

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4792253号
(P4792253)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/32

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 503

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/11 501

請求項の数 7 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2005-221431 (P2005-221431)
 (22) 出願日 平成17年7月29日 (2005.7.29)
 (65) 公開番号 特開2006-65321 (P2006-65321A)
 (43) 公開日 平成18年3月9日 (2006.3.9)
 審査請求日 平成20年2月7日 (2008.2.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-221499 (P2004-221499)
 (32) 優先日 平成16年7月29日 (2004.7.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 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 足立 圭一
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
 (72) 発明者 長瀬 博幸
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
 審査官 倉本 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平版印刷版の製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、250～420 nmの光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を1質量%以上含有し、水溶性高分子化合物を含有する、pH 2～10の水溶液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項 2】

支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、250～420 nmの光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を1質量%以上含有する、pH 2～10の水溶液で現像し、前記現像後、水溶性高分子化合物を含有する水溶液と接触させることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項 3】

アニオン界面活性剤が、スルホン酸のアニオン基または硫酸モノエステルのアニオン基を有し、かつ置換基を有していてもよい少なくとも一つの芳香族基を有するアニオン界面活性剤である、請求項1又は2に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項 4】

ノニオン界面活性剤が、下記式(1)で表されるノニオン芳香族エーテル系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤である請求項1又は2に記載の平版

印刷版の製版方法：

$$X - Y - O - (A)_n - (B)_m - H \quad (1)$$

(式中、Xは置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、A及びBは互いに異なる基であって、-CH₂CH₂O-又は-CH₂CH(CH₃)O-のいずれかを表し、n、mはそれぞれ0又は1～100の整数を表し、但しnとmは同時に0ではなく、またn若しくはmのいずれかが0である場合にはn及びmは1ではない。)。

【請求項5】

画像記録層が、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物、および(3)疎水性バインダーポリマーを含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。 10

【請求項6】

平版印刷版原版が画像記録層上にさらに保護層を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項7】

該画像記録層成分の一部または全てが、マイクロカプセルに内包されている請求項1～6のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性から低アルカリ性で現像可能な平版印刷版の製版方法に関する。 20

【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。平版印刷とは、水と印刷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、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤によって溶解除去し、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。 30

【0003】

このように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、環境および安全上、より中性域に近い現像液での処理や少ない廃液が課題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つてあり、上記課題の解決の要請は一層強くなっている。 40

【0004】

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敛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・トウ・プレート（CTP）技術が注目されてきている。従って、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。

【0005】

上述のように、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と小ス 50

ベース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように、現像処理工程は一般に pH 10 以上のアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという 3 つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、さらに現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境およびランニングコスト面での課題を残している。

【0006】

これに対して、例えば、特許文献 1 (特開 2002-91016 号公報) には、pH 10 ~ 12.5 のノニオン界面活性剤を含むアルカリ液での現像法が提案されているが、感光性組成物にアルカリ可溶ポリマーを含有することでなっており、上記規定以下の pH では現像できなくなるという問題がある。また例えば、特許文献 2 (特許第 2938397 号公報) 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像形成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。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いた画像露光によって、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。

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

【特許文献 1】特開 2002-91016 号公報

20

【特許文献 2】特許第 2938397 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前述のようにアルカリ剤により現像する系は環境上の問題や、炭酸ガス吸収による pH の低下を補うための補充液、装置の付与、およびそれに伴う廃液量の増加等の課題があり、現像液のランニングコストの問題もあった。本発明は酸性から中性域で現像可能な方法を提案することによりこれらの課題を解決しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

本発明者は、上記目的を達するために鋭意検討した結果、画像露光後、アルカリ可溶な酸基を有さない平版印刷版原版を特定の水溶液に接触させることによって、現像可能であり、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに到った。

【0009】

即ち、本発明は以下のとおりである。

<1> 支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、250 ~ 420 nm の光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を 1 質量 % 以上含有し、水溶性高分子化合物を含有する、pH 2 ~ 10 の水溶液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

40

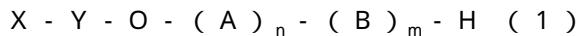
<2> 支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、250 ~ 420 nm の光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を 1 質量 % 以上含有する、pH 2 ~ 10 の水溶液で現像し、前記現像後、水溶性高分子化合物を含有する水溶液と接触させることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

<3> アニオン界面活性剤が、スルホン酸のアニオン基または硫酸モノエステルのアニオン基を有し、かつ置換基を有していてもよい少なくとも一つの芳香族基を有するアニオン界面活性剤である、前記 <1> 又は <2> に記載の平版印刷版の製版方法。

<4> ノニオン界面活性剤が、下記式 (1) で表されるノニオン芳香族エーテル系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤である前記 <1> 又は <2>

50

>に記載の平版印刷版の製版方法：



(式中、Xは置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、A及びBは互いに異なる基であって、-CH₂CH₂O-又は-CH₂CH(CH₃)O-のいずれかを表し、n、mはそれぞれ0又は1～100の整数を表し、但しnとmは同時に0ではなく、またn若しくはmのいずれかが0である場合にはn及びmは1ではない。)。

<5> 画像記録層が、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物、および(3)疎水性バインダーポリマーを含有する前記<1>～<4>のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。 10

<6> 平版印刷版原版が画像記録層上にさらに保護層を有する前記<1>～<5>のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。

<7> 該画像記録層成分の一部または全てが、マイクロカプセルに内包されている前記<1>～<6>のいずれか一項に記載の平版印刷版の製版方法。

本発明は、上記<1>～<7>に記載の発明であるが、以降、他の事項も含めて記載している。

1. 支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を1質量%以上含有する、pH2～10の水溶液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。 20

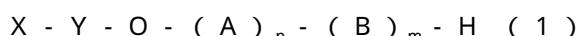
【0010】

2. 該水溶液が水溶性高分子化合物を含む前記1記載の平版印刷版の製版方法。

3. 支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはこれらの両方を1質量%以上含有する、pH2～10の水溶液で現像処理を行った後、水溶性高分子化合物を含有する水溶液と接触させることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

4. アニオン界面活性剤が、スルホン酸のアニオン基または硫酸モノエステルのアニオン基を有し、かつ置換基を有していてもよい少なくとも一つの芳香族基を有するアニオン界面活性剤である、前記1～3のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

5. ノニオン界面活性剤が、下記式(1)で表されるノニオン芳香族エーテル系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤である前記1～3のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法： 30



(式中、Xは置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、A及びBは互いに異なる基であって、-CH₂CH₂O-又は-CH₂CH(CH₃)O-のいずれかを表し、n、mはそれぞれ0又は1～100の整数を表し、但しnとmは同時に0ではなく、またn若しくはmのいずれかが0である場合にはn及びmは1ではない。)。

【0011】

6. 画像記録層が、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物、および(3)疎水性バインダーポリマーを含有する前記1～5のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。 40

7. 平版印刷版原版が画像記録層上にさらに保護層を有する前記1～6のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

【0012】

8. 前記画像様露光を760～1200nmの光を放射するレーザーを用いて行うことを特徴とする前記1～7のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

9. 前記画像様露光を250～420nmの光を放射するレーザーを用いて行うことを特徴とする前記1～7のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

10. 該画像記録層成分の一部または全てが、マイクロカプセルに内包されている前記1～9のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。 50

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、炭酸ガスによる劣化がなく、常に一定の現像性を有する現像液により、一定品質の印刷版が生産できる。また、現像液補充量、廃液量低減、ランニングコスト、環境面にも有利で耐汚れ性に優れた印刷版の製造法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

〔現像液（処理液）〕

本発明の処理液に用いられるアニオンおよびノニオン界面活性剤としては、以下のもの 10 を使用することができる。

アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。

【0015】

アニオン型界面活性剤として、好ましくは一般式(I)又は(II)で表される化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】



(I)

(II)

【0017】

式中、R₁、R₂は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。アルキル基としては、例えば炭素数1~20個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基等を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3~8個のものであって、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2~20個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる

10

20

30

40

50

。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げができる。

【0018】

また置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(F、Br、Cl、I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミド基、エステル基、アシロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸アニオン基、又はスルホン酸アニオン基等が挙げられる。

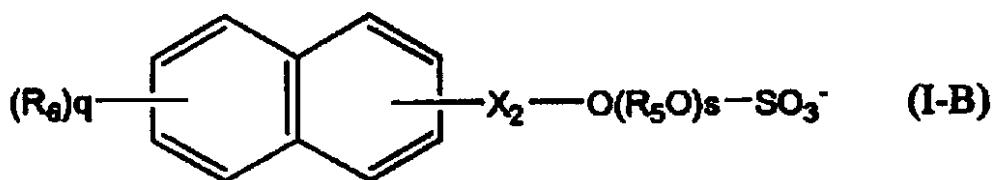
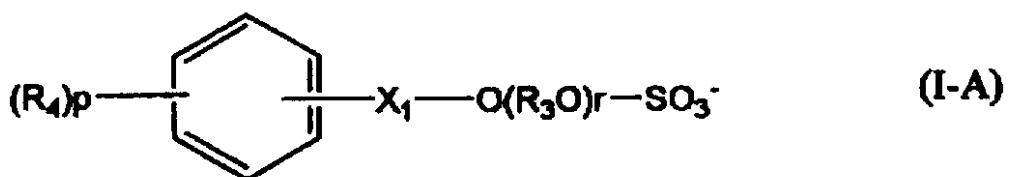
【0019】

これらの置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ステアリルオキシ基、メトキシエトキシ基、ポリ(エチレンオキシ)、ポリ(プロピレンオキシ)等の炭素数1～40個、好ましくは炭素数1～20個のものが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～18個のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～24個のものが挙げられる。アミド基としては、アセトアミド基、プロピオン酸アミド基、ドデカン酸アミド基、パルチミン酸アミド基、ステアリン酸アミド基、安息香酸アミド基、ナフトイック酸アミド基等の炭素数2～24個のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素数2～20個のものが挙げられる。エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、ヘキシルエステル基、オクチルエステル基、ドデシルエステル基、ステアリルエステル基等の炭素数1～24個のものが挙げられる。置換基は、上記置換基の2以上の組み合わせからなるものであってもよい。

【0020】

このうち、式(I)または式(I-I)で表される化合物の中で、下記式(I-A)と式(I-B)で表される化合物が本発明の効果の点において好ましい。

【化2】



【0021】

(上記式中、R₃、R₅はそれぞれ、直鎖または分岐鎖の炭素原子数1～5のアルキレン基を表し；R₄、R₆は直鎖または分岐鎖の炭素数1～20のアルキレン基を表し；p、q

10

20

30

40

50

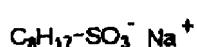
はそれぞれ0、1又は2を表し； X_1 、 X_2 はそれぞれ単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し； r 、 s はそれぞれ1～100の整数を表し、但し r 及び s が2以上の場合には、 R_3 または R_5 は2種類以上の基から選択されてもよい)。

【0022】

以下に一般式(I)、(II)で表される化合物を例示するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0023】

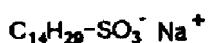
【化3】



(I-1)



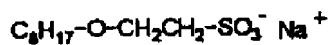
(I-2)



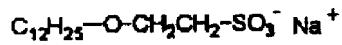
(I-3)



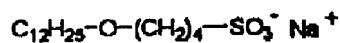
(I-4)



(I-5)



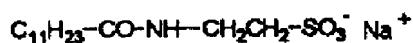
(I-6)



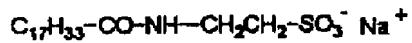
(I-7)



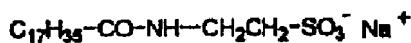
(I-8)



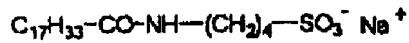
(I-9)



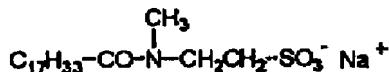
(I-10)



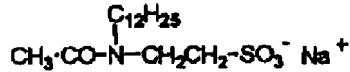
(I-11)



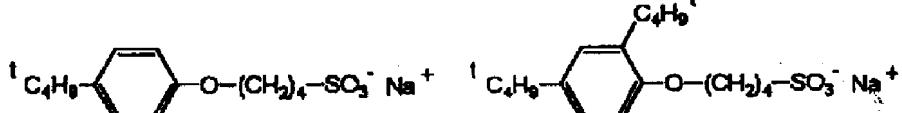
(I-12)



(I-13)

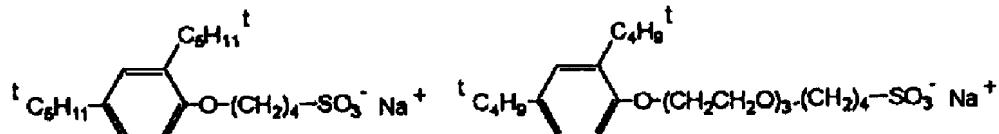


(I-14)



(I-15)

(I-16)



(I-17)

(I-18)

【0024】

10

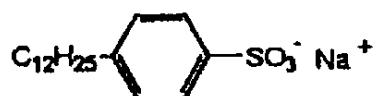
20

30

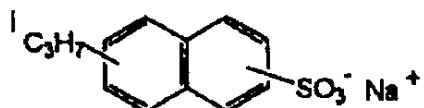
40

50

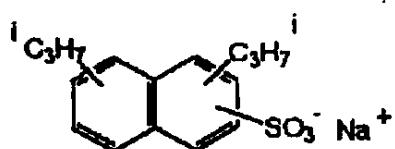
【化4】



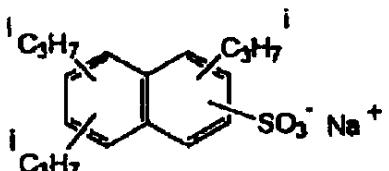
(I-19)



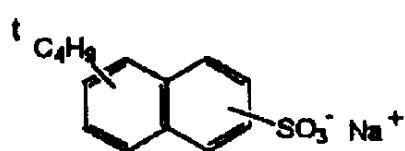
(I-20)



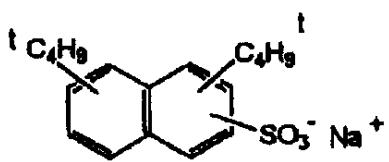
(I-21)



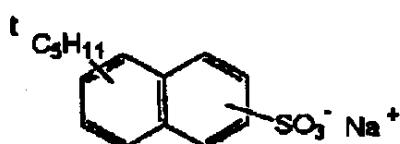
(I-22)



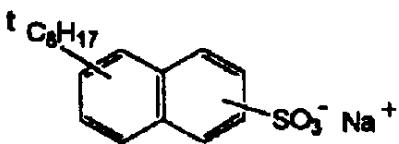
(I-23)



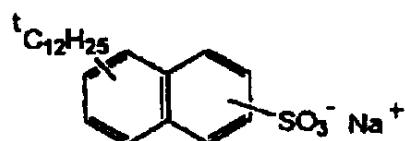
(I-24)



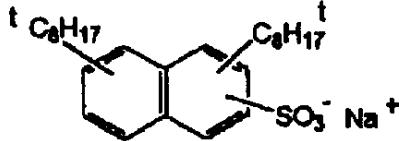
(I-25)



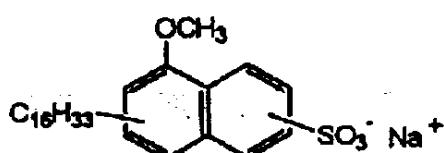
(I-26)



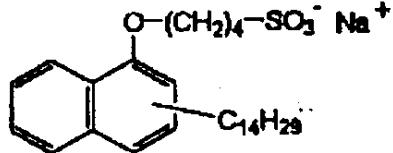
(I-27)



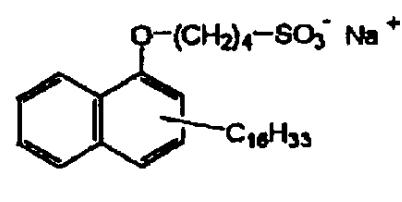
(I-28)



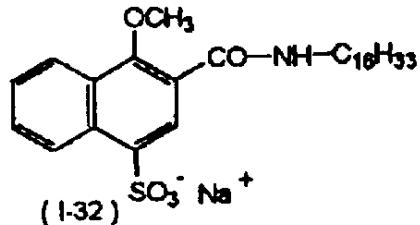
(I-29)



(I-30)



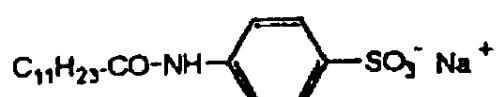
(I-31)



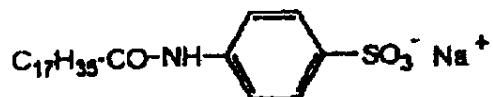
(I-32)

【0025】

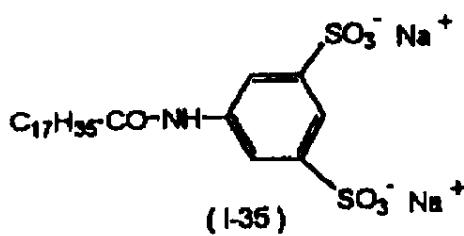
【化5】



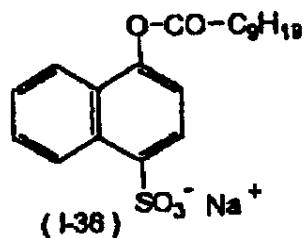
(I-33)



(I-34)

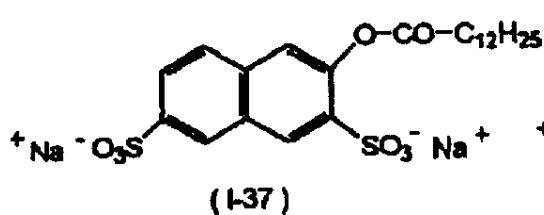


(I-35)

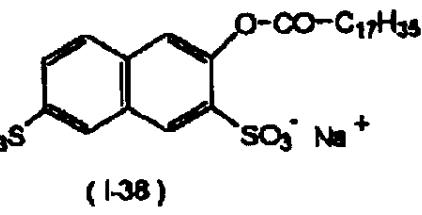


10

(I-36)

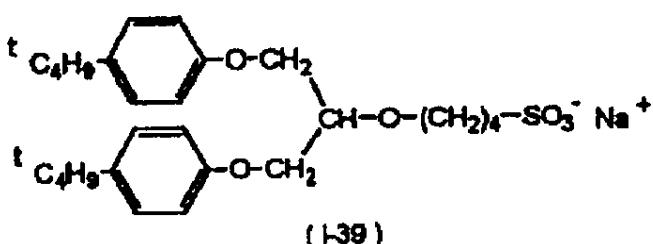


(I-37)

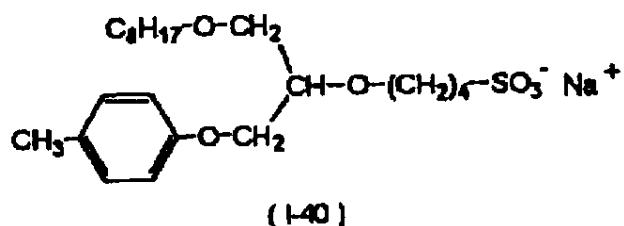


(I-38)

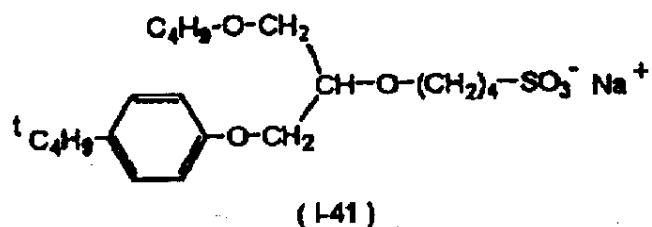
20



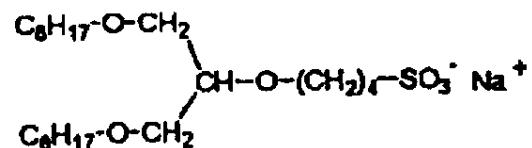
(I-39)



(I-40)



(I-41)



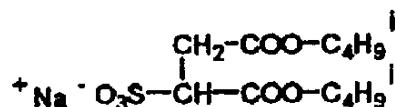
(I-42)

30

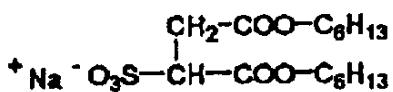
40

【0026】

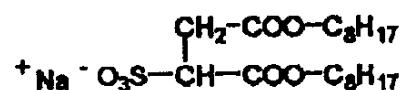
【化6】



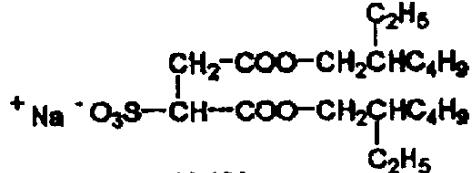
(I-43)



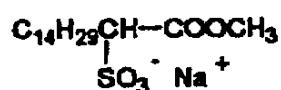
(I-44)



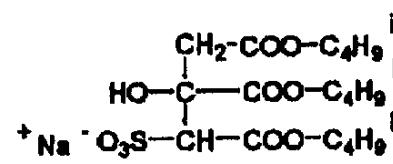
(I-45)



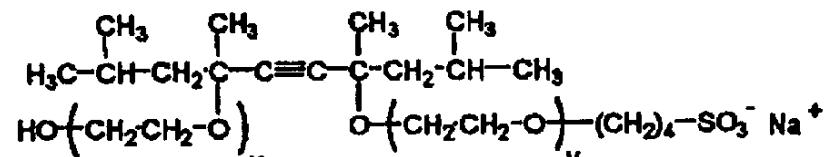
(I-46)



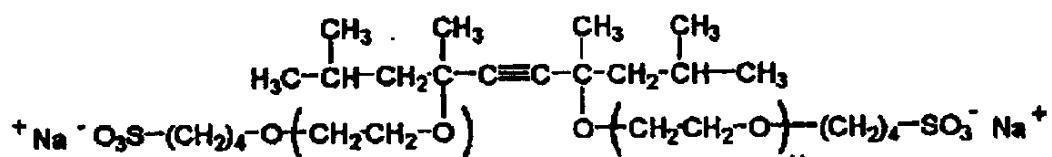
(I-47)



(I-48)



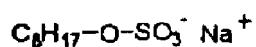
(I-49)



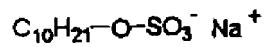
(I-50)

【0027】

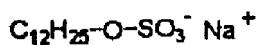
【化7】



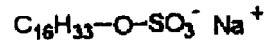
(II-1)



(II-2)

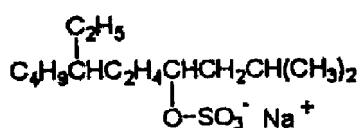


(II-3)

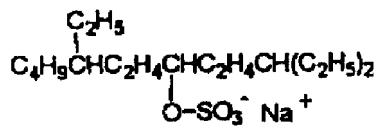


(II-4)

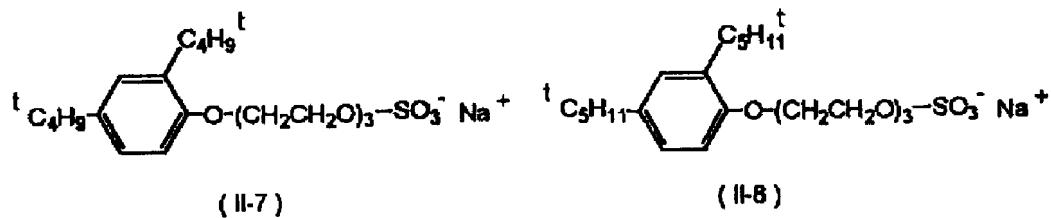
10



(II-5)

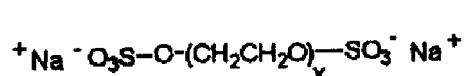


(II-6)

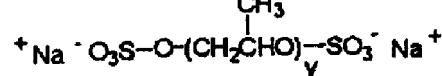


(II-7)

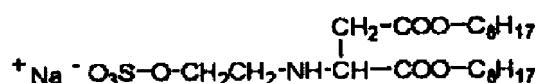
(II-8)



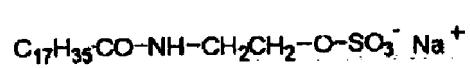
(II-9)



(II-10)



(II-11)



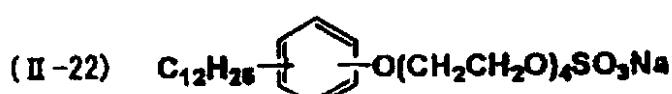
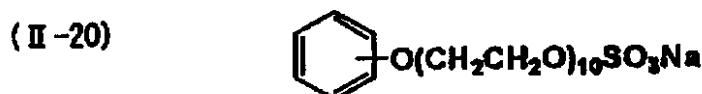
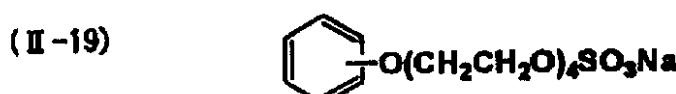
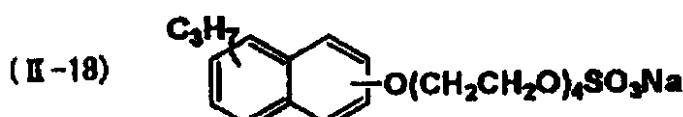
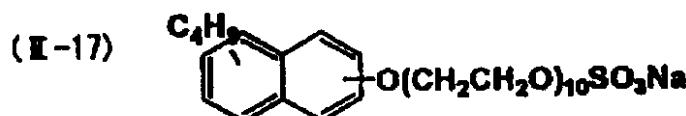
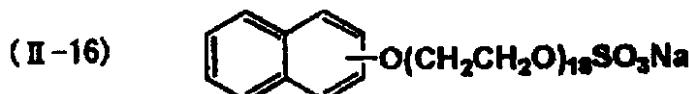
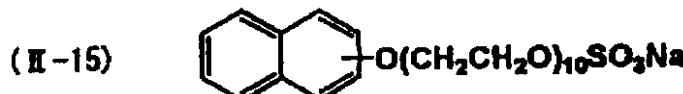
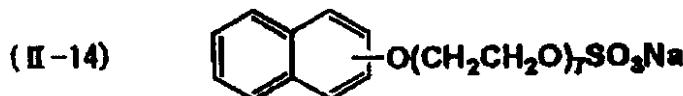
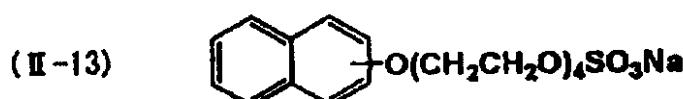
(II-12)

20

30

【0028】

【化8】



【0029】

なお、上記具体例中のx、yは各々エチレンオキシ鎖またはプロピレンオキシ鎖の繰り返し数を表し、1～20の整数（それぞれ平均値）を表す。

10

20

30

40

50

一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で表される化合物の添加量は、現像液中に1~10質量%が適當であり、好ましくは2~10質量%を添加することが効果的である。添加量が上記範囲内であれば、現像性および感光層成分の溶解性、ならびに印刷版の耐刷性が良好である。

一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で表される化合物は市場において、一般に入手することができる。市販品の例として、旭電化製、花王石鹼製、三洋化成製、新日本理化製、第一工業製薬製、竹本油脂製、東邦化学製、日本油脂製などのものが挙げられる。

【0030】

また、ノニオン型界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペニタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンジグリセリン類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等が挙げられる。

又アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等のアニオン、ノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。例えば、互いに異なる2種以上のアニオン界面活性剤の併用やアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の併用が好ましい。これらの化合物は環境面への影響を考慮して適宜選択して使用することが好ましい。上記の界面活性剤の使用量は特に限定する必要はないが、好ましくは処理液の全質量に基づいて0.01~20質量%である。(アニオン界面活性剤成分)

【0031】

ノニオン界面活性剤として特に好ましくは、下記式(1)で示されるノニオン芳香族エーテル系界面活性剤が挙げられる。



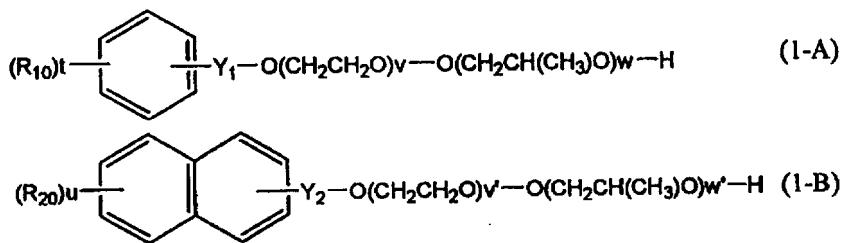
(式中、Xは置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1~10のアルキレン基を表し、A及びBは互いに異なる基であって、-CH₂CH₂O-又は-CH₂CH(CH₃)O-のいずれかを表し、n、mはそれぞれ0又は1~100の整数を表し、但しnとmは同時に0ではなく、またn若しくはmのいずれかが0である場合にはn及びmは1ではない。)。

式中、Xの芳香族基としてフェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素原子数1~10の有機基が挙げられる。有機基の例として下記一般式(1-A)、(1-B)について記載する有機基が全て挙げられる。なお、式中、A及びBがともに存在するとき、ランダムでもブロックの共重合体でもよい。

【0032】

これらの化合物には具体的に、下記一般式(1-A)および(1-B)で示されるものがある。

【化9】



10

【0033】

(上記式中、 R_{10} 、 R_{20} はそれぞれ水素原子又は炭素原子数1～100の有機基を表し； t 、 u はそれぞれ1又は2を表し； Y_1 、 Y_2 はそれぞれ単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し； v 、 w はそれぞれ0又は1～100の整数を表し、但し v と w は同時に0ではなく、また v 若しくは w のいずれかが0である場合には v 及び w は1ではなく、 v 、 w はそれぞれ0又は1～100の整数を表し、但し v と w は同時に0ではなく、また v 若しくは w のいずれかが0である場合には v 及び w は1ではない。)

t が2を表し R_{10} が炭素原子数1～100の有機基であるとき、 R_{10} は同一でも異なっていてもよく R_{10} が一緒になって環を構成していてもよく、また、 u が2を表し R_{20} が炭素原子数1～100の有機基であるとき、 R_{20} は同一でも異なっていてもよく R_{20} が一緒になって環を構成していてもよい。

20

【0034】

上記炭素原子数1～100の有機基の具体例には、飽和でも不飽和でよく直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基など、その他に、アルコキシ基、アリーロキシ基、 N -アルキルアミノ基、 N , N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N , N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N , N -ジアルキルカルバモイルオキシ基、 N , N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アルキルカルバモイル基、 N , N -ジアルキルカルバモイル基、 N -アリールカルバモイル基、 N , N -ジアリールカルバモイル基、 N -アルキル-N-アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などがある。上記アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

30

【0035】

好ましい R_{10} 、 R_{20} としては、水素原子又は炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、 N -アルキルアミノ基、 N , N -ジアルキルアミノ基、 N -アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基又はアシルアミノ基、繰り返し単位数5～20程度のポリオキシアルキレン鎖、炭素原子数6～20のアリール基、繰り返し単位数5～20程度のポリオキシアルキレン鎖が結合しているアリール基などがある。

40

【0036】

一般式(1-A)及び(1-B)の化合物において、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は好ましくは3～50、より好ましくは5～30である。ポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数は好ましくは0～10、より好ましくは0～5である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部はランダムでもブロックの共重合体でもよい。

【0037】

50

一般式(1-A)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

一般式(1-B)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ホリオキシエチレンノニルナフチルエーテル等が挙げられる。

ノニオン芳香族エーテル系活性剤は現像液中に、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

現像液における上記ノニオン芳香族エーテル系活性剤などのノニオン界面活性剤の含有量は、現像液中1～20質量%が好ましく、より好ましくは2～10質量%である。添加量が上記範囲内において、現像性、感光層成分の溶解性、および印刷版の耐刷性が良好である。10

以下に一般式(1-A)又は(1-B)で示されるノニオン芳香族エーテル系活性剤の例を示す。

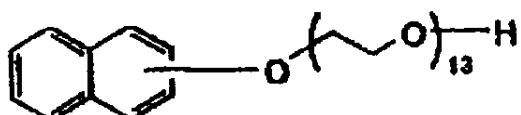
【0038】

【化10】

【一般式(I)の化合物の例】

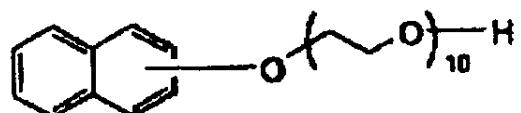
A-W

Y-1

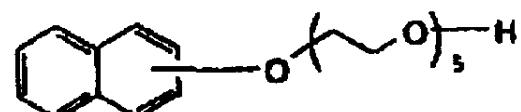


10

Y-2



Y-3

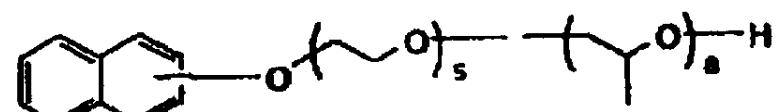


Y-4

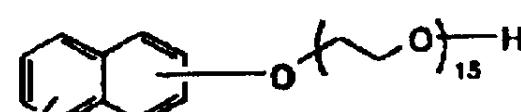


20

Y-5

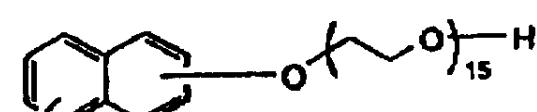


Y-6



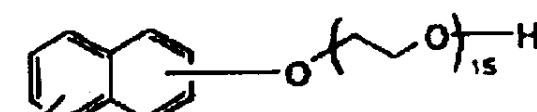
30

Y-7

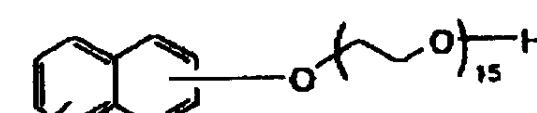


(n)C6H17O

Y-8



Y-9



40

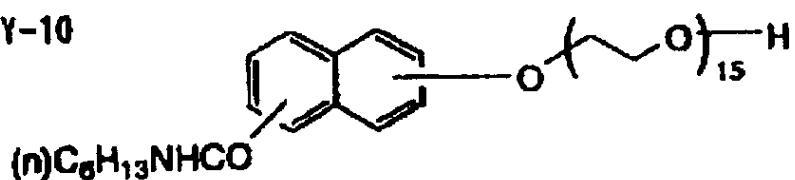
【0039】

【化11】

[一般式(I)の化合物の例]

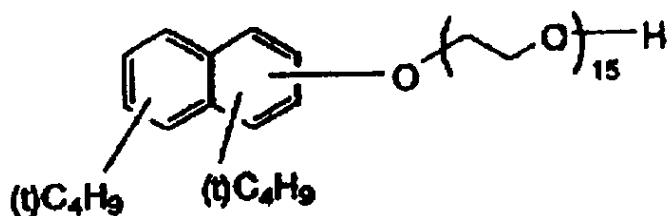
A-W

Y-10

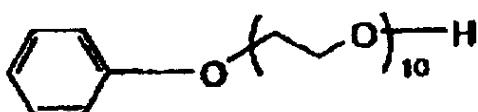


10

Y-11

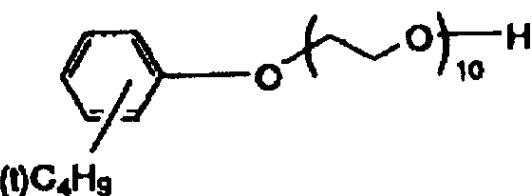


Y-12

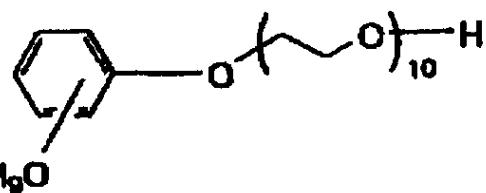


20

Y-13

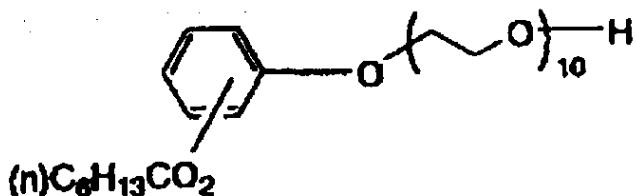


Y-14



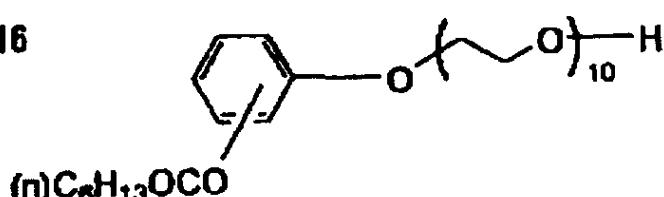
30

Y-15



40

Y-16



【0040】

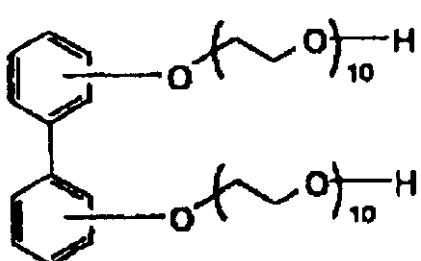
50

【化12】

[一般式(I)の化合物の例]

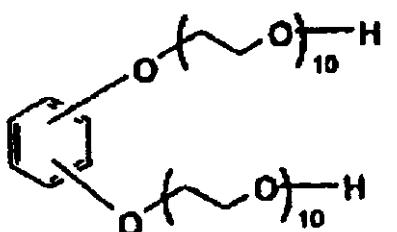
A-W

Y-17



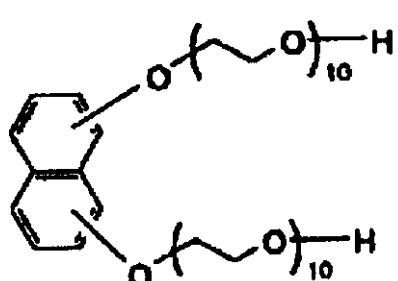
10

Y-18

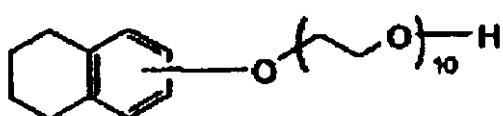


20

Y-19

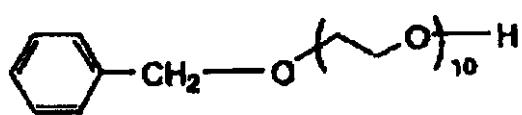


Y-20

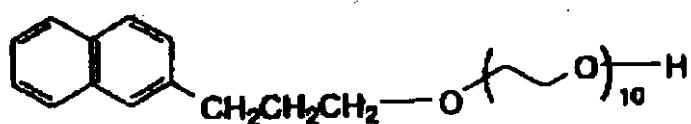


30

Y-21



Y-22



40

【0041】

本発明の処理液には、上記界面活性剤の他に水溶性高分子化合物を含有することができる。

用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、纖維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロ

50

ース、メチルセルロース等)およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0042】

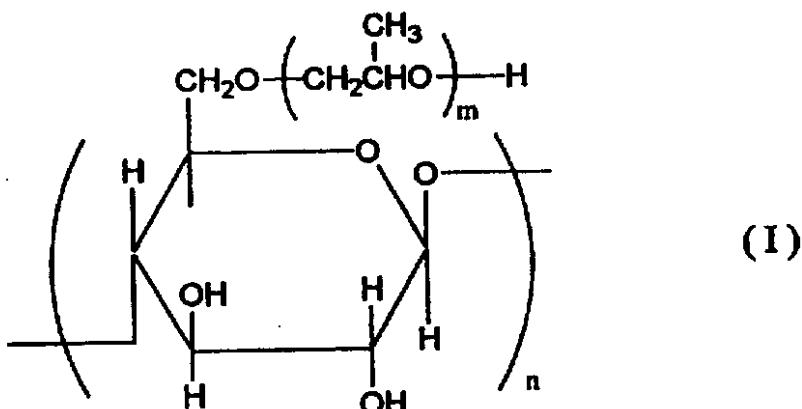
上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ(不二製油(株)製)があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10~100mPa/secの範囲にあるものである。

【0043】

上記変性澱粉としては、下記一般式(I)で示されるものが好ましい。一般式(I)で示される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数5~30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【0044】

【化13】



10

20

30

【0045】

(式中、エーテル化度(置換度)はグルコース単位当たり0.05~1.2の範囲で、nは3~30の整数を示し、mは1~3の整数を示す。)

【0046】

上記水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0047】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の処理液中における含有量は、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%である。

【0048】

本発明において、水溶性高分子化合物は、上記ノニオンまたはアニオン界面活性剤を含有する特定pHの処理液に含有して用いてもよいし、またはこの処理液による現像処理後に該水溶性高分子化合物を含有する水溶液と接触させて用いてもよい。

【0049】

本発明の処理液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

40

50

【0050】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、上記湿潤剤は処理液の全質量に基づいて0.1~5質量%の量で使用される。

【0051】

防腐剤としては、フェノールまたはその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-ブロパノール等が好ましく使用できる。

防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の処理液に対して0.01~4質量%の範囲が好ましく、また種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

【0052】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペニタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。これらキレート剤は処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量としては使用時の処理液に対して0.001~1.0質量%が好適である。

【0053】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、界面活性剤ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化型等がいずれも使用できる。

消泡剤の含有量は、使用時の処理液に対して0.001~1.0質量%の範囲が好適である。

【0054】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、亜酸、マロン酸、サリチル酸、カブリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形で用いることができる。有機酸の含有量は処理液の全質量に基づいて0.01~0.5質量%の量が好ましい。

【0055】

含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、"アイソペーティックH、G"（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクロレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【0056】

10

20

30

40

50

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0057】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

【0058】

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は処理液の全質量に基づいて0.01～0.5質量%の量が好ましい。

【0059】

本発明で用いられる処理液は、必要に応じて上記各成分を水に溶解または分散することによって得られる。処理剤の固形分濃度は、好ましくは1～20質量%である。濃縮液を作つておいて、使用時に水で希釈して用いることができる。

【0060】

本発明の平版印刷版原版に上記処理剤を接触させる方法としては、手処理、浸漬処理および機械による処理などが挙げられる。

【0061】

手処理の場合は、例えば、スポンジや脱脂綿に十分水溶液を含ませ、版面全体を擦りながら処理し、処理終了後は十分に水洗する方法がある。浸漬処理の場合は、例えば、平版印刷版原版を水溶液の入ったバットや深タンクに約60秒浸して攪拌した後、脱脂綿やスポンジなどで擦りながら十分水洗する方法がある。

【0062】

機械処理には、従来PS版およびCTPプレート用に知られているガムコーダーや自動現像機を用いることができる。自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ処理液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、処理液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、実質的に未使用の処理液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。どの方式においても、ブラシやモルトンなどによるこすり機構があるものがより好ましい。また、レーザー露光部と自動現像機部分とが一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

【0063】

上記の現像処理に先立つて、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画

10

20

30

40

50

を通して露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノランプ、メタルハイラランプ、ストロボ、紫外線、赤外線、レーザー光線などが挙げられる。特にレーザー光線が好ましく、760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザー、250～420nmの光を放射する紫外線半導体レーザー、可視光を放射するアルゴンイオンレーザー、FD-YAGレーザーなどが挙げられる。なかでも、製版の簡易化の点からは、白灯または黄色灯下で作業を行うことができる赤外線または紫外線を放射するレーザーが好ましい。

【0064】

本発明では、上記の処理剤による処理を施された平版印刷版原版を、その後の取り扱いをしやすくするため、乾燥することが好ましい。乾燥方法としては、室内に放置する自然乾燥、熱風乾燥、ガムコーラーや自動現像機に付属する乾燥機を用いるなどの方法が挙げられる。

10

【0065】

〔平版印刷版原版〕

本発明の製版方法に用いられる平版印刷版原版は、支持体上に、印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能であり、露光により硬化するネガ型画像記録層を有する。ネガ型画像記録層は、現像されやすさおよび良好な耐刷性が得られる点から、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物、および(3)疎水性バインダーポリマーを必須成分として含有する重合性の画像記録層である。以下、画像記録層、支持体など平版印刷版原版の構成要素および成分について説明する。

20

【0066】

(画像記録層)

<重合開始剤>

本発明に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルまたは酸を発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このような重合開始剤としては、公知のラジカル発生剤または酸発生剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

【0067】

上記のラジカルまたは酸を発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

30

【0068】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull. Chem. Soc. Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt、「Journal of Heterocyclic Chemistry」1(No. 3), (1970)に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

40

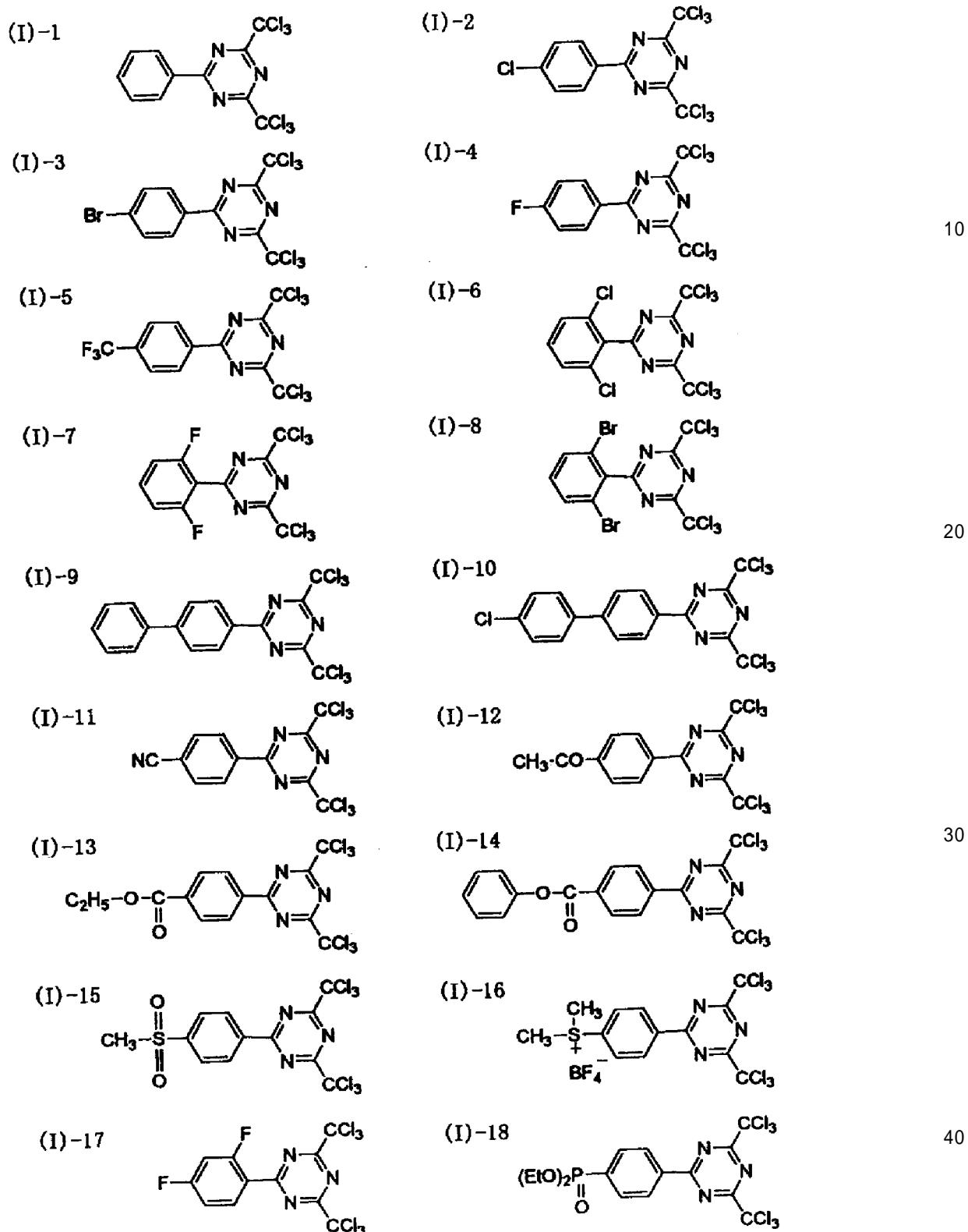
【0069】

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、S-トリアジン環に結合したS-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合した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

50

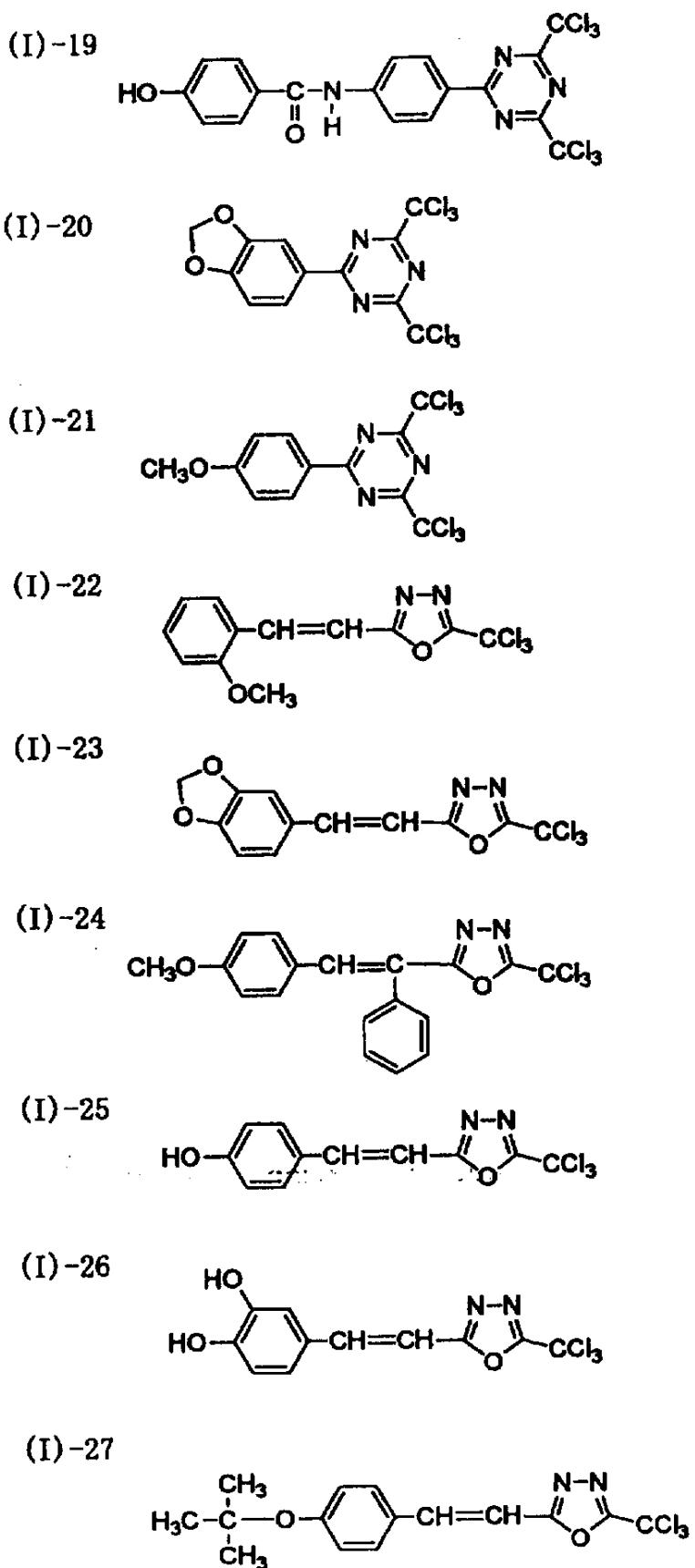
ロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 , 4 - エポキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2 , 4 - ブタジエニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - 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 - ト里斯(ジプロモメチル) - s - トリアジン、2 , 4 , 6 - ト里斯(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4 , 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジンや下記化合物等が挙げられる。
【0070】

【化14】



【0071】

【化15】



【0072】

50

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、-ヒドロキシ-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 7 3 〕

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

【 0 0 7 4 】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサンオキサイド、アセチルアセトンオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルオキシ)-3,3',5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルオキシ)ブタン、tert-ブチルハイドロオキサイド、クメンハイドロオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロオキサイド、tert-ブチルクミルオキサイド、ジクミルオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルオキシ)ヘキサン、2,5-オキサンオイルオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルオキサイド、ジイソプロピルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)オキシジカーボネート、tert-ブチルオキシアセテート、tert-ブチルオキシビバレート、tert-ブチルオキシネオデカノエート、tert-ブチルオキシオクタノエート、tert-ブチルオキシラウレート、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-ブチルオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

(0 0 7 5)

ニル - Ti - ビス - 2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、特開平1 - 304453号公報、特開平1 - 152109号公報記載の鉄 - アレン錯体等が挙げられる。

【0076】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6 - 29285号公報、米国特許第3 , 479 , 185号、同第4 , 311 , 783号、同第4 , 622 , 286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2 , 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - ブロモフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o , p - ジクロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラ(m - メトキシフェニル)ビイジダゾール、2 , 2' - ビス(o , o' - ジクロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0077】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62 - 143044号、特開昭62 - 150242号、特開平9 - 188685号、特開平9 - 188686号、特開平9 - 188710号、特開2000 - 131837号、特開2002 - 107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002 - 116539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 - 157623号公報、特開平6 - 175564号公報、特開平6 - 175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6 - 175554号公報、特開平6 - 175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9 - 188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6 - 348011号公報、特開平7 - 128785号公報、特開平7 - 140589号公報、特開平7 - 306527号公報、特開平7 - 292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

【0078】

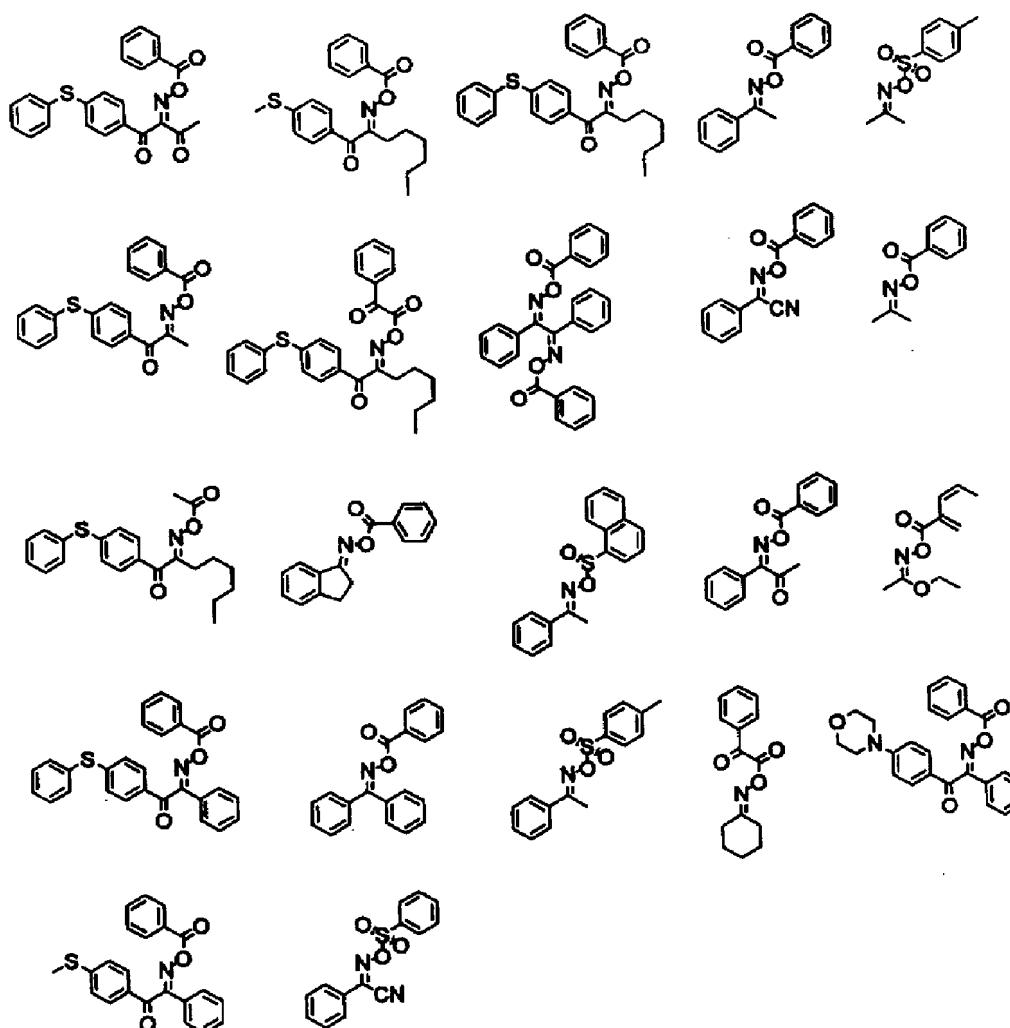
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61 - 166544号公報、特開2003 - 328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

【0079】

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

【0080】

【化16】



【0081】

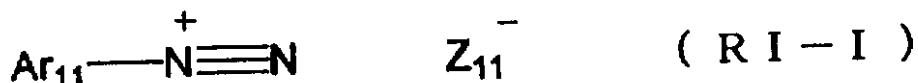
上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104、143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 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。

【0082】

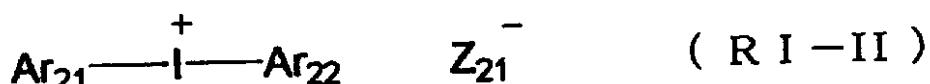
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(RI-I)~(RI-II)で表されるオニウム塩である。

〔 0 0 8 3 〕

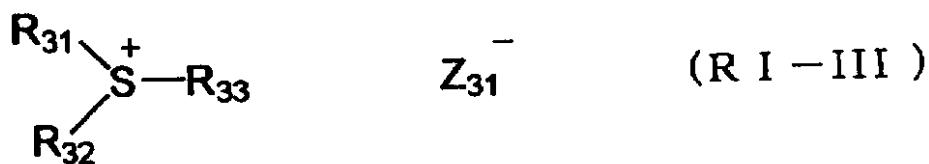
【化 1 7】



10



30



[0 0 8 4]

式 (R I - I) 中、 $A_{r_{11}}$ は置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好みの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、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11^-} は 1 値の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好みのものである。

【 0 0 8 5 】

式(R I - I I)中、 $A_{r_{21}}$ および $A_{r_{22}}$ は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好みの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、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^- は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好みである。

30

40

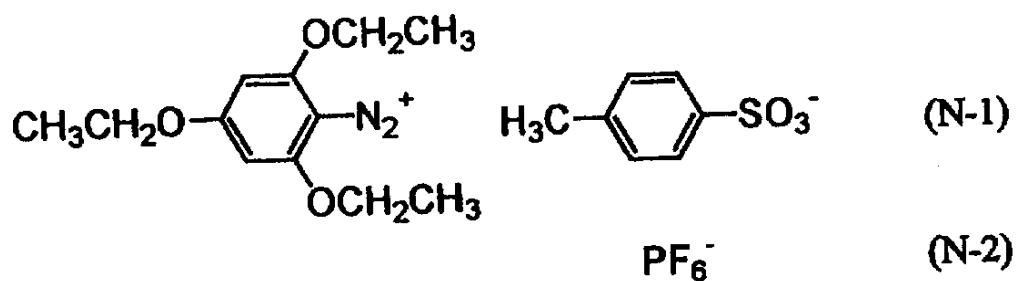
50

【0086】

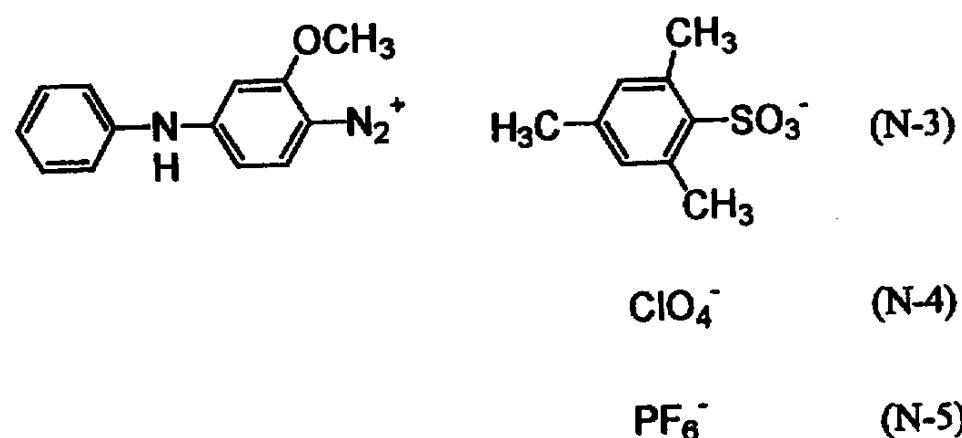
式(R₁ - R₃)中、R₃₁、R₃₂およびR₃₃は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。Z₃₁⁻は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。10

【0087】

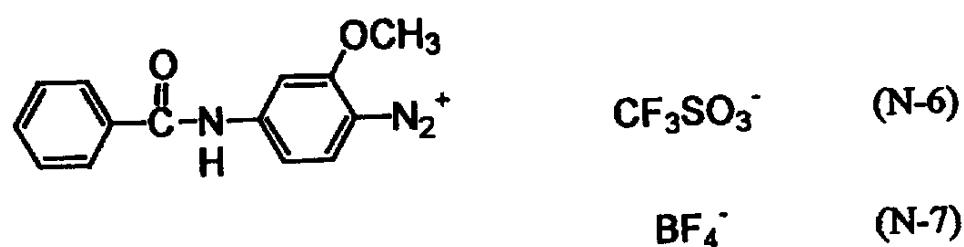
【化18】



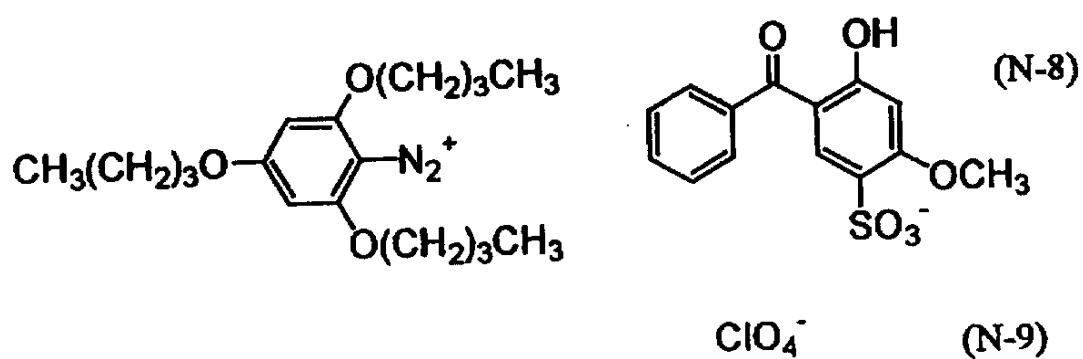
10



20



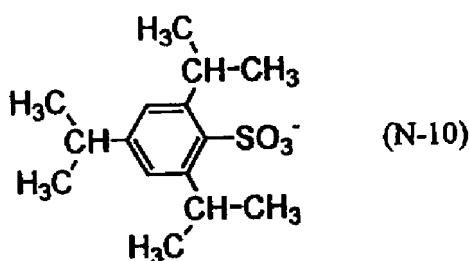
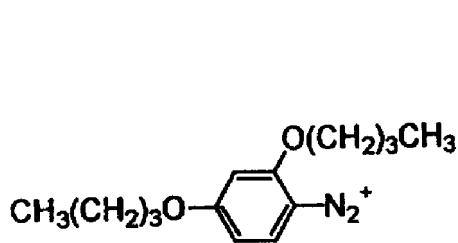
30



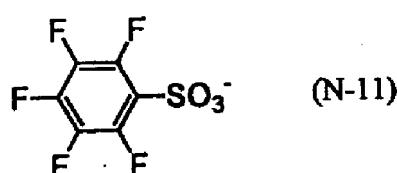
40

【0088】

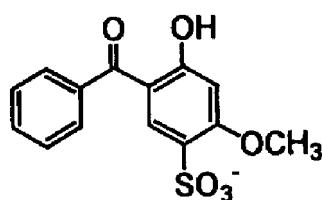
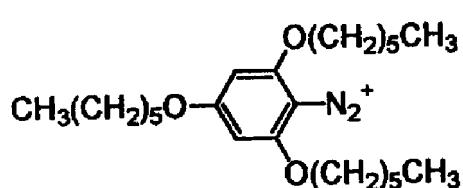
【化19】



10



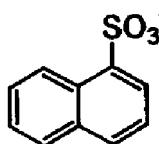
20



(N-13)



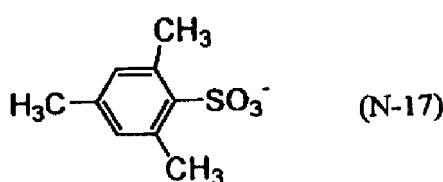
30



(N-15)

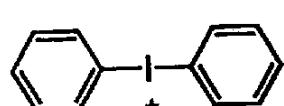


40



【0089】

【化 2 0】

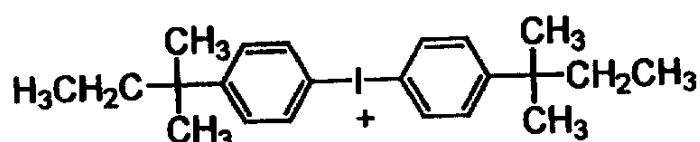


(I-1)

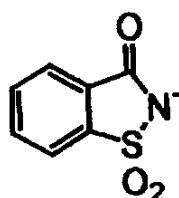


(I-2)

10



(I-3)

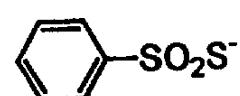


(I-9)

20



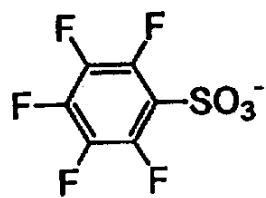
(I-4)



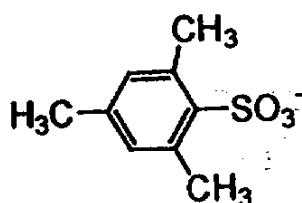
(I-10)



(I-5)

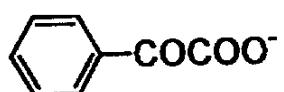


(I-6)

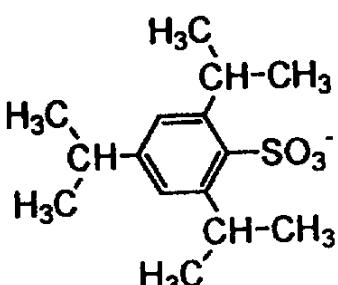


(I-11)

30



(I-7)



(I-12)

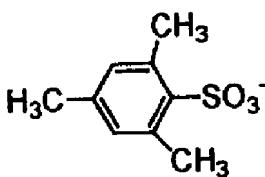
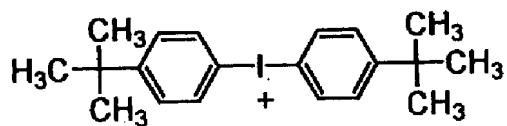
40



(I-8)

【 0 0 9 0 】

【化 2 1】



(I-13)

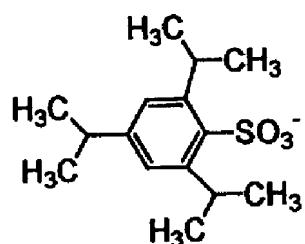
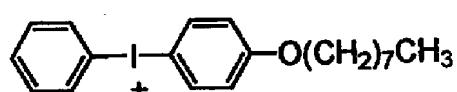


(I-14)



(I-15)

10

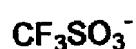


(I-16)

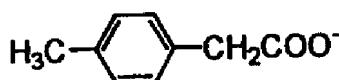


(I-17)

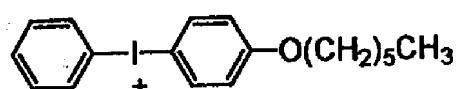
20



(I-18)

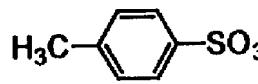
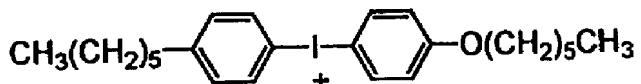


(I-19)

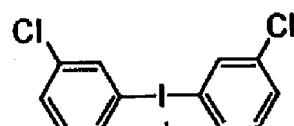


(I-20)

30



(I-21)

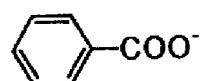


(I-22)



(I-23)

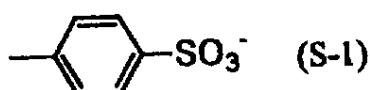
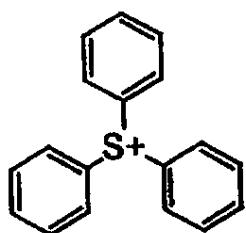
40



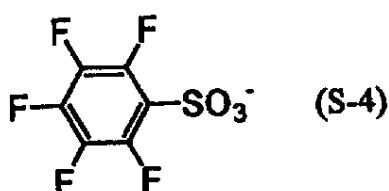
(I-18)

【 0 0 9 1 】

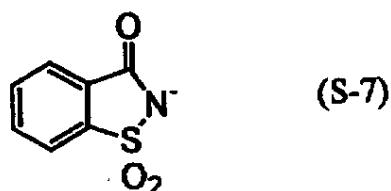
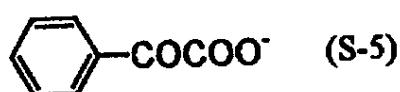
【化 2 2】



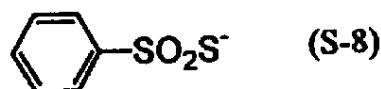
10



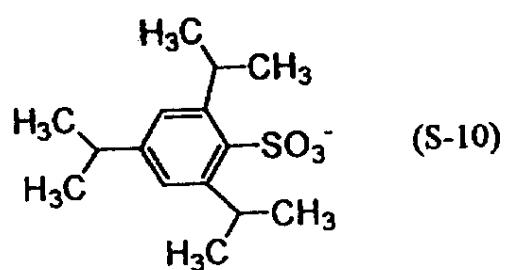
20



30



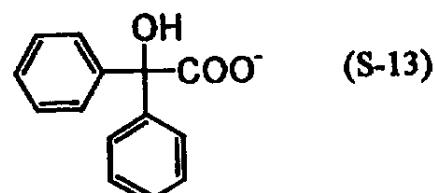
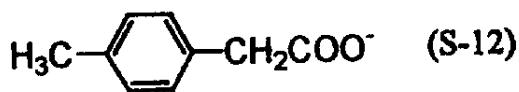
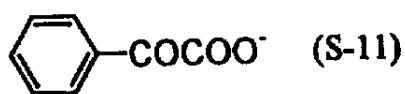
40



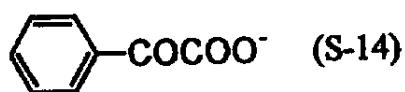
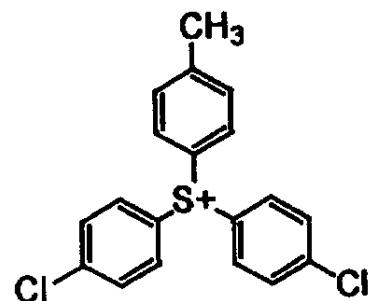
【0092】

50

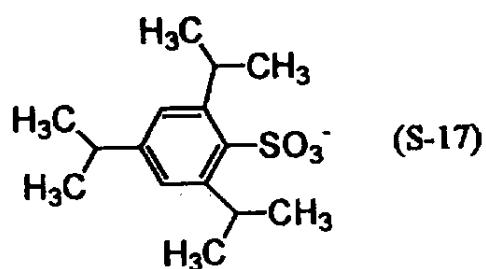
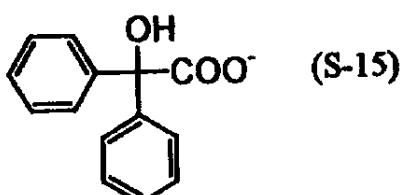
【化23】



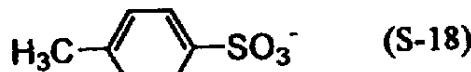
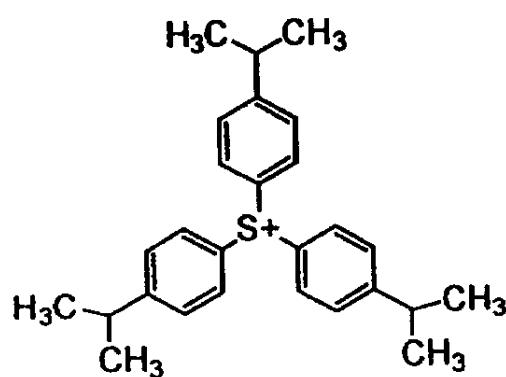
10



20



30



40

【0093】

50

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、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、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。

【0094】

これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。これらの重合開始剤は、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。

【0095】

<重合性化合物>

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、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ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。このような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、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基など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なども好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基など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、更にハロゲン基や、トシリオキシ基など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、ステレン、ビニルエーテルなどに置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0096】

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、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸E-O変性トリアクリレートなどがある。

【0097】

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

10

20

30

40

50

レングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタンなどがある。

【0098】

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などがある。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などがある。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などがある。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などがある。

【0099】

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なども好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0100】

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などがある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

【0101】

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

【0102】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$ (A)
(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0103】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の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。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の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。

【0104】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭

10

20

30

40

50

52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類など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号の公報に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なども挙げができる。

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。更に日本接着協会誌vol.20, No.7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー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。

【0105】

本発明に用いられるビニルエーテル基を有する化合物としては、特開2002-029162号公報に記載の化合物が挙げられる。具体例として、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,2-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3,5-トリス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ビフェニル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルエーテル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルメタン、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ナフタレン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フラン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}チオフェン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フェニル]プロパン{ビスフェノールAのビス(ビニルオキシエチル)エーテル}、2,2-ビス{4-(ビニルオキシメチルオキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{4-(ビニルオキシ)フェニル}プロパンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0106】

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、添加量などの使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

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

また、画像記録層中の他の成分(例えば非水溶性高分子、開始剤、着色剤など)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうことがある。また、基板や後述の保護層など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得る。

【0107】

上記重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0108】

<疎水性バインダーポリマー>

本発明の画像記録層に用いられる疎水性バインダーポリマーとしては、非水溶性ポリマーが好ましく用いられる。さらに、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基などの酸基を実質的に含有しないものが好ましい。

10

20

30

40

50

バインダーポリマーの酸価（ポリマー 1 g あたりの酸含率を化学等量数で表したもの）は、0.3 meq / g 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1 meq / g 以下である。

すなわち、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、水及び pH 10 以上の水溶液に対し不溶であることが好ましく、疎水性バインダーポリマーの水及び pH 10 以上の水溶液に対する溶解度が、0.5 質量% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1 質量% 以下である。このような疎水性バインダーポリマーを用いることによって、画像記録層の膜強度、耐水性および着肉性が向上して、耐刷性の向上が得られる。

【0109】

疎水性バインダーポリマーとしては、本発明の平版印刷版の性能を損なわない限り、好ましくは、上記範囲であれば、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。

このような疎水性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、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂が好ましく、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が好ましい。より具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルと（メタ）アクリル酸エステルのエステル残基（-COOR）の R に -CH₂CH₂O - 単位または -CH₂CH₂NH - 単位を含む（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体が特に好ましい。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好ましいアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。好ましい（メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸ベンジルが挙げられる。

【0110】

さらに、疎水性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、架橋性をもたせることができる。疎水性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。分子中にエチレン性不飽和結合を有する疎水性バインダー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。

【0111】

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、- (CH₂)_n CR¹ = CR² R³、- (CH₂O)_n CH₂ CR¹ = CR² R³、- (CH₂CH₂O)_n CH₂ CR¹ = CR² R³、- (CH₂)_n - O - CO - CR¹ = CR² R³ および - (CH₂CH₂O)₂ - X (式中、R¹ ~ R³ 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、R¹ と R² または R³ 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、-CH₂CH=CH₂ (特公平 7-21633 号公報に記載されている。)、-CH₂CH₂O-CH₂CH=CH₂、-CH₂C(CH₃)=CH₂、-CH₂CH=CH-C₆H₅、-CH₂CH₂OOCOCH=CH-C₆H₅、-CH₂CH₂-NHCOO-CH₂CH=CH₂ および -CH₂CH₂O-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、-CH₂CH=CH₂、-CH₂CH₂-Y (式中、Y はシクロヘキセン残基を表す。)、-CH₂CH₂-OCO-CH=CH₂ が挙げられる。

【0112】

架橋性を有する疎水性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

10

20

30

40

50

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。

【0113】

疎水性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、疎水性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。

【0114】

また、水溶液に対する現像性向上という観点からバインダーポリマーは親水的であることも好ましく、さらに耐刷性向上という観点からバインダーポリマーは画像記録層中に含まれる重合性化合物と相溶性が良いことが重要であり、すなわち親油的であることが好ましい。このような見地から本発明では、現像性と耐刷性を向上させるため疎水性バインダーポリマー中に親水性基と親油性基とを共重合させることも有効である。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、エチレンオキシ基、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等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0115】

疎水性バインダーポリマーは、重量平均分子量が 5000 以上であるのが好ましく、1 万 ~ 30 万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が 1000 以上であるのが好ましく、2000 ~ 25 万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）は、1.1 ~ 1.0 であるのが好ましい。

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

【0116】

疎水性バインダーポリマーは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

疎水性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 ~ 90 質量 % であり、10 ~ 70 質量 % であるのが好ましく、10 ~ 60 質量 % であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0117】

<赤外線吸収剤>

赤外線を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて赤外線吸収剤を用いることができる。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、重合開始剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760 ~ 1200 nm に吸収極大を有する染料または顔料である。

【0118】

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）などの文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチル染料、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などの染料が挙げられる。

【0119】

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 号など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 号などの公報に記載されているメチル染料、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

10

20

30

40

50

号、特開昭 60 - 63744 号などの公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭 58 - 112792 号などの公報に記載されているスクワリリウム色素、英國特許第 434,875 号明細書記載のシアニン染料などを挙げることができる。

【0120】

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

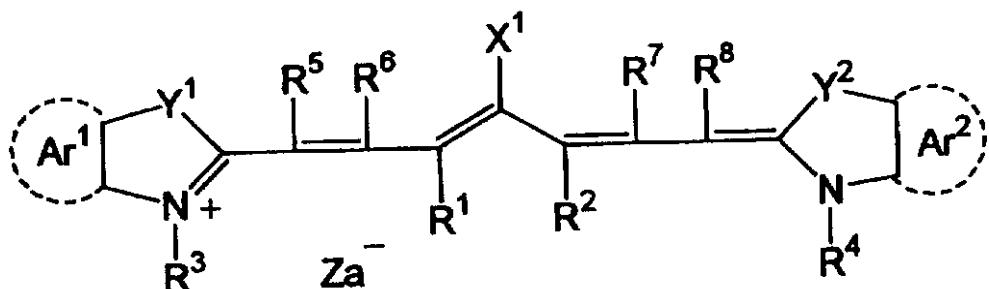
【0121】

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

【0122】

【化 24】

一般式(II)

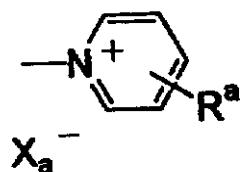


【0123】

一般式(II)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹または以下に示す基を表す。

【0124】

【化 25】



【0125】

10

20

30

40

50

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、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換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す。

【0126】

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。記録層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、更に、 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

【0127】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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る。 Y^1 、 Y^2 は、それ同じでも異なっていてもよく、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 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(II)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 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、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、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

【0128】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(II)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]から[0019]に記載されたものを挙げることができる。

30

また、特に好ましい他の例としてさらに、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ることができる。

【0129】

本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーアインデックス(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。

【0130】

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、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックなどが使用できる。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。

40

【0131】

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

50

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など）を顔料表面に結合させる方法などが考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）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。

【0132】

顔料の粒径は0.01～10μmの範囲にあることが好ましく、0.05～1μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1μmの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層塗布液中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。

【0133】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造など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、K Dミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーなどが挙げられる。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。

【0134】

これらの赤外線吸収剤の画像記録層への添加は、重合反応を阻害する副作用を抑制するため、必要最小量とすることが好ましい。

【0135】

これらの赤外線吸収剤は、画像記録層の全固形分に対し0.001～50質量%が好ましく、より好ましくは0.005～30質量%、特に好ましくは0.01～10質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、画像記録層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高感度が得られる。

【0136】

<増感剤>

250～420nmの光を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて増感剤を用いることによりラジカル発生効率を高めることもできる。

【0137】

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

【0138】

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(111)で表わされる化合物が挙げられる。

【0139】

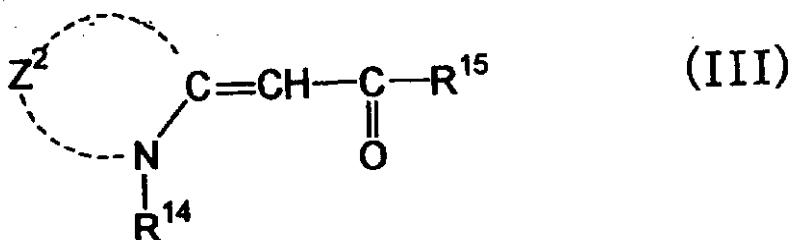
10

20

30

40

【化26】



10

【0140】

式中、R¹⁴はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など）を表わす。R¹⁵はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など）を表わす。

【0141】

Z²は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類（ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど）、ナフトチアゾール類（-ナフトチアゾール、-ナフトチアゾールなど）、ベンゾセレナゾール類（ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど）、ナフトセレナゾール類（-ナフトセレナゾール、-ナフトセレナゾールなど）、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど）、ナフトオキサゾール類（-ナフトオキサゾール、-ナフトオキサゾールなど）を表わす。

20

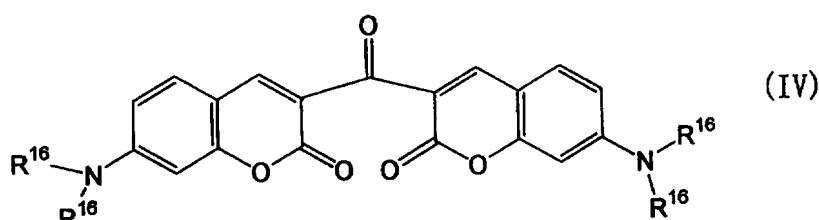
【0142】

一般式(III)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ²、R¹⁴およびR¹⁵を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(IV)で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

30

【0143】

【化27】



40

【0144】

ここでR¹⁶はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

【0145】

これら増感剤は、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。

【0146】

50

<マイクロカプセル>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分および後述のその他の構成成分を画像記録層に含有させる方法として、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に添加することができる。その場合、各構成成分はマイクロカプセル内および外に、任意の比率で含有させることができる。

【0147】

画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシア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。

【0148】

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、上記の非水溶性高分子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。

【0149】

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

【0150】

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0151】

<親水性ポリマー>

本発明の平版印刷版原版における画像記録層には、現像性の向上、マイクロカプセルの分散安定性の向上などのため、親水性ポリマーを含有させることができる。

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

【0152】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、

10

20

30

40

50

酢酸ビニル - マレイン酸コポリマー類、ステレン - マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシピロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が 60 モル%以上、好ましくは 80 モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N - メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。
10

【0153】

親水性ポリマーは、重量平均分子量が 5000 以上であるのが好ましく、1 万 ~ 30 万であるのがより好ましい。親水性ポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

親水性ポリマーの画像記録層への含有量は、画像記録層全固形分の 20 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましい。
20

【0154】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、現像性の促進および塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

界面活性剤は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0155】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。
30

【0156】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリノトリウム塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド
40

硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0157】

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

10

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

【0158】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0159】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーグ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、パーグルオロアルキルカルボン酸塩、パーグルオロアルキルスルホン酸塩、パーグルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーグルオロアルキルベタイン等の両性型；パーグ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；パーグルオロアルキルアミノキサイド、パーグルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーグ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、パーグルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーグルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーグ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。

20

【0160】

30

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて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、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

【0161】

<着色剤>

本発明では、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号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

40

【0162】

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

【0163】

50

< 焼き出し剤 >

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸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。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、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【 0 1 6 4 】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット 2 B、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、コンゴーフレッド、ベンゾブループリン 4 B、ナフチルレッド、ナイブルー 2 B、ナイブルー 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、ビクトリアピュアブルー B O H [保土ヶ谷化学(株) 製]、オイルブルー # 6 0 3 [オリエント化学工業(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 [オリエント化学工業(株) 製]、オイルスカーレット # 3 0 8 [オリエント化学工業(株) 製]、オイルレッド O G [オリエント化学工業(株) 製]、オイルレッド R R [オリエント化学工業(株) 製]、オイルグリーン # 5 0 2 [オリエント化学工業(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ン、2 - カルボキシアニリノ - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2 - カルボキシステアリルアミノ - 4 - p - N , N - ビス(ヒドロキシエチル)アミノ - フェニルイミノナフトキノン、1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、1 - ナフチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン等の染料や p , p' , p" - ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【 0 1 6 5 】

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

【0166】

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、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01～1.5質量%の割合である。

【0167】

<重合禁止剤>

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

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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。

【0168】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1～約1.0質量%であるのが好ましい。

【0169】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は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3.0質量%以下であるのが好ましい。

【0170】

<無機微粒子>

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、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。これらは光熱変換性でなくとも、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5nm～10μmであるのが好ましく、0.5～3μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、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、2.0質量%以下であるのが好ましく、1.0質量%以下であるのがより好ましい。

【0171】

10

20

30

40

50

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール等のグリコール類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、ペニタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、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等が挙げられる。

10

【0172】

<画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、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。

20

本発明の画像記録層は、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、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【0173】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3~3.0g/m²が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

30

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、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0174】

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

40

【0175】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金

50

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。

【0176】

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

【0177】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

10

【0178】

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

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流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。

20

【0179】

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

【0180】

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。

30

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/dm²、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/m²であるのが好ましく、1.5~4.0g/m²であるのがより好ましい。この範囲内で、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。

【0181】

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もよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の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、マイクロポアの封孔処理、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の方法も行うことができる。

40

【0182】

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など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

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。

50

【0183】

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号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の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。

【0184】

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ニートの加水分解、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。中でも、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。

10

【0185】

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ット剤を分散したポリマー層等が使用できる。

20

【0186】

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

30

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

【0187】

(下塗り層)

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、画像記録層は下塗り層の上に設けられる。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性を強化し、また、未露光部においては、画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

40

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1~100mg/m²であるのが好ましく、1~30mg/m²であるのがより好ましい。

【0188】

50

(保護層)

本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、画像記録層の上に水可溶な保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じるラジカル重合反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。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が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の簡易現像の水溶液によって容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。10

【0189】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。20

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100%加水分解された重合度300～2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。30

【0190】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用等)、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど(すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど)、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時に不要な重合反応、画像露光時に不要なカブリ、および画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25、1気圧下における酸素透過性Aが0.2A20(cc/m²·day)であることが好ましい。25

【0191】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を上記水溶性高分子化合物に対して数質量%添加することができる。40

【0192】

また、画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。すなわち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分にお50

いて、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0193】

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

【0194】

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

【0195】

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

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0196】

（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を設けることができる。

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

【0197】

<露光>

本発明の製版方法においては、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー走査露光することにより画像様に露光される。露光光源としては、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンゲステンランプ、ハロゲンランプ、紫外光レーザー、可視光レーザー、赤外光レーザーが挙げられる。特にレーザーが好ましく、250~420nmの範囲の光を放射する半導体レーザー、760~1200nmの範囲の赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーなどが挙げられる。レーザーを用いる場合は、デジタルデータに従って、画像様に走査露光することが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

【実施例】

【0198】

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。なお、実施例1~12及び26~31は参考例である。

【0199】

支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミニン酸ソーダ水溶液を用いて50度で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/cm³）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度の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに60度で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

10

20

30

40

50

エッティング量は約 3 g / m² であった。

【0200】

次に、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 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 T P が 0.8 msec、d u t y 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 30 A / dm²、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 175 C / dm² であった。

その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0201】

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 50 C / dm² 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。この板を 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 15 A / dm² で 2.5 g / m² の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。この基板の中心線平均粗さ (Ra) を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.51 μm であった。

【0202】

次に、下記下塗り液 (1) を乾燥塗布量が 10 mg / m² になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体 (A) を作製した。

20

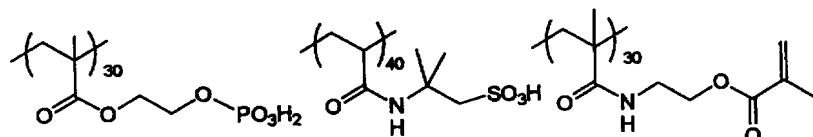
【0203】

下塗り液 (1)

・下記の下塗り化合物 (1)	0.017 g
・メタノール	9.00 g
・水	1.00 g

【0204】

【化28】



下塗り化合物 (1)

30

【0205】

（平版印刷版原版 A の作製）

上記の下塗り層を付与した支持体 (A) 上に、画像記録層塗布液 (1) をバー塗布した後、100、75 秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m² の画像記録層を形成してその上に、更に下記組成の保護層塗布液を乾燥時の塗布量が 1.0 g / m² となるよう 40 にバーを用いて塗布した後、100 90 秒の条件にてオーブンで乾燥し、平版印刷版原版 A を得た。

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

【0206】

感光液 (1)

・下記バインダーポリマー (1)	0.162 g
・下記重合開始剤 (1)	0.100 g

40

50

・下記赤外線吸収剤 (1)	0 . 0 2 0 g
・重合性化合物、アロニックス M-215 (東亜合成(株)製)	0 . 3 8 5 g
・下記フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 4 4 g
・メチルエチルケトン	1 . 0 9 1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8 . 6 0 9 g

【0207】

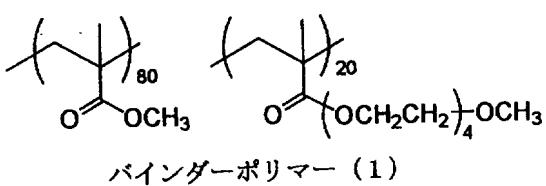
マイクロカプセル液 (1)

・下記の通り合成したマイクロカプセル (1)	2 . 6 4 0 g
・水	2 . 4 2 5 g

【0208】

【化29】

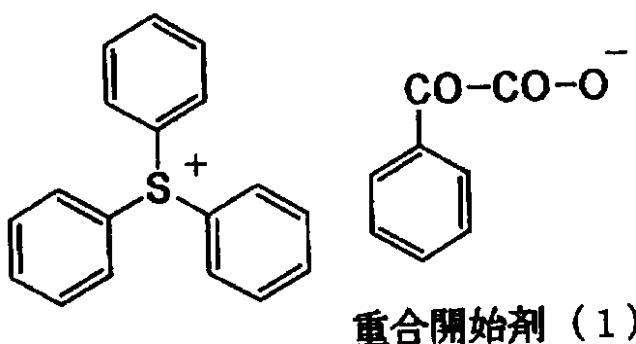
10



【0209】

【化30】

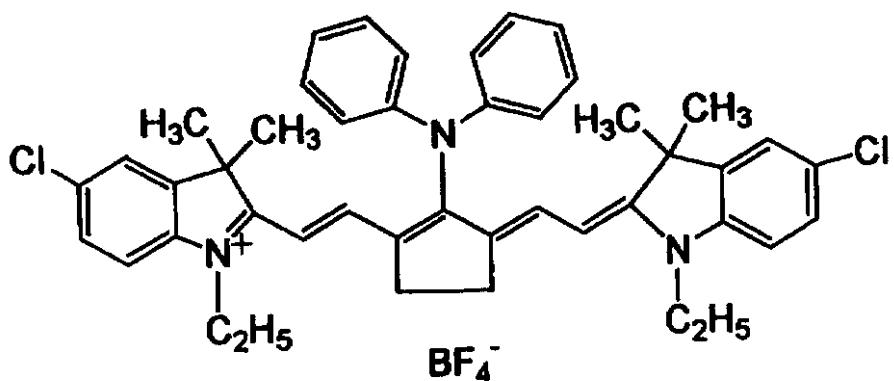
20



30

【0210】

【化31】



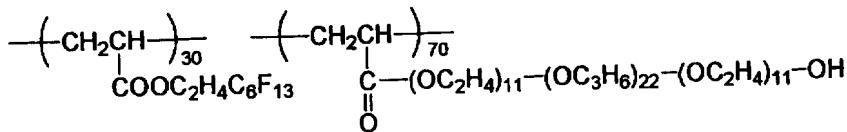
40

赤外線吸収剤 (1)

50

【0211】

【化32】



フッ素系界面活性剤(1)

【0212】

10

マイクロカプセル(1)の合成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアート付加体(三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N、75%酢酸エチル溶液)10g、アロニックスM-215(東亞合成(株)製)6.00g、およびバイオニンA-41C(竹本油脂(株)製)0.12gを酢酸エチル16.67gに溶解した。水相成分としてポリビニルアルコールPVA-205((株)クラレ製)の4質量%水溶液37.5g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12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、40で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固体分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2μmであった。

20

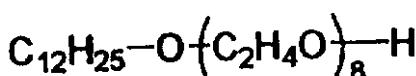
【0213】

保護層塗布液

・水	8.8g
・ポリビニルアルコールPVA105((株)クラレ製)	10g
・ポリエチレングリコール(分子量2000)	2g
・下記の界面活性剤	1g

【0214】

【化33】



界面活性剤

30

【0215】

(平版印刷版原版Bの作製)

上記支持体(A)に、下記組成の画像記録層塗布液(3)をバー塗布した後、100、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量1.4g/m²の画像記録層を形成し、この上に上記組成よりなる保護層塗布液(1)を、乾燥塗布質量が0.5g/m²となるように塗布し、120で1分間乾燥して平版印刷版原版Bを得た。

40

【0216】

画像記録層塗布液(3)

・上記バインダーポリマー(1)	2.0g
・重合性化合物	1.5g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート	
(東亞合成(株)製、アロニックスM-315)	
・下記(1)で表される化合物	0.15g
・下記(2)で表される化合物	0.20g
・下記(3)で表される化合物	0.4g

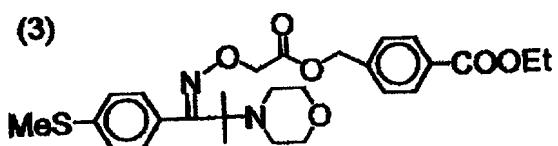
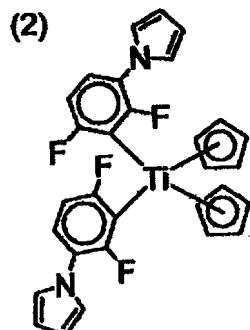
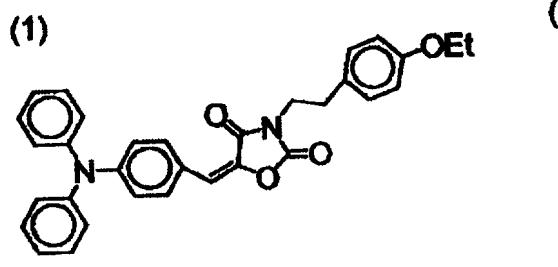
50

・エチルバイオレット	0 . 1 g
・熱重合禁止剤	0 . 1 g
N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	
・上記水溶性フッ素系界面活性剤(1)	0 . 0 2 g
・テトラエチルアミン塩酸塩	0 . 0 6 g
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 7 . 5 g
・メチルエチルケトン	1 9 . 0 g

【0217】

【化34】

10



20

【0218】

処理液の作製

下記の表1に組成を示した処理液1～20を作製した。表中の単位は[g]である。

【0219】

【表1】

処理液 (pH)	処理液1 (9.3)	処理液2 (8.5)	処理液3 (7.6)	処理液4 (9.0)	処理液5 (8.8)	処理液6 (8.2)	処理液7 (3.2)	処理液8 (6.5)	処理液9 (5.7)	処理液10 (5.5)
水	9590	9590	9590	9550	9550	9550	9370	8970	8970	8970
アニオンⅡ-13	400			200	200			400		
アニオンⅠ-23	400			200	200		200		400	
ノンイオ-1				400		200	200			400
ベンジルアルコール					50					
エチレングリコール						50		50		
グリセリン								150	150	150
アラビアガム								400	400	400
酵素変性馬鉢鱗粉								50	50	50
ジオキチルスルホコハク酸 エスチルのナトリウム塩								10	10	10
第一様酸アンモニウム								10	10	10
クエン酸								10	10	10
EDTA-4-ナトリウム塩	10	10	10				10	10	10	10
2-ブロモ-2-ニトロブロバン -1,3ジオール										
2-メチル-4-イソチアツリン -3-オール										
合計	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000

10

20

30

40

【0220】

【表2】

処理液 (pH)	処理液11 (6.2)	処理液12 (6.4)	処理液13 (6.5)	処理液14 (3.2)	処理液15 (6.5)	処理液16 (5.7)	処理液17 (5.5)	処理液18 (6.2)	処理液19 (6.4)	処理液20 (6.5)
水	8920	8920	8920	9369.9	8969.9	8969.9	8969.9	8919.9	8919.9	8919.9
アニオンⅢ-13	400				400			400		
アニオンⅠ-23		400				400			400	
アニオンⅣ-1			400				400			400
ベンジルアルコール	50	50	50						50	50
イチレンクリコール										
グリセリン										
アラビアガム	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
酵素変性馬鈴薯澱粉	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
ジオクチルスルホコハク酸 エステルのナトリウム塩	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
第一磷酸アンモニウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ケエン酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
EDTA-4-ナトリウム塩	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2-ブロモ-2-ニトロプロパン -1,3ジオール				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2-メチル-4-イソチアツリ -3-オノ				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000

【0221】

10

20

30

40

50

製版評価（現像性の評価）

得られた平版印刷版Aは、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のC r e o社製T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V Xにて、出力9W、外面ドラム回転数210r p m、解像度2400d p iの条件で画像様露光を行った。

平版印刷版Bは、出力30mWの405nm半導体レーザーを用いて、エネルギー密度0.5mJ/cm²解像度2400d p iの条件にて画像様露光を行った。

【0222】

次に図1に示すような処理機を用いて処理を行った。現像槽106処理液の液温は25の条件で行った。図中の108は搬送ローラであり、入口から出口の通過時間は15秒に設定した。図中の112は回転ブラシであり、搬送方向に対して順転方向に280mm/秒の速度で回転させた。現像槽から排出された平版印刷版原版は自然乾燥により乾燥させた。処理液1~6は処理した後、処理液7で再処理を行った。処理液8~13及び15~20はそれぞれの液で処理後乾燥させた。

現像できたものは、できなかったものは×で表す。

【0223】

印刷

自然乾燥させた平版印刷版原版をハイデルベルグ社製印刷機S O R - Mのシリンドーに取り付けた。湿し水（E U - 3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比））とT R A N S - G (N) 墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を500枚行った。

汚れなかったものは、汚れたものは×で表す。

結果を表2に示す。

【0224】

表2

	平版印刷版	処理液	未露光部 現像性	印刷時の 非画像部汚れ
実施例1	平版印刷版A	1,7	○	○
実施例2	平版印刷版A	2,7	○	○
実施例3	平版印刷版A	3,7	○	○
実施例4	平版印刷版A	4,7	○	○
実施例5	平版印刷版A	5,7	○	○
実施例6	平版印刷版A	6,7	○	○
実施例7	平版印刷版A	8	○	○
実施例8	平版印刷版A	9	○	○
実施例9	平版印刷版A	10	○	○
実施例10	平版印刷版A	11	○	○
実施例11	平版印刷版A	12	○	○
実施例12	平版印刷版A	13	○	○
実施例13	平版印刷版B	1,7	○	○
実施例14	平版印刷版B	2,7	○	○
実施例15	平版印刷版B	3,7	○	○
実施例16	平版印刷版B	4,7	○	○
実施例17	平版印刷版B	5,7	○	○
実施例18	平版印刷版B	6,7	○	○
実施例19	平版印刷版B	8	○	○
実施例20	平版印刷版B	9	○	○
実施例21	平版印刷版B	10	○	○
実施例22	平版印刷版B	11	○	○
実施例23	平版印刷版B	12	○	○
実施例24	平版印刷版B	13	○	○
実施例26	平版印刷版A	15	○	○
実施例27	平版印刷版A	16	○	○
実施例28	平版印刷版A	17	○	○
実施例29	平版印刷版A	18	○	○
実施例30	平版印刷版A	19	○	○
実施例31	平版印刷版A	20	○	○
実施例33	平版印刷版B	15	○	○
実施例34	平版印刷版B	16	○	○
実施例35	平版印刷版B	17	○	○
実施例36	平版印刷版B	18	○	○
実施例37	平版印刷版B	19	○	○
実施例38	平版印刷版B	20	○	○
比較例1	平版印刷版B	1	○	×
比較例2	平版印刷版B	水	×	×

10

20

30

40

【0225】

上記の結果から、本発明の実施例1～38は、比較例に比べて、現像性および耐汚れ性が明らかに優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0226】

【図1】現像機の模式図

50

【符号の説明】

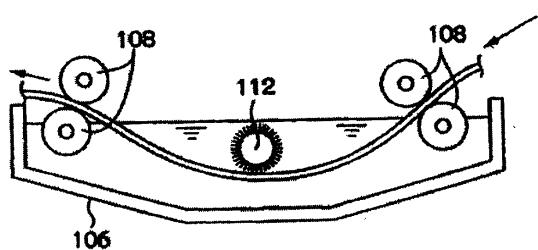
【0227】

106 現像槽

108 搬送ローラ

112 回転ブラシ

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-107718(JP,A)
特開2003-315986(JP,A)
特開2001-175004(JP,A)
特開2004-126266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42