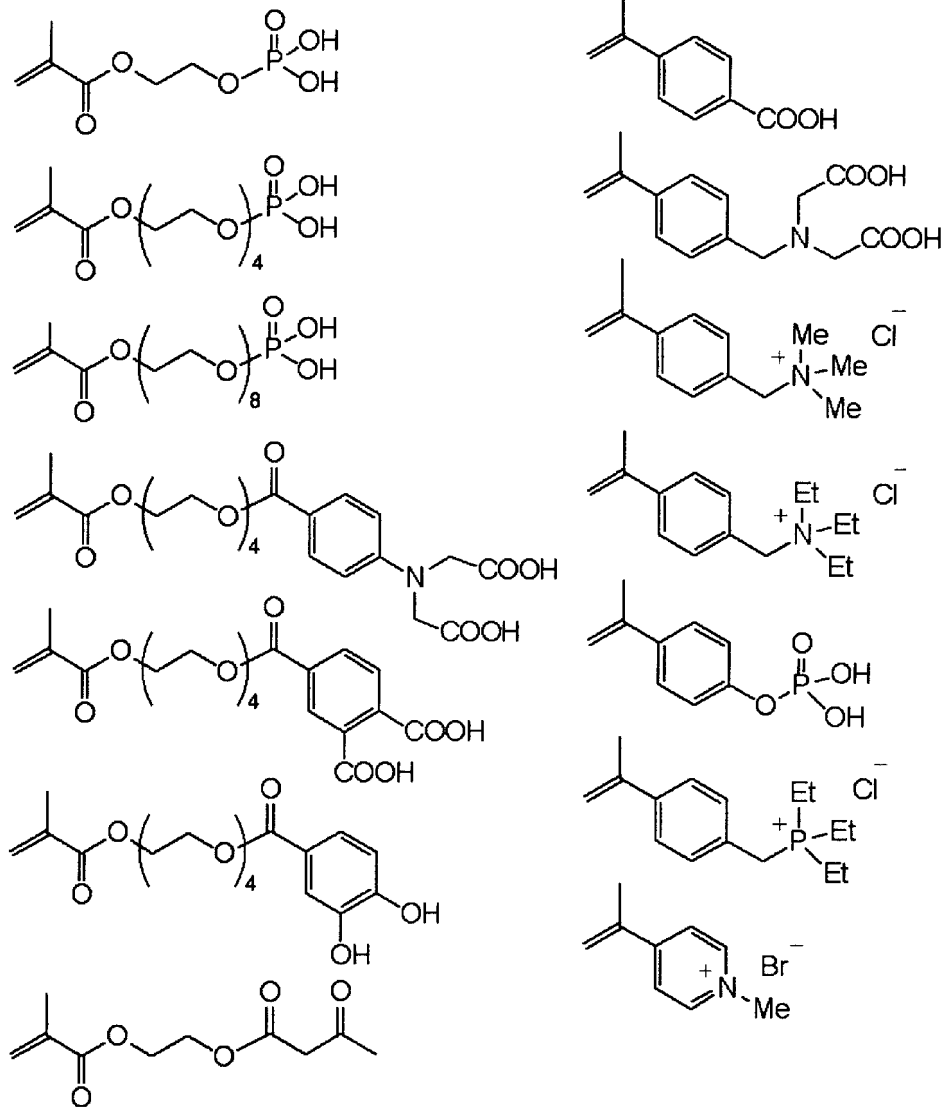
40

#### 【0194】

以下に、一般式 (U1) または一般式 (U2) で表される代表的な化合物の例を示す。

#### 【0195】

## 【化 3 8】



10

20

30

## 【0196】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂は親水性基を有することが好ましく、この親水性基としては、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、スルホ基、リン酸基等が好適に挙げられる。なかでも、高親水性を示すスルホ基が好ましい。

## 【0197】

スルホ基を有するモノマーの具体例としては、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(3-アクリロイルオキシプロピル)ブチルスルホン酸のナトリウム塩、アミン塩が挙げられる。なかでも、親水性能および合成の取り扱いから、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩が好ましい。

40

これらは下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に好適に用いられる。

## 【0198】

本発明における下塗り層用の高分子樹脂は架橋性基を有することが好ましい。架橋性基によって画像部との密着の向上が得られる。下塗り層用の高分子樹脂に架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の側鎖中に導入したり、高分

50

子樹脂の極性置換基と対荷電を有する置換基とエチレン性不飽和結合を有する化合物で塩構造を形成させたりして導入することができる。

【0199】

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

【0200】

エチレン性不飽和結合を有する残基（上記 $\text{R}$ ）の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、および $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}$ （式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ または $\text{R}^3$ 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。 $\text{X}$ は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ （特公平7-21633号公報に記載されている。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、および $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （式中、 $\text{X}$ はジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}$ （式中、 $\text{Y}$ はシクロヘキセン残基を表す。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

下塗り層用の高分子樹脂の架橋性基を有するモノマーとしては、上記架橋性基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドが好適である。

【0201】

下塗り層用高分子樹脂中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、高分子樹脂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、良好な感度と汚れ性の両立、および良好な保存安定性が得られる。

【0202】

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が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、数平均モル質量が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（質量平均モル質量/数平均モル質量）は、1.1～10であるのが好ましい。

下塗り層用の高分子樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0203】

下塗り用の高分子樹脂は単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0204】

本発明の下塗り層は、経時によって生ずる汚れを防止するため、第2級または第3級アミンや重合禁止剤を含有することができる。第2級または第3級アミンとしては、イミダゾール、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、トリス（2-ヒドロキシー-1-メチル）アミン、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）、1,5,7-トリアザビスクロ[4,4,0]デカ-5-エン、1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,10-フェナントロリン、1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ピフェニル、ジフェニルアミン、1,3-ジフェニルグアニジン、4-フェニルピリジン、N,N'-エチレンビス（2,2,5,5-テトラメチルピロリジン）などが挙げられる。

【0205】

10

20

30

40

50

重合禁止剤としては、公知の熱重合禁止剤が挙げられる。なかでも好ましい重合禁止剤は、フェノール系ヒドロキシ基含有化合物、キノン化合物類、N-オキシド化合物類、ピペリジン-1-オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン-1-オキシルフリーラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、カチオン染料類、スルフィド基含有化合物、ニトロ基含有化合物、および $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 等の遷移金属化合物からなる群より選択される化合物である。上記の化合物のなかでも特にキノン化合物類が好適である。キノン化合物類の具体例としては、1,4-ベンゾキノ、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ、クロラニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ、ナフトキノ、2-フルオロ-1,4-ナフトキノ、2-ヒドロキシエチル-1,4-ナフトキノ、アントラキノ、1,2,4-トリヒドロキシアントラキノ、2,6-ジヒドロキシアントラキノ、などが挙げられる。

10

#### 【0206】

下塗り層へのこれらの化合物の添加量は、下塗り層構成成分の10~90質量%が好ましく、20~80質量%がさらに好ましく、30~70質量%が最も好ましい。

#### 【0207】

また、前記汚れ防止に効果のある化合物として、アミノ基または重合禁止能を有する官能基と、アルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物を用いることもできる。アルミニウム支持体表面と相互作用する基としては、トリアルコキシシリル基、オニウム基、またはフェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ および $\text{COCH}_2\text{CO}-$ から選ばれる酸基もしくはその金属塩などが挙げられる。

20

#### 【0208】

アミノ基とアルミニウム支持体表面との相互作用基を有する化合物の例としては、1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタンと酸との塩、4-アザ-1-アゾニアピシクロ[2,2,2]オクタン構造を少なくとも1つ有する化合物（例えば、1-メチル-4-アザ-1-アゾニアピシクロ[2,2,2]オクタン=p-トルエンスルホナート）、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、などが挙げられる。重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基を有する化合物としては、2-トリメトキシシリルプロピルチオ-1,4-ベンゾキノ、2,5-ビス(トリメトキシシリルプロピルチオ)-1,4-ベンゾキノ、2-カルボキシアントラキノ、2-トリメチルアンモニオアントラキノ=クロリドなどが挙げられる。

30

#### 【0209】

下塗り層用塗布液は、上記下塗り用の高分子樹脂および必要な添加物を有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンなど）および/または水に溶解して得られる。下塗り層用塗布液には、赤外線吸収剤を含有させることもできる。

下塗り層用塗布液を支持体に塗布する方法としては、公知の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ることができる。

40

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

#### 【0210】

（支持体）

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。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

50

フタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。なかでも、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。

#### 【0211】

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

10

#### 【0212】

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い。

#### 【0213】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、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。

20

#### 【0214】

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

機械的粗面化处理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、アルミニウムの圧延段階において凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も用いることができる。

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

30

#### 【0215】

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

#### 【0216】

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

40

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5~4.0g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

#### 【0217】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などを一層改良

50

するため、必要に応じて、特開 2 0 0 1 - 2 5 3 1 8 1 号公報や特開 2 0 0 1 - 3 2 2 3 6 5 号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろん、これら拡大処理、封孔処理はこれらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。例えば、封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

#### 【 0 2 1 8 】

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

10

#### 【 0 2 1 9 】

< 1 > 無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。なかでも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

20

#### 【 0 2 2 0 】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0 . 0 1 質量%以上であるのが好ましく、0 . 0 5 質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1 質量%以下であるのが好ましく、0 . 5 質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【 0 2 2 1 】

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、さらに、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性および耐汚れ性を向上させることができる。

30

#### 【 0 2 2 2 】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。なかでも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

40

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

#### 【 0 2 2 3 】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性および耐汚れ性の向上の点で、0 . 0

50

1 質量%以上であるのが好ましく、0.1 質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20 質量%以下であるのが好ましく、5 質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0224】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200 ~ 10/1 であるのが好ましく、1/30 ~ 2/1 であるのがより好ましい。

また、水溶液の温度は、20 以上であるのが好ましく、40 以上であるのがより好ましく、また、100 以下であるのが好ましく、80 以下であるのがより好ましい。

また、水溶液は、pH 1 以上であるのが好ましく、pH 2 以上であるのがより好ましく、また、pH 11 以下であるのが好ましく、pH 5 以下であるのがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なかでも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0225】

##### <2> 水蒸気による封孔処理

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧または常圧の水蒸気を連続的にまたは非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、80 以上であるのが好ましく、95 以上であるのがより好ましく、また、105 以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧 - 50 mm A q) から (大気圧 + 300 mm A q) までの範囲 ( $1.008 \times 10^5 \sim 1.043 \times 10^5$  Pa) であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0226】

##### <3> 熱水による封孔処理

熱水による封孔処理としては、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩（例えば、リン酸塩）または有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、80 以上であるのが好ましく、95 以上であるのがより好ましく、また、100 以下であるのが好ましい。

また、熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0227】

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

#### 【0228】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪

10

20

30

40

50

素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開 2002-79772 号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解および縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。なかでも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0229】

10

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

【0230】

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

【0231】

(保護層)

20

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層(オーバーコート層)を備えることが好ましい。

保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層での傷の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止などの機能も有する。

以下、保護層を構成する成分等について説明する。

【0232】

通常、平版印刷版の露光処理は大気中で実施する。露光処理によって生じる画像記録層中での画像形成反応は、大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物によって阻害され得る。保護層は、この酸素、塩基性物質等の低分子化合物が画像記録層へ混入することを防止し、結果として大気中での画像形成阻害反応を抑制する。従って、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を低くすることであり、さらに、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものである。このような特性を有する保護層については、例えば、米国特許第 3,458,311 号明細書および特公昭 55-49729 号公報に記載されている。

30

【0233】

保護層に用いられる材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等の水溶性ポリマーや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、セロハン等のポリマー等が挙げられる。

40

これらは、必要に応じて 2 種以上を併用して用いることもできる。

【0234】

上記材料中で比較的有用な素材としては、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、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム等が好適であり、なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、かつ、印刷時における湿し水により容易に

50

除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールが好ましい。そのなかでも、ポリビニルアルコール（PVA）は、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。

#### 【0235】

保護層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するかぎり、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。例えば、カルボキシ基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、さらにはアルコキシ変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等も好ましく用いられる。

#### 【0236】

これら変性ポリビニルアルコールは71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲の化合物が好適に挙げられる。具体的には、(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等が挙げられる。

また、変性ポリビニルアルコールとしては、いずれも(株)クラレ製の、アニオン変性部位を有すKL-318、KL-118、KM-618、KM-118、SK-5102、カチオン変性部位を有すC-318、C-118、CM-318、末端チオール変性部位を有すM-205、M-115、末端スルフィド変性部位を有すMP-103、MP-203、MP-102、MP-202、高級脂肪酸とのエステル変性部位を末端に有すHL-12E、HL-1203、その他反応性シラン変性部位を有すR-1130、R-2105、R-2130等が挙げられる。

#### 【0237】

また、保護層には無機質の層状化合物、すなわち、無機化合物であって層状構造を有し、かつ、平板状の形状を有する化合物を含有することが好ましい。このような無機質の層状化合物を併用することにより、酸素遮断性はさらに高まり、また、保護層の膜強度が一層向上して耐キズ性が向上する他、保護層にマット性を付与することができる。

無機質の層状化合物としては、例えば、下記一般式 $A(B, C)_2 \cdot 5D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、AはLi, K, Na, Ca, Mg, 有機カチオンの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

#### 【0238】

雲母化合物のうち、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_2.5Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリクマイカ $NaMg_2.5(Si_4O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スメクタイトも有用である。

## 【0239】

上記雲母化合物のなかでも、合成の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、雲母、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物類等は、10～15程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、アミン塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩等の有機カチオンの陽イオンを吸着している。これらの層状化合物は水により膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明に有用であり、特に、入手容易性、品質の均一性の観点から、膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

10

## 【0240】

層状化合物の形状は平板状であり、拡散制御の観点からは、その厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

## 【0241】

層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～10 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは1～5 $\mu\text{m}$ である。粒子径が0.3 $\mu\text{m}$ よりも小さいと酸素や水分の透過の抑制が不十分であり、効果を十分に発揮できない。また20 $\mu\text{m}$ よりも大きいと塗布液中での分散安定性が不十分であり、安定的な塗布を行うことができない問題が生じる。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、0.05 $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、0.01 $\mu\text{m}$ 以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50nm、面サイズが1～20 $\mu\text{m}$ 程度である。

20

## 【0242】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

30

## 【0243】

次に、層状化合物を保護層に用いる場合の一般的な分散方法の例について述べる。

まず、水100質量部に先に層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物の5～10質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。

40

この分散物を用いて保護層用塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、上記ポリビニルアルコールなどのポリマー溶液と配合して調製するのが好ましい。

## 【0244】

保護層中の無機質層状化合物の含有量は、保護層に使用される上記ポリマーの量に対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これら無機質の層状化合物の合計量が上記の質量比に適合することが好ましい。

50

## 【0245】

保護層の他の添加物として、例えば、グリセリン、ジブロピレングリコール、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、ソルビトール等を前記水溶性または水不溶性ポリマーに対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができる。また、皮膜の物性改良のため水溶性の(メタ)アクリル系ポリマー、水溶性可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。

## 【0246】

さらに、本発明における保護層は後述のような保護層用塗布液を用いて形成されるが、この塗布液には、画像記録層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

10

すなわち、保護層用塗布液には、塗布性を向上させるためのアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、具体的には、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添加することができる。これら界面活性剤の添加量は前記水溶性または水不溶性ポリマーに対して0.1～100質量%添加することができる。

## 【0247】

また、画像部との密着性を良化させるため、例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系ポリマー、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体、ポリフルオロエチレン等の固体粒子を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

20

## 【0248】

さらに、保護層に、前記の低分子窒素化合物やアンモニウム塩含有ポリマーなどの感脂化剤を添加することもできる。これらの添加で、さらなる、着肉性の向上効果が得られる。感脂化剤を保護層に添加する場合の添加量としては、0.5～30質量%の範囲であることが好ましい。

## 【0249】

30

また、本発明の保護層には重合禁止剤を含有させることができる。重合禁止剤は、平版印刷版原版作製後の経時中に着肉性が劣化するのを防止するのに有効である。重合禁止剤としては、保護層の塗布溶媒としては一般的に水が用いられるので、水溶性であることが好ましい。20における水への溶解度が0.25質量%以上であるものが好ましく、1質量%以上であるものがさらに好ましい。

具体的には、本発明に用いられる重合禁止剤としては、具体的には、置換/無置換のp-ベンゾキノン等のキノン化合物；置換/無置換のフェノール、ハイドロキノン等のフェノール性ヒドロキシ化合物；N,N'-テトラエチル-p-フェニレンジアミン等のアミノ化合物；テトラアルキルチウラムジスルフィド等のイオウ化合物；置換/無置換の2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル等のN-オキシ化合物；置換/無置換のピリジン-N-オキシド等のN-オキシド化合物；チオシアン酸アンモニウム等のチオシアン酸塩；亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩；等が挙げられる。

40

## 【0250】

重合禁止剤としては、保護層に含有される無機質層状化合物と相互作用できる官能基を分子中に有することが好ましい。その結果、重合禁止剤が層状化合物に吸着して、層状化合物近傍において選択的に重合抑制するため、機上現像時、層状化合物の除去が容易になり、印刷開始時の着肉性が向上する。

無機質層状化合物と相互作用できる官能基としては正電荷を有すものが好ましい。なかでもオニウム基が好ましく、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基がより好

50

ましく、アンモニウム基およびホスホニウム基がさらに好ましい。

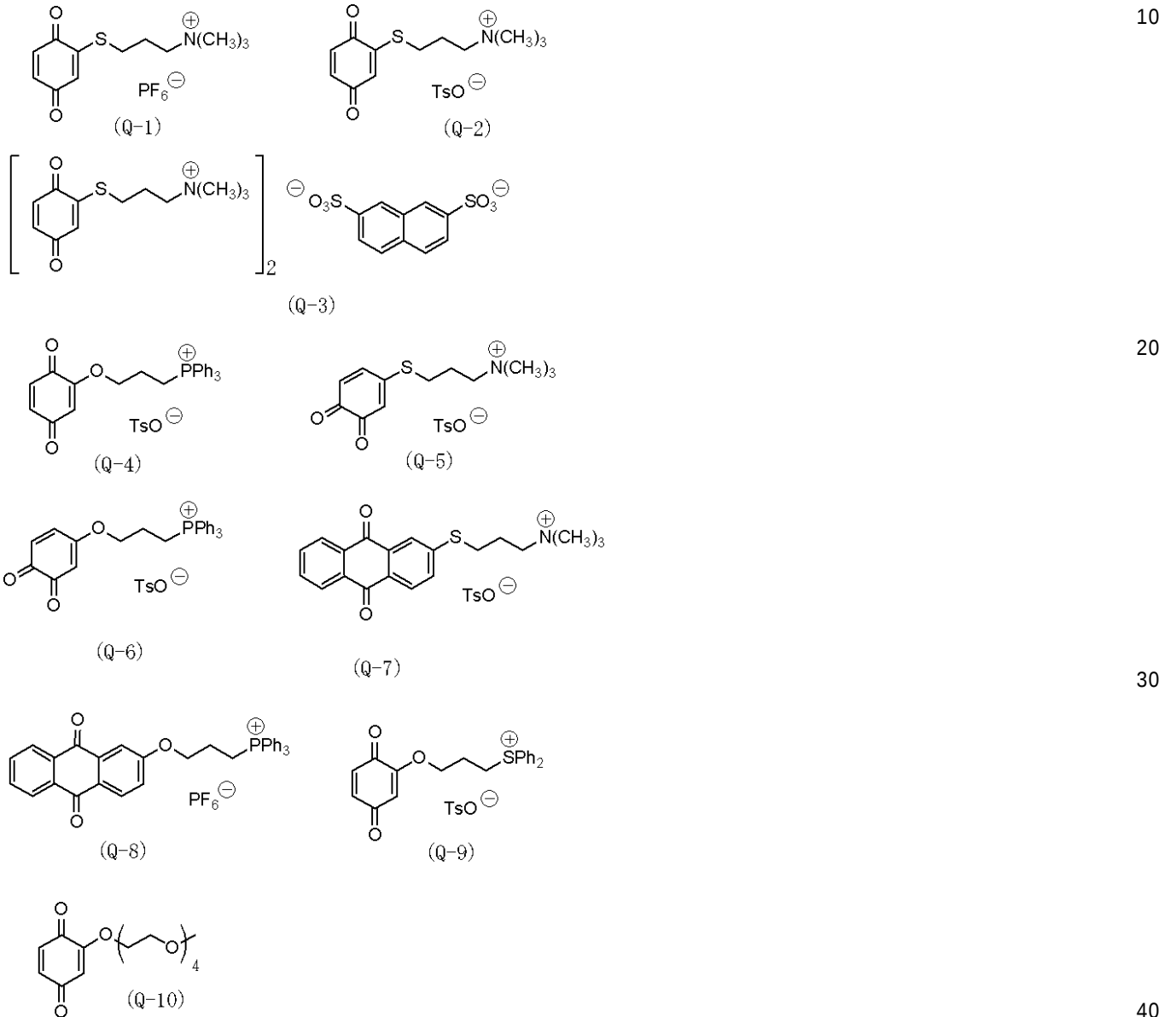
また、層状化合物と相互作用できる官能基としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド基も好ましく用いることができる。

【 0 2 5 1 】

この無機質層状化合物と相互作用できる官能基を有する重合禁止剤は、キノン化合物、フェノール性ヒドロキシ化合物、N - オキシル化合物、N - オキシド化合物であり、以下に、具体例を示す。

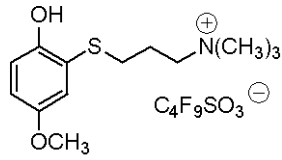
【 0 2 5 2 】

【 化 3 9 】

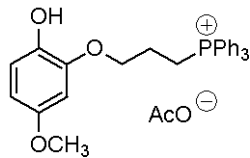


【 0 2 5 3 】

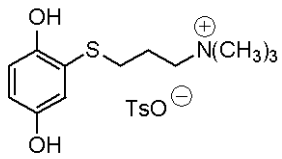
## 【化 4 0】



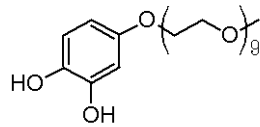
(H-1)



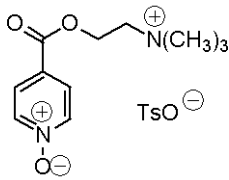
(H-2)



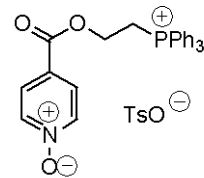
(H-3)



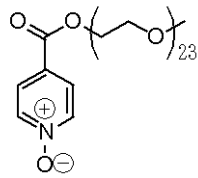
(H-4)



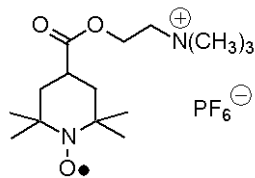
(N-1)



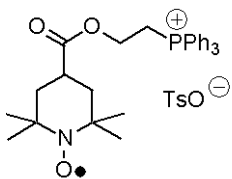
(N-2)



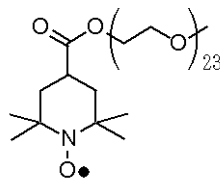
(N-3)



(R-1)



(R-2)



(R-3)

## 【 0 2 5 4】

さらに、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。また、平版印刷版原板最表面の滑り性を制御する目的で、前述の画像記録層に添加したような球状の無機微粒子を含有してもよい。この無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム、またはこれらの混合物が好適に挙げられる。この無機微粒子は、平均粒径が5 nm ~ 10 μmであるのが好ましく、50 nm ~ 3 μmであるのがより好ましい。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、保護層の全固形分に対して、40質量%以下であるのが好ましく、20質量%以下であるのがより好ましい。

## 【 0 2 5 5】

保護層の形成は、上記保護層成分を溶媒に分散または溶解して調製された保護層用塗布液を、画像記録層上に塗布、乾燥して行われる。

塗布溶剤は、用いるポリマーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポ

10

20

30

40

50

リマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。

【0256】

保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書または特公昭55-49729号公報に記載されている方法など公知の方法を適用することができる。

具体的には、例えば、保護層を形成する際には、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等が用いられる。

【0257】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0258】

(バックコート層)

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

バックコート層としては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。なかでも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 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。

【0259】

(製版方法)

本発明の平版印刷版原版を製版する場合は機上現像を用いるのが好ましい。以下、機上現像方法について説明する。

【0260】

(機上現像方法)

平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。後者の場合は、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。油性インキおよび水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

以下、さらに詳細に説明する。

【0261】

本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を照射する固体レーザーおよび半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は $100 \text{ mW}$ 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。レーザーにおいては、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。

【0262】

露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

## 【0263】

平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水および／または印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

## 【0264】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

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

## 【実施例】

## 【0265】

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。

## 【0266】

1. 平版印刷版原版(1)～(24)、(29)～(30)の作製

## (1) 支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミス-水懸濁液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0267】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温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0.8msec、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。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm<sup>2</sup>、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

## 【0268】

次に、塩酸0.5質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm<sup>2</sup>の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に15質量%硫酸(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で2.5g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて70で12秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は10mg/m<sup>2</sup>であった。その後、水洗して、支持体(1)を得た。この基板の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

## 【0269】

## (2) 下塗り層(1)の形成

次に、上記支持体（１）上に、下記下塗り層用塗布液（１）を乾燥塗布量が  $28 \text{ mg} / \text{m}^2$  になるよう塗布して、下塗り層（１）を設けた。

【０２７０】

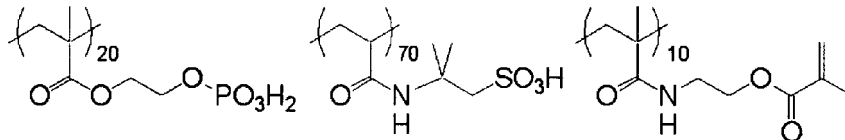
< 下塗り層用塗布液（１） >

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| ・ 下記構造の下塗り層用化合物（１）（ $M_w$ 10万） | 0.18 g  |
| ・ ヒドロキシエチルイミノ二酢酸               | 0.10 g  |
| ・ メタノール                        | 55.24 g |
| ・ 水                            | 6.15 g  |

【０２７１】

【化４１】

10



下塗り層用化合物（１）

【０２７２】

（３）画像記録層（１）の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（１）をバー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$  の画像記録層（１）を形成した。

20

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

【０２７３】

< 感光液（１） >

|                                                                |         |
|----------------------------------------------------------------|---------|
| ・ 表１に記載のバインダーポリマー                                              | 0.240 g |
| ・ 赤外線吸収剤（１）〔下記構造〕                                              | 0.030 g |
| ・ 表１に記載のラジカル重合開始剤                                              | 0.162 g |
| ・ 重合性化合物 トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート<br>（NKエステルA-9300、新中村化学（株）製） | 0.192 g |
| ・ 表1に記載の低分子量エポキシ化合物                                            | 表1に記載の量 |
| ・ 低分子親水性化合物 トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート                            | 0.028 g |

30

|                                              |         |
|----------------------------------------------|---------|
| ・ 低分子親水性化合物（１）〔下記構造〕                         | 0.050 g |
| ・ 感脂化剤 ホスホニウム化合物（１）〔下記構造〕                    | 0.055 g |
| ・ 感脂化剤 ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・ $\text{PF}_6$ 塩 | 0.018 g |
| ・ フッ素系界面活性剤（１）（ $M_w$ 1.3万）〔下記構造〕            | 0.008 g |
| ・ メチルエチルケトン                                  | 1.091 g |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール                            | 8.609 g |

40

【０２７４】

< マイクロゲル液（１） >

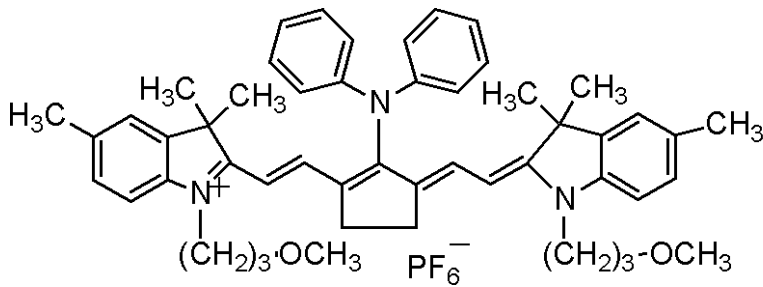
|             |         |
|-------------|---------|
| ・ マイクロゲル（１） | 2.640 g |
| ・ 蒸留水       | 2.425 g |

【０２７５】

上記の、赤外線吸収剤（１）、ホスホニウム化合物（１）、低分子親水性化合物（１）、およびフッ素系界面活性剤（１）の構造は、以下に示す通りである。

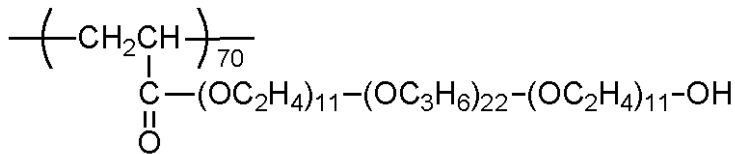
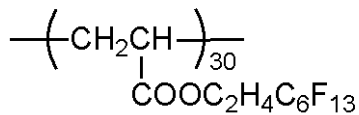
【０２７６】

## 【化 4 2】



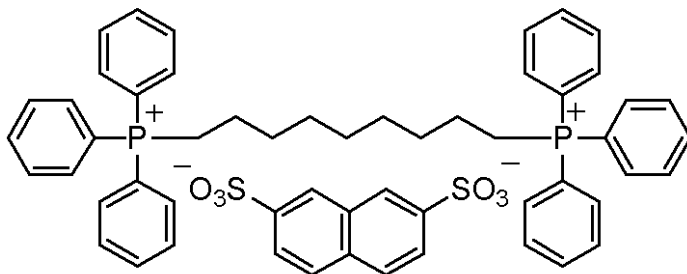
赤外線吸収剤 (1)

10



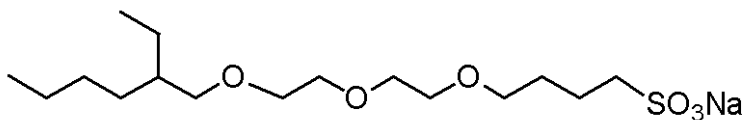
フッ素系界面活性剤 (1)

20



ホスホニウム化合物 (1)

30



低分子親水性化合物 (1)

## 【0277】

上記に記載のマイクロゲル(1)は、以下のようにして合成されたものである。

## 【0278】

<マイクロゲル(1)の合成>

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体(三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N)10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート[(C)成分](日本化薬(株)製、SR444)3.15g、およびパイオニンA-41C(竹本油脂(株)製)0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記マイクロゲル(1)とした。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定した

40

50

ところ、平均粒径は  $0.2 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0279】

##### (4) 保護層(1)の形成

上記のようにして形成された画像記録層上に、さらに下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $0.17 \text{ g/m}^2$  の保護層(1)を形成し、平版印刷版原版(1)～(24)、(29)～(30)を得た。

#### 【0280】

##### < 保護層用塗布液(1) >

|                                                                  |         |    |
|------------------------------------------------------------------|---------|----|
| ・無機質層状化合物分散液(1)                                                  | 2.50 g  |    |
| ・ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300)6質量%水溶液 | 0.75 g  | 10 |
| ・ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%重合度500)6質量%水溶液             | 0.30 g  |    |
| ・重合禁止剤(例示化合物Q-1)                                                 | 0.015 g |    |
| ・日本エマルジョン(株)製界面活性剤(エマレックス710)1質量%水溶液                             | 1.20 g  |    |
| ・イオン交換水                                                          | 6.0 g   |    |

#### 【0281】

##### (無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100(コープケミカル(株)製)6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が  $3 \mu\text{m}$  になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

#### 【0282】

##### 2. 平版印刷版原版(25)～(28)、(31)の作製

##### (1) 画像記録層(2)の形成

上記画像記録層塗布液(1)を下記の画像記録層塗布液(2)に変更した以外は平版印刷版原版(1)の作製と同様にして平版印刷版原版(25)～(28)、(31)を作製した。

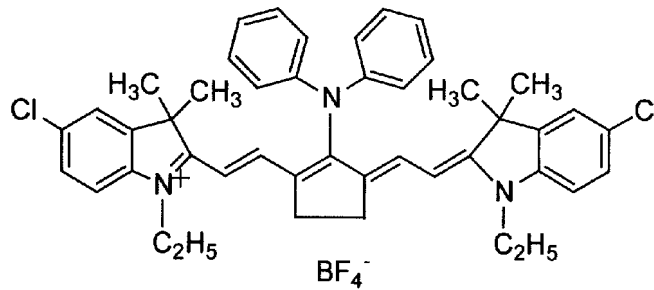
#### 【0283】

##### < 画像記録層塗布液(2) >

|                                              |         |    |
|----------------------------------------------|---------|----|
| ・表1に記載のバインダーポリマー                             | 0.50 g  |    |
| ・赤外線吸収剤(2)〔下記構造〕                             | 0.05 g  |    |
| ・表1に記載のラジカル重合開始剤                             | 0.20 g  |    |
| ・重合性化合物(アロニックスM-215、東亜合成(株)製)                | 1.00 g  |    |
| ・表1に記載の低分子量エポキシ化合物                           | 表1に記載の量 |    |
| ・低分子親水性化合物 n-ヘプチルスルホン酸ナトリウム                  | 0.05 g  |    |
| ・感脂化剤 ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF <sub>6</sub> 塩 | 0.018 g |    |
| ・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー                          |         |    |
| (本明細書の例示化合物(23)、還元比粘度44cSt/g/ml)             | 0.035 g |    |
| ・フッ素系界面活性剤(1) (Mw1.3万)〔上記構造〕                 | 0.10 g  | 40 |
| ・メチルエチルケトン                                   | 18.0 g  |    |

#### 【0284】

## 【化 4 3】



赤外線吸収剤(2)

10

## 【0285】

[ 実施例 1 ~ 28 および比較例 1 ~ 3 ]

得られた平版印刷版原版(1) ~ (31)の経時後の機上現像性および耐刷性を下記のようにして評価した。結果を表2に示す。

## 【0286】

(1) 経時後の機上現像性

得られた平版印刷版原版、積層に使用する合紙およびボール紙(当てボール)を60%RHの環境下に1時間静置し、同じ環境下で、平版印刷版原版上に合紙を載せたものを30組積層し、その上下を当てボールで挟んで積層体を作り、その積層体をアルミクラフト紙で包装しテープで密封して包装体とした。この包装体を60~50%RHの恒温恒湿室に48時間入れて強制経時させた。48時間後に取り出した包装体を、室温まで冷した後

20

## 【0287】

強制経時していない平版印刷版原版、および強制経時後の平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム(株)製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像および20μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

30

得られた露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)/水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

## 【0288】

画像記録層の未露光部領域の印刷用紙上インキが完全に払われるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。これらの結果を表2に示す。

## 【0289】

(2) 耐刷性

強制経時させていない平版印刷版原版の機上現像性の評価を行った後、さらに印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表2に示す。

40

## 【0290】

【表 1】

表 1 平版印刷版原版 (1) ~ (31)

| 平版印刷版<br>原版 | 画像<br>記録層 | (B)<br>重合開始剤 | (E)<br>バインダー<br>ポリマー | (D) 低分子量エポキシ化合物                |          |
|-------------|-----------|--------------|----------------------|--------------------------------|----------|
|             |           |              |                      | 化合物種                           | 添加量(g)   |
| (1)         | (1)       | 例示化合物 (I-28) | 下記 (1)               | トリプロピレングリコール<br>ジグリシジルエーテル     | 0. 0 3 6 |
| (2)         |           |              |                      | ビスフェノールAジグリシ<br>ジルエーテル         |          |
| (3)         |           |              |                      | 例示化合物 (D－1)                    |          |
| (4)         |           |              |                      | 例示化合物 (D－3)                    | 0. 0 0 5 |
| (5)         |           |              |                      |                                | 0. 0 1 0 |
| (6)         |           |              |                      |                                | 0. 0 1 8 |
| (7)         |           |              |                      |                                | 0. 0 3 6 |
| (8)         |           |              |                      |                                | 0. 0 6 0 |
| (9)         |           |              |                      |                                | 0. 1 0 0 |
| (10)        |           |              |                      |                                | 0. 1 8 0 |
| (11)        |           |              |                      |                                | 0. 2 5 0 |
| (12)        |           |              |                      | 例示化合物 (D－6)                    | 0. 0 3 6 |
| (13)        |           |              |                      | 例示化合物 (D－7)                    |          |
| (14)        |           |              |                      | デナコールE X 5 2 1* <sup>1</sup>   |          |
| (15)        |           |              |                      | デナコールE X 6 1 4 B* <sup>2</sup> |          |
| (16)        |           |              |                      | j E R 1 0 0 1* <sup>3</sup>    |          |
| (17)        |           |              |                      | 例示化合物 (D－3)                    |          |
| (18)        |           |              |                      |                                |          |
| (19)        |           |              |                      |                                |          |
| (20)        |           |              |                      |                                |          |
| (21)        |           |              |                      |                                |          |
| (22)        |           |              |                      |                                |          |
| (23)        |           |              |                      |                                |          |
| (24)        |           |              |                      |                                |          |
| (25)        | (2)       | 例示化合物 (I-28) | 下記 (1)               | トリプロピレングリコール<br>ジグリシジルエーテル     | 0. 0 7 2 |
| (26)        |           |              |                      | 例示化合物 (D－3)                    |          |
| (27)        |           |              |                      | 例示化合物 (D－6)                    |          |
| (28)        |           |              |                      | デナコールE X 5 2 1* <sup>1</sup>   |          |
| (29)        | (1)       | 例示化合物 (I-28) | 下記 (1)               | なし                             | －        |
| (30)        | (1)       |              |                      | j E R 1 0 0 2* <sup>4</sup>    | 0. 0 3 6 |
| (31)        | (2)       |              |                      | なし                             | －        |

## 【0291】

\* 1) デナコール EX 521 (ポリグリセロールポリグリシジエーテル、  
Mw約730、ナガセケムテックス(株)製)

\* 2) デナコール EX 614B (ソルビトールポリグリシジエーテル、  
Mw約410、ナガセケムテックス(株)製)

\* 3) jER1001 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、Mw900、

10

20

30

40

50

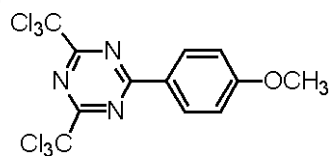
ジャパンエポキシレジン（株）製）

\* 4 ) j E R 1 0 0 2 ( ビスフェノール型エポキシ樹脂、Mw1200、

ジャパンエポキシレジン（株）製）

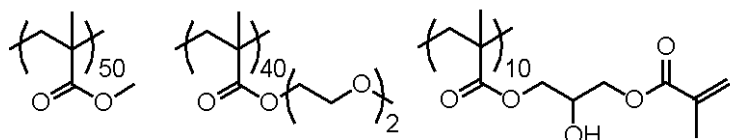
【 0 2 9 2 】

【 化 4 4 】

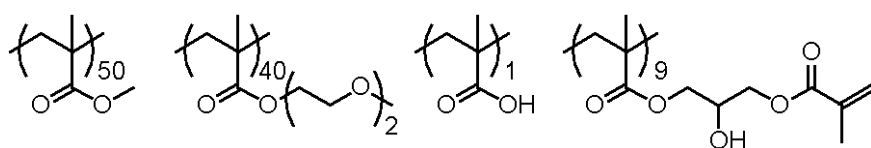


重合開始剤（１）

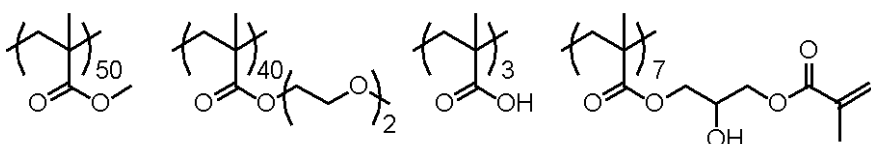
10



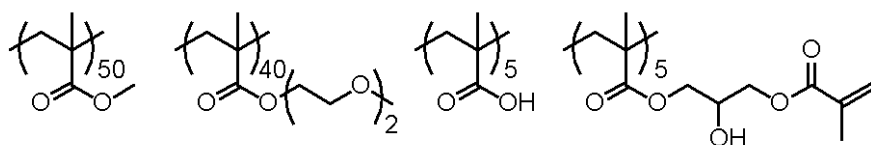
バインダーポリマー（１） Mw70,000 酸価 0meq/g



バインダーポリマー（２） Mw65,000 酸価 0.07meq/g



バインダーポリマー（３） Mw100,000 酸価 0.21meq/g



バインダーポリマー（４） Mw50,000 酸価 0.35meq/g

30

【 0 2 9 3 】

【表 2】

表 2 実施例 1 ～ 28 および比較例 1 ～ 3 印刷評価結果

| 例       | 平版印刷版原版 | 機上現像性 [枚] |       | 耐刷性<br>[万枚] |
|---------|---------|-----------|-------|-------------|
|         |         | 強制経時前     | 強制経時後 |             |
| 実施例 1   | (1)     | 8         | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 2   | (2)     | 1 0       | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 3   | (3)     | 1 0       | 1 2   | 7. 0        |
| 実施例 4   | (4)     | 1 0       | 1 8   | 7. 0        |
| 実施例 5   | (5)     | 1 0       | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 6   | (6)     | 1 0       | 1 2   | 7. 0        |
| 実施例 7   | (7)     | 1 0       | 1 0   | 7. 0        |
| 実施例 8   | (8)     | 1 0       | 1 0   | 7. 0        |
| 実施例 9   | (9)     | 1 2       | 1 0   | 6. 5        |
| 実施例 1 0 | (1 0)   | 1 5       | 8     | 6. 0        |
| 実施例 1 1 | (1 1)   | 1 8       | 8     | 5. 0        |
| 実施例 1 2 | (1 2)   | 1 0       | 1 0   | 7. 0        |
| 実施例 1 3 | (1 3)   | 1 0       | 1 0   | 7. 0        |
| 実施例 1 4 | (1 4)   | 8         | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 1 5 | (1 5)   | 8         | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 1 6 | (1 6)   | 1 0       | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 1 7 | (1 7)   | 1 0       | 1 0   | 7. 0        |
| 実施例 1 8 | (1 8)   | 8         | 1 2   | 7. 0        |
| 実施例 1 9 | (1 9)   | 8         | 1 2   | 7. 0        |
| 実施例 2 0 | (2 0)   | 1 0       | 1 8   | 7. 0        |
| 実施例 2 1 | (2 1)   | 1 0       | 1 8   | 7. 0        |
| 実施例 2 2 | (2 2)   | 1 0       | 1 5   | 7. 0        |
| 実施例 2 3 | (2 3)   | 1 2       | 1 8   | 7. 0        |
| 実施例 2 4 | (2 4)   | 1 5       | 2 0   | 7. 0        |
| 実施例 2 5 | (2 5)   | 1 2       | 1 8   | 5. 0        |
| 実施例 2 6 | (2 6)   | 1 5       | 1 5   | 5. 0        |
| 実施例 2 7 | (2 7)   | 1 5       | 1 5   | 5. 0        |
| 実施例 2 8 | (2 8)   | 1 2       | 1 8   | 5. 0        |
| 比較例 1   | (2 9)   | 1 0       | 5 0   | 7. 0        |
| 比較例 2   | (3 0)   | 1 5       | 8 0   | 7. 5        |
| 比較例 3   | (3 1)   | 1 5       | 1 0 0 | 5. 0        |

【 0 2 9 4 】

表 2 からわかるように本発明によれば、平版印刷版原版作製後に経時したときでも良好な機上現像性を示し、耐刷性が良好な平版印刷版原版とその製版方法を提供可能である。

---

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 7/00 5 0 3

F ターム(参考) 2H025 AA12 AB03 AC08 AD01 BC48 BC53 BC84 CA14 CA28 CA42  
CA48 CC04 CC17 CC20 DA04 DA10  
2H096 AA08 BA05 CA02 CA03 EA04  
2H114 AA04 AA23 AA27 AA30 BA02 DA09 DA55 DA64 DA74 DA75  
EA02 EA03 EA06 EA10 FA06 FA17