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

特許第4393258号
(P4393258)

(45)発行日　平成22年1月6日(2010.1.6)　(24)登録日　平成21年10月23日(2009.10.23)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40	501

請求項の数 2　(全 52 頁)

(21)出願番号　特願2004-120695 (P2004-120695)
(22)出願日　平成16年4月15日 (2004.4.15)
(65)公開番号　特開2005-99685 (P2005-99685A)
(43)公開日　平成17年4月14日 (2005.4.14)
審査請求日　平成19年1月26日 (2007.1.26)
(31)優先権主張番号　特願2003-306918 (P2003-306918)
(32)優先日　平成15年8月29日 (2003.8.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】画像記録材料及び平版印刷版

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
陽極酸化処理されたアルミニウム支持体と、該支持体における陽極酸化皮膜上に直接設けられ、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーを含有する中間層と、ノボラック型フェノール樹脂を５０質量％以上及び光熱変換剤を含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層と、を順次設けてなる画像記録材料。
【請求項２】
陽極酸化処理されたアルミニウム支持体と、該支持体における陽極酸化皮膜上に直接設けられ、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーを含有する中間層と、ノボラック型フェノール樹脂を５０質量％以上及び光熱変換剤を含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層と、を順次設けてなる平版印刷版原版を赤外線レーザ露光処理、及び、現像処理した後、１５０～３００℃で加熱処理して得られることを特徴とする平版印刷版。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、赤外線の露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型感光層を備える画像記録材料に関し、より詳細には、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版として応用可能な画像記録材料に関する。
【背景技術】

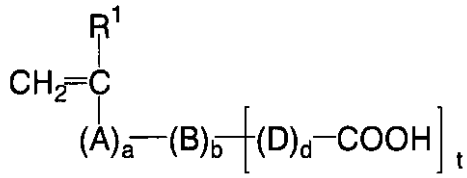
【０００２】
従来、種々の感光性組成物が可視画像形成や平版印刷版材料として使用されている。また、平版印刷における近年のレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは、高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のディジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。
【０００３】
赤外線レーザ用ポジ型画像記録材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂（以下、適宜、「アルカリ可溶性樹脂」と称する。）と、光を吸収し熱を発生するＩＲ染料等とを必須成分とするものである。ポジ型画像記録材料の画像形成機構に際しては、未露光部（画像部）において、ＩＲ染料等が、バインダー樹脂と相互作用を形成しバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、一方、露光部（非画像部）においては、発生した熱によりＩＲ染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まり、アルカリ現像液に溶解し得るようになって画像を形成する。
【０００４】
しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差、すなわち現像ラチチュードが未だ充分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起き易いという問題があった。
【０００５】
また、画像部においては、ＩＲ染料等が未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみであり、画像形成機構において画像部の強度が向上されるものではないため、充分な画像部強度を得ようとする場合には、その目的でポリマーを選択する試みがなされている。例えば、ノボラック樹脂を主たるバインダーとして用いる技術が提案されており（例えば、特許文献1参照。）、これにより、バーニング処理を行なうことで耐刷性の向上が実現されている。しかしながら、この記録層は耐薬品性に劣るという問題があった。
他方、記録層の耐薬品性向上の観点から、特定の構造を有するスルホンアミド系の共重合体をバインダーポリマーとして使用する画像記録材料が提案されている（例えば、特許文献２参照。）。ここに記載のポリマーはクリーナを用いた場合の耐刷性の向上は見られるものの、バーニング処理による耐刷性の向上は見られず、このように、バインダーポリマーの選択のみでは、バーニングなしでの耐薬品性とバーニング耐刷性とを充分に得るのは困難であった。
【０００６】
このため、支持体と記録層との間に所定の中間層を設けて耐刷性を向上する試みがなされており、ケイ酸塩による親水化処理を施した支持体上にカルボン酸基含有モノマーとオニウム塩含有モノマーとの共重合体を含有する中間層を設ける態様が記載されている（例えば、特許文献３参照。）。この方法によれば、耐刷性と非画像部の汚れ性は改良されるが、耐薬品性については、なお不充分であり、耐薬品性が良好であり、且つ、バーニング処理により耐刷性が著しく向上する画像記録材料が熱望されていた。なお、バーニング処理により得られる優れた耐刷性を、以下、バーニング耐刷性とも称する。
【特許文献１】特開平１０－２６８５１２号公報
【特許文献２】特開平１１－４４９５６号公報
【特許文献３】特開２０００－１０８５３８公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
上記従来の技術の欠点を考慮してなされた、本発明の目的は、画像部の耐刷性に優れ、バーニング処理により耐刷性が著しく向上し、且つ、耐薬品性に優れた、赤外線レーザ用画像記録材料を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】

【０００８】
本発明者等は鋭意研究の結果、側鎖に特定の反応性基を有する高分子化合物を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。
即ち、本発明の画像記録材料は、陽極酸化処理されたアルミニウム支持体と、該支持体における陽極酸化皮膜上に直接設けられ、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーを含有する中間層と、ノボラック型フェノール樹脂を５０質量％以上及び光熱変換剤を含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層と、を順次設けてなることを特徴とする。
また、本発明の平版印刷版は、陽極酸化処理されたアルミニウム支持体と、該支持体における陽極酸化皮膜上に直接設けられ、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー（以下、適宜、特定ポリマーと称する）を含有する中間層と、ノボラック型フェノール樹脂を５０質量％以上及び光熱変換剤を含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層と、を順次設けてなる平版印刷版原版を赤外線レーザ露光処理、現像処理した後、１５０～３００℃で加熱処理して得られることを特徴とする。
ここで、「順次設ける」とは、支持体上に、中間層、及び感光層がこの順に設けられることを指し、目的に応じて設けられる他の層（例えば、保護層、バックコート層、等）の存在を否定するものではない。
【０００９】
本発明の作用は明確ではないが、以下のように考えられる。
即ち、本発明に係る中間層に含有される側鎖にカルボン酸基を有するポリマーは、カルボン酸基の機能により、支持体表面に存在する陽極酸化皮膜との間に強固な相互作用を形成しうるため、支持体と感光層との密着性が向上し、耐薬品性を向上できるものと考えられる。また、感光層は、バーニング処理時に１５０～３００℃程度に加熱されることで、アルミニウム支持体側からも充分な熱エネルギーが供給され、感光層の主たる成分であるノボラック樹脂の機能により熱架橋構造を形成して、耐刷性が著しく向上するという優れたバーニング耐刷性を発現するものと推定される。
さらに、赤外線レーザー感光性ポジ型感光層は、露光時における支持体への熱拡散に起因して支持体表面近傍まで反応が進行せず、非画像部における感光層除去性が懸念される場合があるが、中間層を構成する特定ポリマーが側鎖にカルボン酸基を有するため、現像液に対する溶解性が良好であり、非画像部の汚れの発生が効果的に抑制されるものと考えられる。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、画像部における耐刷性に優れ、さらに、バーニング処理により著しい耐刷性の向上が見られ、且つ、耐薬品性にも優れた赤外線レーザ用ポジ型画像記録材料を提供することができる。また、該画像記録材料を用いることで、耐刷性、耐薬品性に優れた平版印刷版を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
本発明の画像記録材料は、陽極酸化されたアルミニウム支持体体と、該支持体における陽極酸化皮膜上に直接設けられ、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーを含有する中間層と、ノボラック型フェノール樹脂５０質量％以上及び光熱変換剤を含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層と、有する。
〔中間層〕
まず、本発明の特徴的な構成である中間層について述べる。
支持体と感光層との間に設けられる中間層は、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーを含有する。ここで用いられるポリマーは、側鎖にカルボン酸基を有するものであれば、特に制限はなく、側鎖にカルボン酸基を有するモノマーを重合させて得られたものであってもよく、また、ポリマーの側鎖にカルボン酸基を所定量導入したものであってもよい。なお、本発明でいうカルボン酸基は、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩を形成していてもよい。

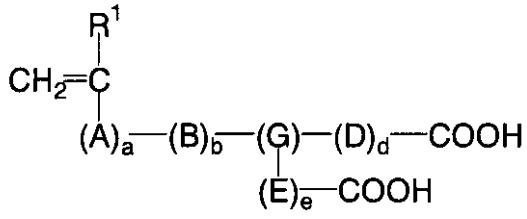
本発明に係る中間層用のポリマーとしては、例えば、主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであって、下記一般式（１）あるいは一般式（２）で表される側鎖にカルボン酸基を有するモノマーを重合成分として含むものが挙げられる。

【００１２】

【化１】



（１）



（２）

【００１３】

式中、Ａは２価の連結基を表す。Ｂは芳香族基あるいは置換芳香族基を表す。Ｄ及びＥはそれぞれ独立して２価の連結基を表す。Ｇは３価の連結基を表す。－ＣＯＯＨで表されるカルボン酸基は、アルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を形成していてもよい。R^1は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。ａ，ｂ，ｄ，ｅはそれぞれ独立して０または１を表す。ｔは１～３の整数である。

このようなモノマーの中でより好ましくは、Ａは－ＣＯＯ－または－ＣＯＮＨ－を表し、Ｂはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、導入可能な置換基としては水酸基、ハロゲン原子あるいはアルキル基が挙げられ、水酸基あるいは炭素数１～３のアルキル基が好ましい。Ｄ及びＥはそれぞれ独立してアルキレン基あるいは分子式が$C_nH_{2n}O$、$C_nH_{2n}S$あるいは$C_nH_{2n+1}N$で表される２価の連結基を表し、好ましくは炭素数１～２のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数１～２のアルキレン基を表す。Ｇは分子式がC_nH_{2n-1}、$C_nH_{2n-1}O$、$C_nH_{2n-1}S$あるいは$C_nH_{2n}N$で表される３価の連結基を表す。但し、ここで、ｎは１～１２の整数を表す。R^1は水素原子またはアルキル基を表す。ａ，ｂ，ｄ，ｅはそれぞれ独立して０または１を表すが、ａとｂは同時に０ではなく、好ましくは、ａは０であり、ｂは１である。

【００１４】

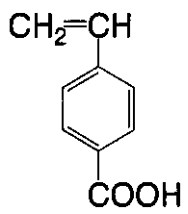
カルボン酸基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

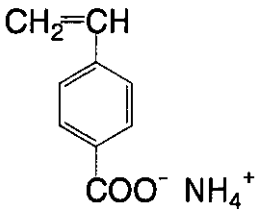
（カルボン酸基を有するモノマーの具体例）

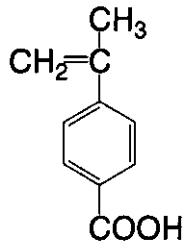
アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、及び以下のモノマーが挙げられる。

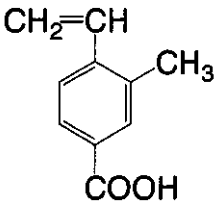
【００１５】

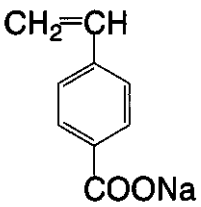
【化２】

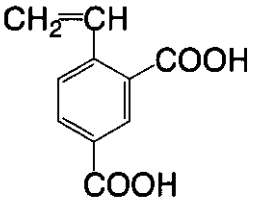






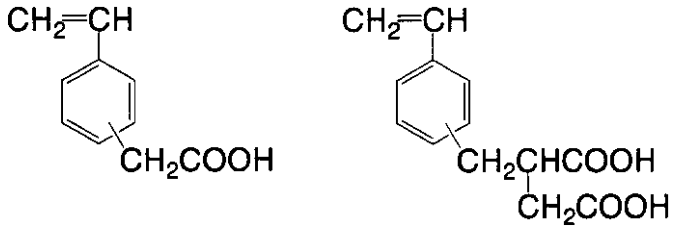


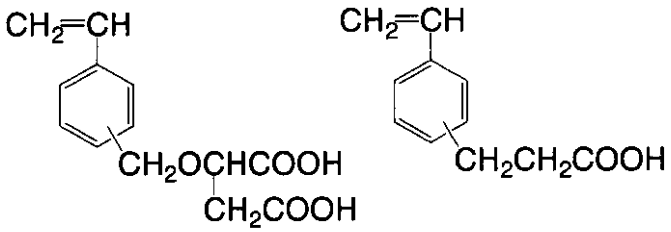


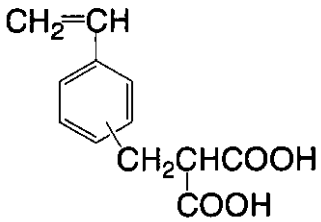


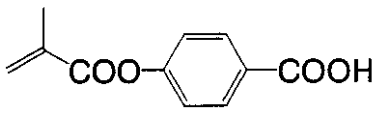
【００１６】

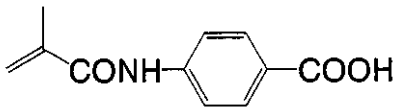
【化３】









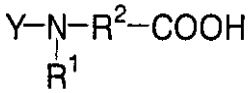


【００１７】

また、他の具体例として、本願出願人が先に提案した特願２００３－７８６９９明細書に記載の下記一般式（Ｉ）で表される側鎖構造を有するものが好ましく挙げられる。

【００１８】

【化４】



一般式（Ｉ）

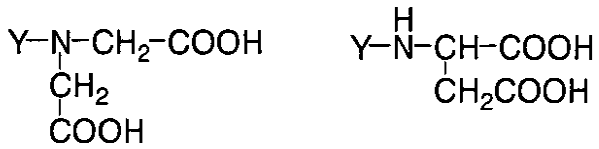
【００１９】

一般式（Ｉ）中、Ｙはポリマー主鎖骨格との連結基を表す。Ｒ^{1}は水素原子又は炭化水素基を表す。Ｒ^{2}は二価の炭化水素基を表す。

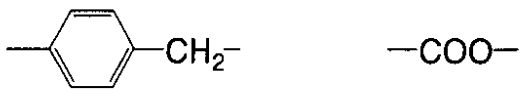
一般式（Ｉ）中、Ｙで表される連結基としては、置換又は無置換の二価の炭化水素基が挙げられる。該炭化水素基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を１個以上含む部分構造を１個以上有していてもよい。

【００２０】
一般式（Ｉ）中、Ｒ[1]は、水素原子又は炭化水素基を表す。
Ｒ[1]で表される炭化水素基としては、炭素原子数が１から３０までの炭化水素基が好ましい。これらの炭化水素基の中でも、アルキル基又はアリール基であることがより好ましい。
Ｒ[1]で表される炭化水素基は、後述する置換基をさらに有していてもよく、該置換基としては、カルボキシル基及びその共役塩基基であることが特に好ましい。
Ｒ[1]で表される炭化水素基として、最も好ましい態様は、カルボキシル基又はその共役塩基基を有する、アルキル基及びアリール基である。
【００２１】
Ｒ[1]における炭化水素基、及び該炭化水素基に導入可能な置換基について説明する。
Ｒ[1]で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１－メチルブチル基、イソヘキシル基、２－エチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、１－アダマンチル基、２－ノルボニル基等の炭素原子数が１から３０であり、直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられる。
【００２２】
Ｒ[1]で表されるアリール基には、２個から４個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、及びベンゼン環と不飽和五員環とが縮合環を形成したものが包含される。
Ｒ[1]で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基、ピレニル基等の、炭素原子数が６から３０までのアリール基が挙げられる。
【００２３】
Ｒ[1]で表される炭化水素基は、任意の置換基によって、１箇所以上が置換されていてもよい。Ｒ[1]に導入可能な置換基としては、水素原子を除く１価の非金属原子団を挙げることができる。Ｒ[1]に導入可能な置換基としては、カルボキシル基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基がより好ましく、カルボキシル基及びその共役塩基基が特に好ましい。
【００２４】
一般式（Ｉ）中、Ｒ[2]は二価の炭化水素基を表し、置換基をさらに有していてもよい。また、当該炭化水素基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を１個以上含んでいてもよい。
Ｒ[2]に導入可能な置換基としては、前記Ｒ[1]に導入可能な置換基として示したものと同様の置換基が挙げられ、好ましい置換基も同様である。
【００２５】
Ｒ[2]で表される二価の炭化水素基として、より好ましくは、置換基を有していてもよいアルキレン基である。該アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソプロピレン基、及びイソブチレン基、等の直鎖状又は分枝状のアルキレン基が挙げられる。また、より好ましい形態としては、上記アルキレン基にカルボン酸基が置換したものが挙げられる。
一般式（Ｉ）が有するカルボン酸基は、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩を形成していてもよい。
【００２６】
一般式（Ｉ）のより好ましい構造は、Ｒ[1]がカルボン酸基で置換された炭化水素基であり、かつ、Ｒ[2]が直鎖状のアルキレン基又はカルボン酸基で置換されたアルキレン基の場合である。さらに、一般式（Ｉ）の最も好ましい構造としては、Ｒ[1]がカルボン酸基で置換されたアルキル基であり、かつ、Ｒ[2]が直鎖状のアルキレン基の場合である。

【００２７】
一般式（Ｉ）で表される構造をポリマー中に側鎖として導入する方法としては、例えば、一般式（Ｉ）で表される構造を有するモノマーを、公知の方法で重合又は共重合すればよい。その他の方法としては、ポリ－ｐ－アミノスチレンとクロル酢酸を反応させる方法、ポリクロロメチルスチレンとイミノジアセトニトリルを反応後、加水分解するなどの方法がある。一般式（Ｉ）で表される構造の導入率をより容易に制御する観点からは、一般式（Ｉ）で表される構造を有するモノマーを、公知の方法で重合又は共重合する方法が好ましい。
【００２８】
特定ポリマーが共重合体である場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体、又は、グラフト共重合体の何れであってもよい。
特定ポリマーの合成は、例えば、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのパーオキシド類、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などの重合開始剤を用いたラジカル重合により行うことができる。重合開始剤は、適用される重合方式によって適宜選択される。重合方式としては、溶液重合、乳化重合、又は、懸濁重合などが適用される。
【００２９】
合成に際して用いられる重合溶媒としては、アセトン、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、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ジメチルエーテル、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、酢酸エチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されない。
【００３０】
一般式（Ｉ）で表される構造を有するモノマーとしては、以下の構造を含むものがより好ましい。
【００３１】
【化５】

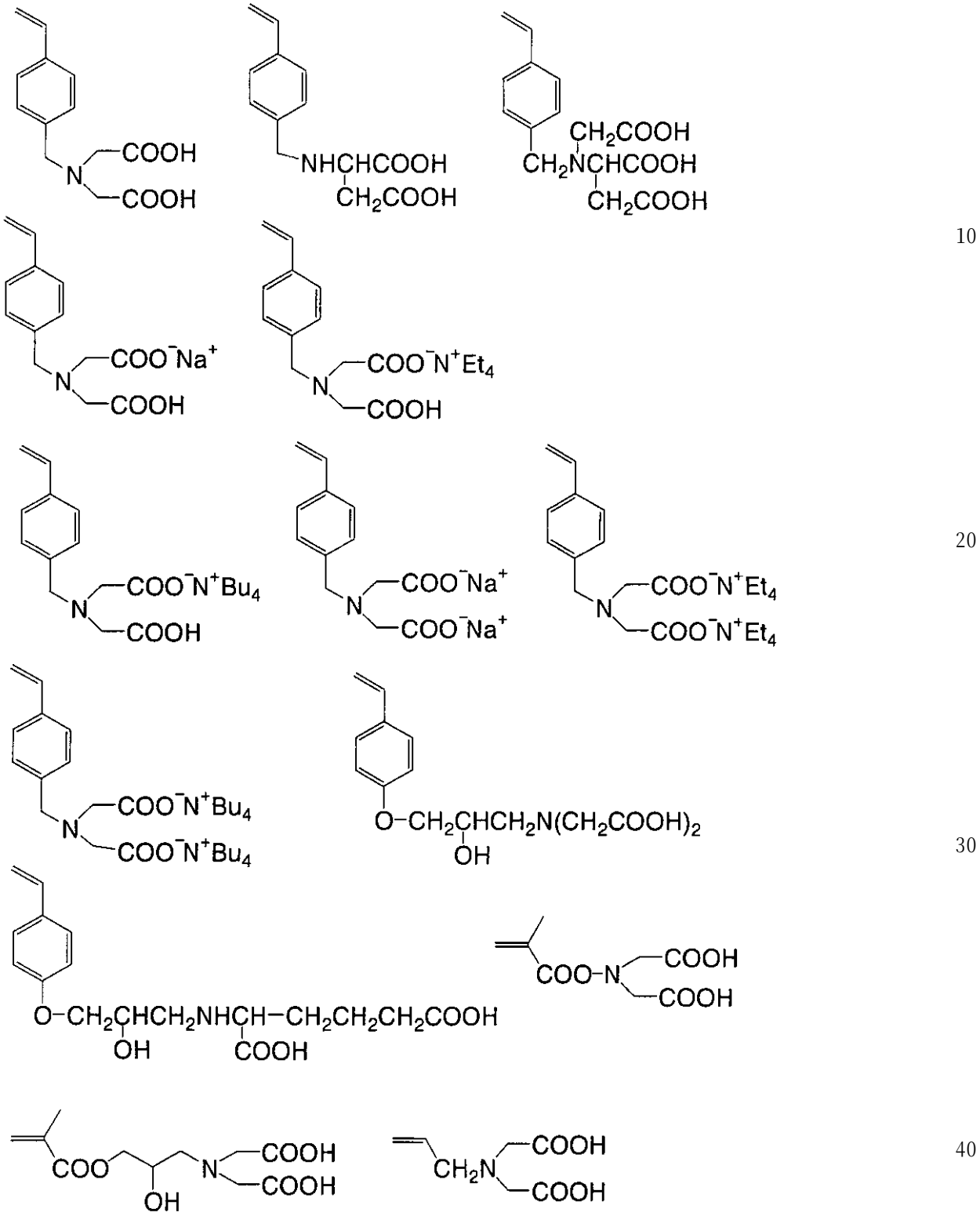


【００３２】
また、Ｙで表されるポリマー主鎖骨格との連結基の好ましい構造としては、以下構造が挙げられる。
【００３３】
【化６】



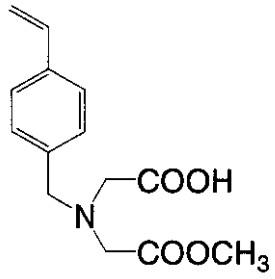
【００３４】
一般式（Ｉ）で表される構造を有するモノマーの具体例としては、下記化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００３５】

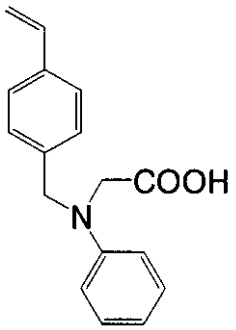
【化７】

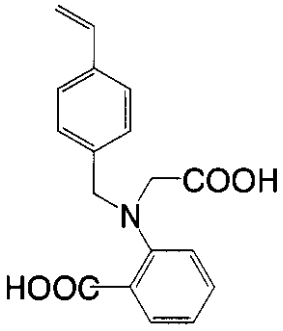


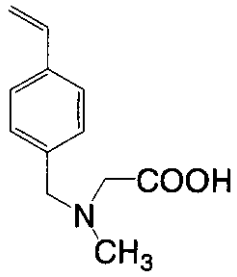
【００３６】

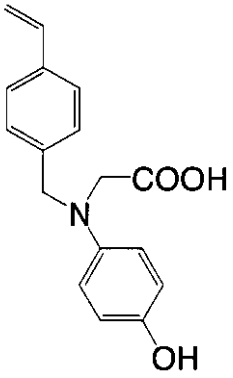
【化８】

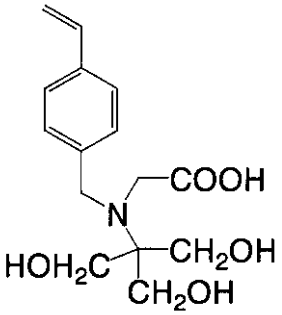

COOH
N
COOCH3

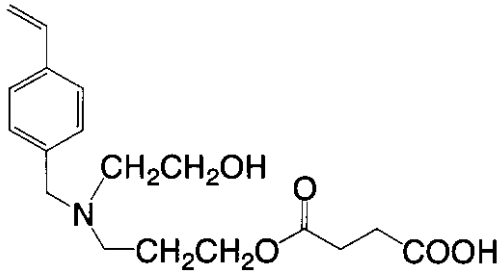

COOH
N

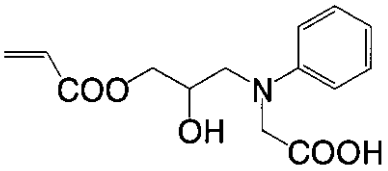

COOH
N
HOOC

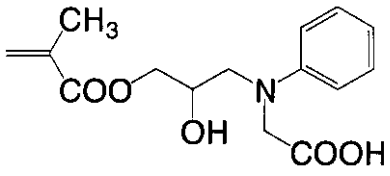

COOH
N
CH3


COOH
N
OH


COOH
N
HOH2C
CH2OH
CH2OH

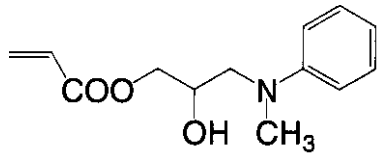

CH2CH2OH
N
CH2CH2O
O
COOH

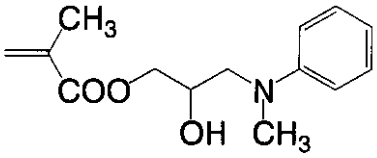

COO
OH
N
COOH

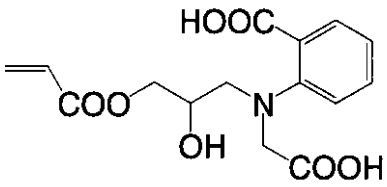

CH3
COO
OH
N
COOH

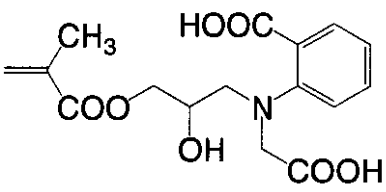
【００３７】

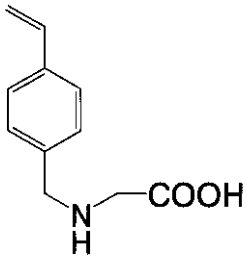
【化９】

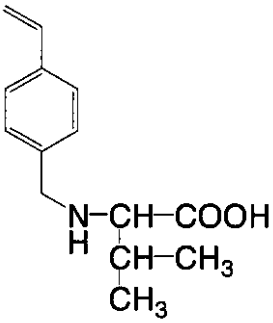


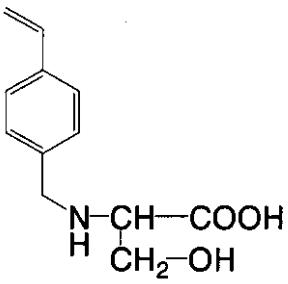


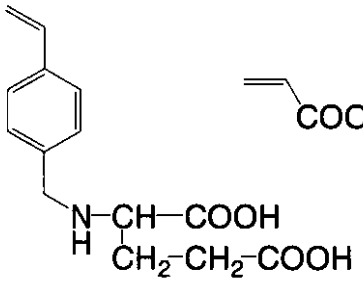


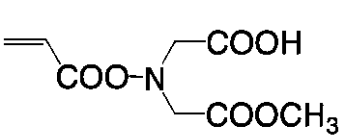


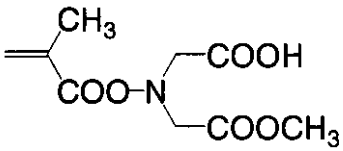






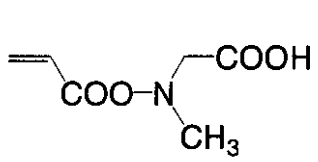
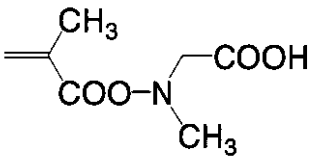
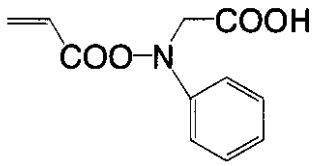
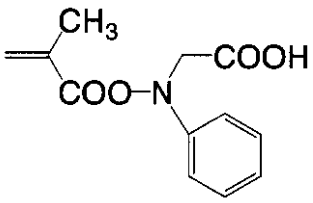
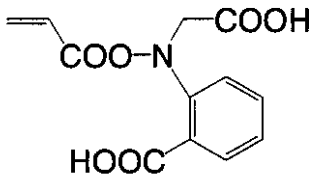
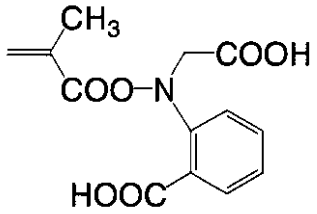
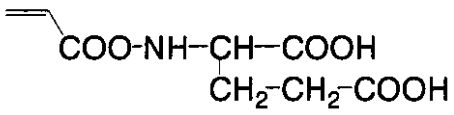
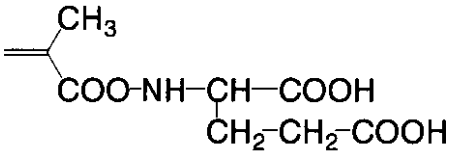
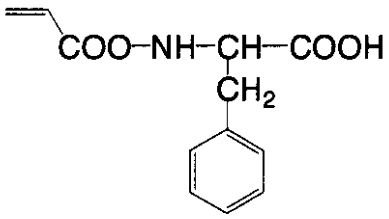
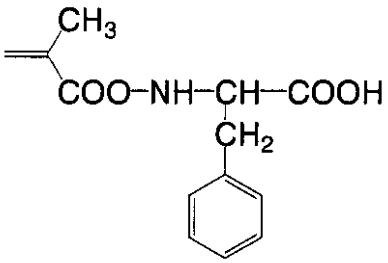






【００３８】

【化１０】

【００３９】

本発明に係る側鎖にカルボン酸基を有するポリマーにおける、カルボン酸基を有するモノマーとしては多価カルボン酸モノマーが好ましい。また、カルボン酸基を有するモノマーの含有量としては、アルミニウム支持体との相互作用による耐刷性の向上効果を充分に発揮させる観点からは、５モル％以上が好ましく、２０～１００モル％の範囲であることがさらに好ましい。

【００４０】

本発明に係る特定ポリマーの重量平均分子量としては、５００～１０００００が好ましく、１０００～５００００がより好ましい。

【００４１】

（その他のモノマー成分）

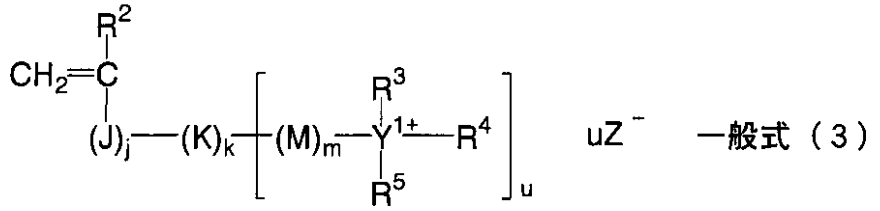
本発明に係る特定ポリマーは、支持体との更なる相互作用の強化、又は感光層との相互作用を強化する目的で、その他のモノマー成分を共重合したものであってもよい。上記その他のモノマー成分としては、例えば、親水化処理基板との密着性向上の観点からは「オニウム基を有するモノマー」、耐薬品性及び現像液溶解性向上の観点からは「ラクトン基を有するモノマー」等が挙げられる。

【００４２】

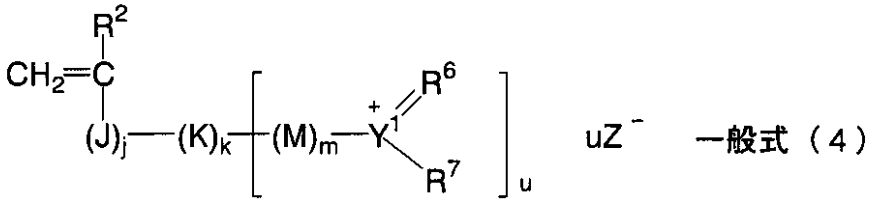
オニウム基を有するモノマーとしては、下記一般式（３）～一般式（５）で表されるモノマーを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００４３】

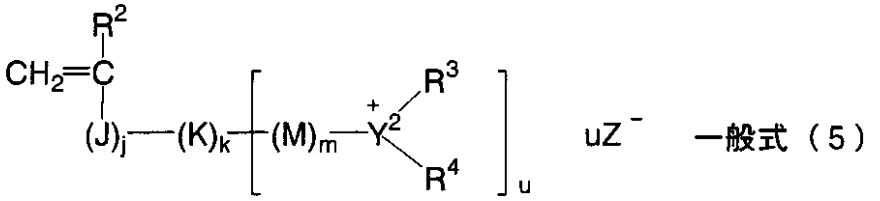
【化１１】



一般式（３）



一般式（４）



一般式（５）

【００４４】

一般式（３）～（５）中、Ｊは２価の連結基を表す。Ｋは芳香族基又は置換芳香族基を表す。Ｍは２価の連結基を表す。Y^1は周期率表第Ｖ族の原子を表す。Y^2は周期率表第VI族の原子を表す。Z^-は対アニオンを表す。R^2は水素原子、アルキル基、又はハロゲン原子を表す。R^3、R^4、R^5、及びR^7は、それぞれ独立して、水素原子、或いは、アルキル基、芳香族基、又はアラルキル基を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。R^6はアルキリジン基又は置換アルキリジン基を表す。R^3とR^4、R^6とR^7は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。ｊ、ｋ、及びｍは、それぞれ独立して、０又は１を表す。ｕは１～３の整数を表す。

【００４５】

一般式（３）～（５）で表されるオニウム基を有するモノマーの中でも、より好ましいものは、以下の場合である。

Ｊが－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し、Ｋがフェニレン基又は置換フェニレン基を表す。Ｋが置換フェニレン基である場合に導入される置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、又はアルキル基が好ましい。

Ｍは、アルキレン基、分子式が$C_nH_{2n}O$、$C_nH_{2n}S$、又は$C_nH_{2n+1}N$で表される２価の連結基である。但し、ここで、ｎは１～１２の整数を表す。

Y^1は、窒素原子又はリン原子を表し、Y^2は、イオウ原子を表す。

Z^-は、ハロゲンイオン、PF_6^-、BF_4^-、又は$R^8SO_3^-$を表す。

R^2は、水素原子又はアルキル基を表す。

R^3、R^4、R^5、及びR^7は、それぞれ独立して、水素原子、或いは、置換基が結合してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０の芳香族基、又は炭素数７～１０アラルキル基を表す。

R^6は、炭素数１～１０のアルキリジン基又は置換アルキリジンであることが好ましい。R^3とR^4、R^6とR^7は、それぞれ結合して環を形成してもよい。

ｊ、ｋ、及びｍは、それぞれ独立して、０又は１を表すが、ｊとｋは同時に０ではないことが好ましい。

R^8は、置換基が結合してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０の芳香族基、炭素数７～１０のアラルキル基を表す。

【００４６】

一般式（３）～（５）で表されるオニウム基を有するモノマーの中で、特に好ましいものは、以下の場合である。

Ｋは、フェニレン基又は置換フェニレン基を表し、置換フェニレン基である場合その置換基は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表す。

Ｍは、炭素数１～２のアルキレン基、又は酸素原子で連結した炭素数１～２のアルキレン基を表す。

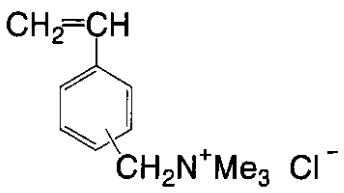
Z^-は、塩素イオン又は$R^8SO_3^-$を表す。R^2は、水素原子又はメチル基を表す。ｊは０であり、ｋは１である。R^8は炭素数１～３のアルキル基を表す。

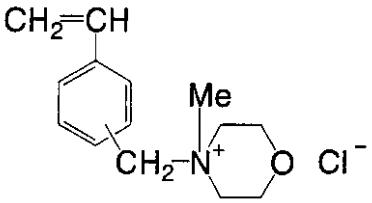
【００４７】

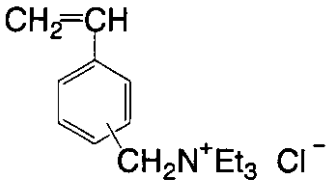
以下に、特定ポリマーに好適に用いられるオニウム基を有するモノマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

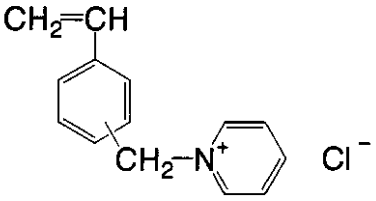
【００４８】

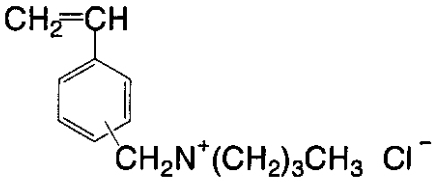
【化１２】

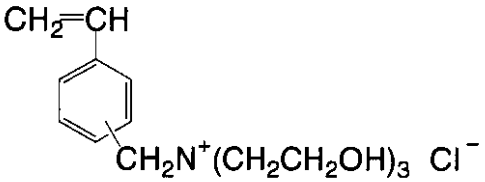


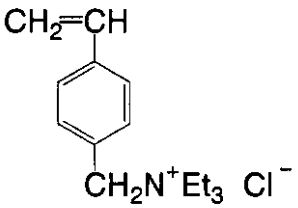


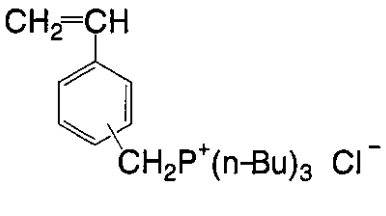






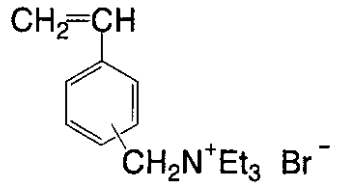


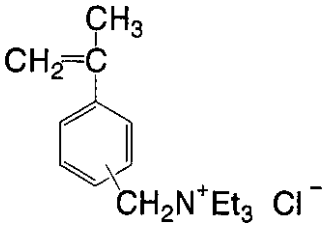


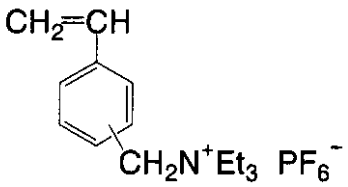


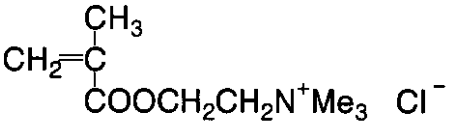
【００４９】

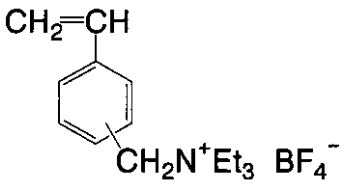
【化１３】

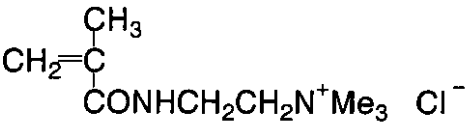


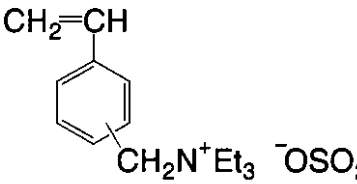


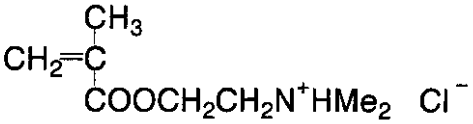


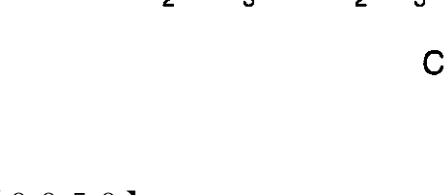


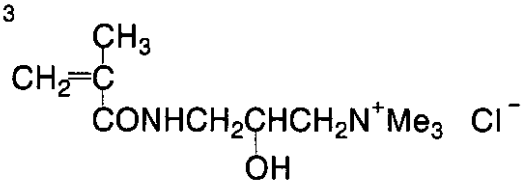






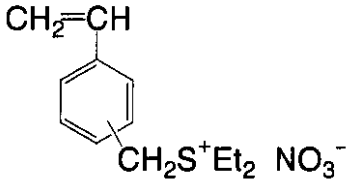


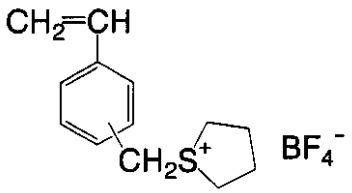


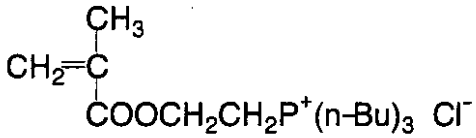


【００５０】

【化１４】







【００５１】

特定ポリマー中のオニウム基を有する構造単位の含有量としては、０～６０モル％であることが好ましく、５～５０モル％であることがさらに好ましい。

【００５２】

ラクトン基を有するモノマーとしては、分子内にラクトン基と、ビニル基、アリル基、または（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基と、を有するモノマーが挙げられる。また、一つのモノマー内に、ラクトン基を２つ以上有するものであってもよい。

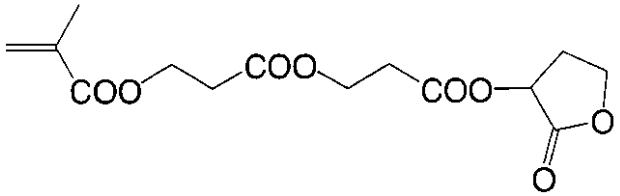
また、ラクトン基と、エチレン性不飽和基とは、単結合または連結基を介して結合されており、そのような連結基の分子量としては１０００以下のものが好ましい。

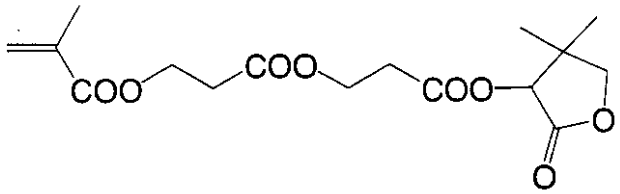
【００５３】

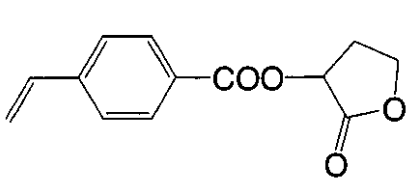
本発明に係るラクトン基を有するモノマーの具体例としては、パントイルラクトン（メタ）アクリレート、α－（メタ）アクリロイル－γ－ブチロラクトン、β－（メタ）アクリロイル－γ－ブチロラクトン、または、下記化合物などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない（本明細書では、「アクリル、メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合、「（メタ）アクリル」と表記することがある）。

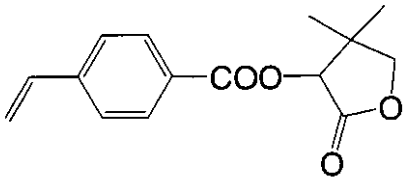
【００５４】

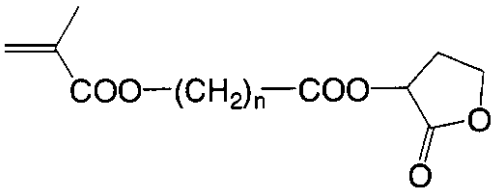
【化１５】

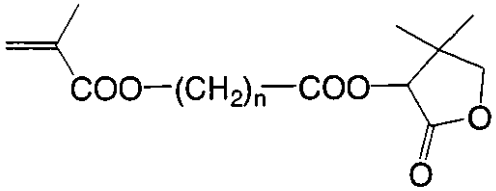


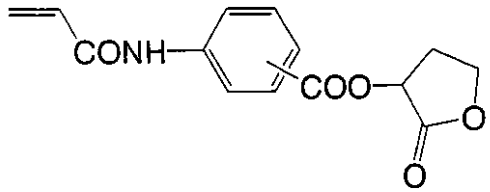


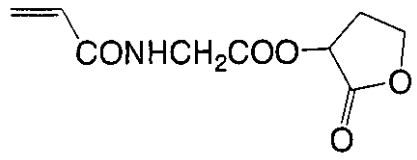






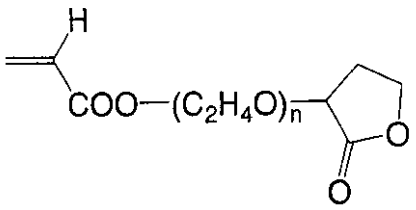


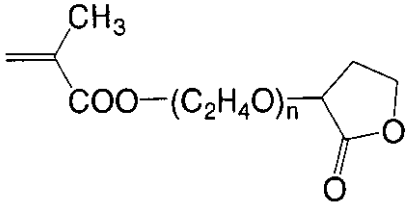


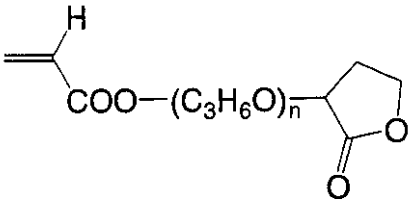


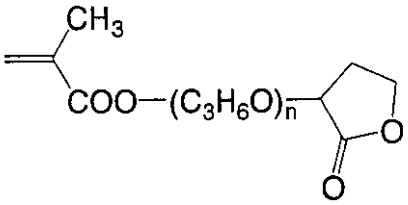
【００５５】

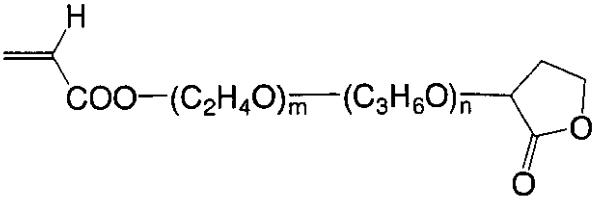
【化１６】

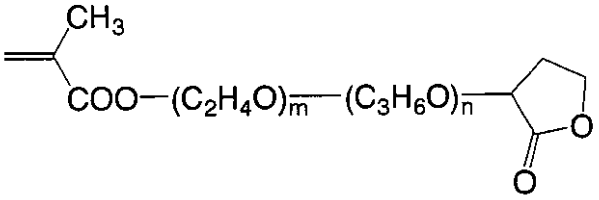


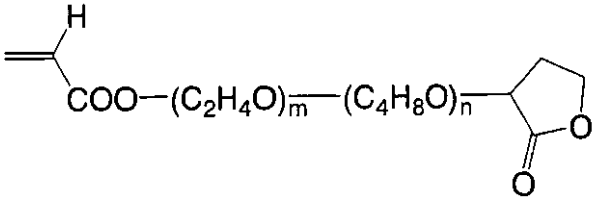


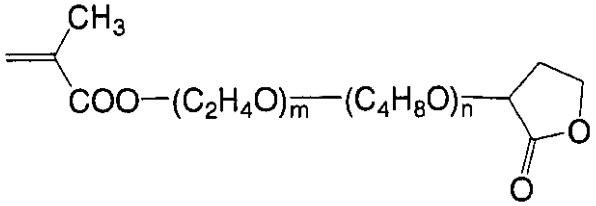












【００５６】

特定ポリマー中のラクトン基を有する構造単位の含有量としては、０～５０モル％であることが好ましく、５～３５モル％であることがさらに好ましい。

【００５７】

さらに、本発明の特定ポリマーには、上記のモノマーや側鎖構造に加えて、以下の（１）～（１４）に示す重合性モノマーから選ばれる少なくとも１種を共重合成分として含んでいてもよい。

（１）Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはＮ－（４－ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、ｏ－、ｍ－またはｐ－ヒドロキシスチレン、ｏ－またはｍ－

ブロモ－ｐ－ヒドロキシスチレン、ｏ－またはｍ－クロル－ｐ－ヒドロキシスチレン、ｏ－、ｍ－またはｐ－ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびビドロキシスチレン類、

（２）アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステルなどの不飽和カルボン酸、

【００５８】

（３）Ｎ－（ｏ－アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、Ｎ－（ｍ－アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、Ｎ－（ｐ－アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、Ｎ－〔１－（３－アミノスルホニル）ナフチル〕アクリルアミド、Ｎ－（２－アミノスルホニルエチル）アクリルアミドなどのアクリルアミド類、Ｎ－（ｏ－アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（ｍ－アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－〔１－（３－アミノスルホニル）ナフチル〕メタクリルアミド、Ｎ－（２－アミノスルホニルエチル）メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、ｏ－アミノスルホニルフェニルアクリレート、ｍ－アミノスルホニルフェニルアクリレート、ｐ－アミノスルホニルフェニルアクリレート、１－（３－アミノスルホニルフェニルナフチル）アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、ｏ－アミノスルホニルフェニルメタクリレート、ｍ－アミノスルホニルフェニルメタクリレート、ｐ－アミノスルホニルフェニルメタクリレート、１－（３－アミノスルホニルフェニルナフチル）メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、

【００５９】

（４）トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホニルアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホニルメタクリルアミド。

（５）脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレートまたは２－ヒドロキシエチルメタクリレート、

（６）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸－２－クロロエチル、アクリル酸４－ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレートなどの（置換）アクリル酸エステル、

（７）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸－２－クロロエチル、メタクリル酸４－ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの（置換）メタクリル酸エステル、

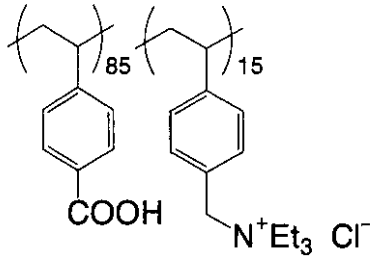
【００６０】

（８）アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－ヘキシルアクリルアミド、Ｎ－ヘキシルメタクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルメタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルアクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルメタクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアクリルアミドおよびＮ－エチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

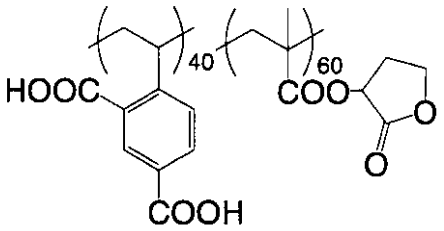
（９）エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

【００６１】
（１０）ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、
（１１）スチレン、α－メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、
（１２）メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、
（１３）エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、
（１４）Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカルバゾール、４－ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。
【００６２】
以下、本発明に係る特定ポリマーの具体例（Ｐ－１～Ｐ－１３）を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００６３】

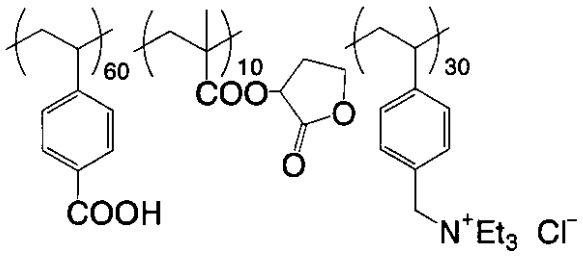
【化１７】



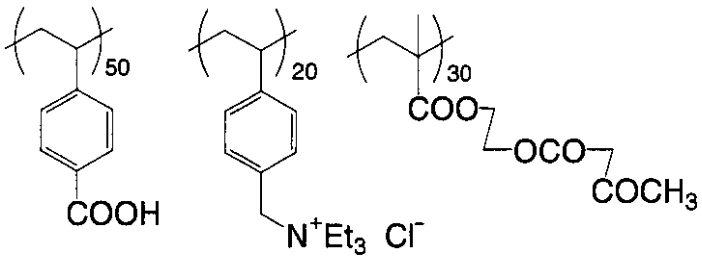
P-1



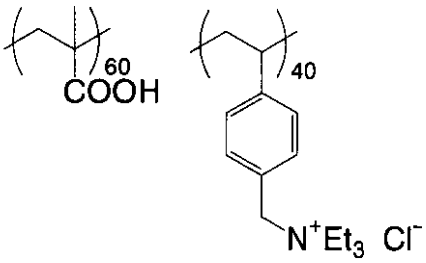
P-2



P-3



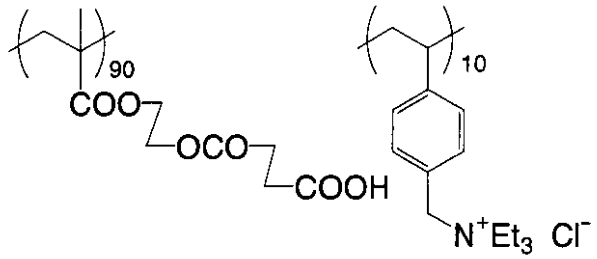
P-4



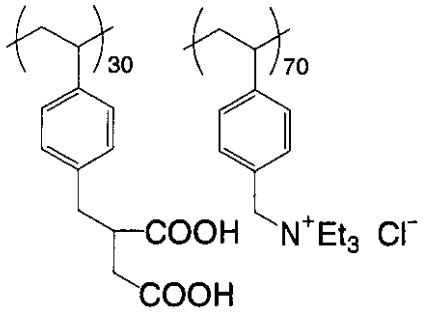
P-5

【００６４】

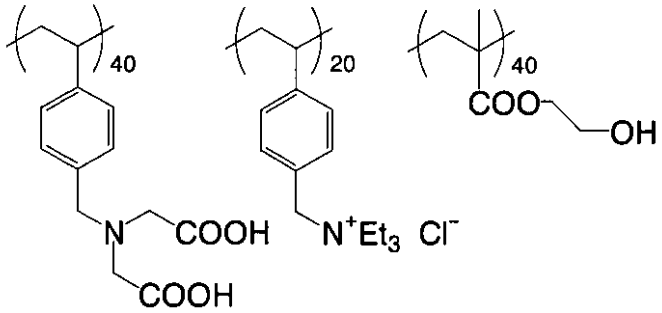
【化１８】



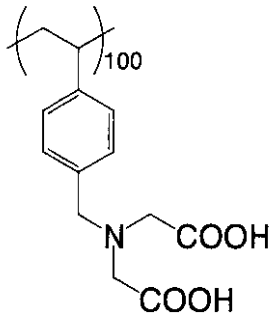
P-6



P-7



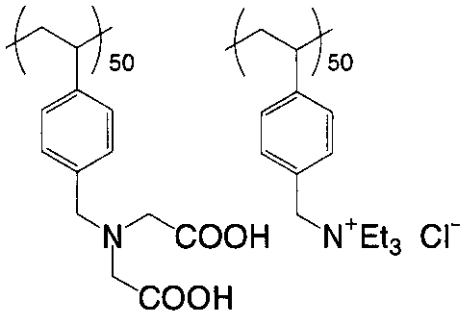
P-8



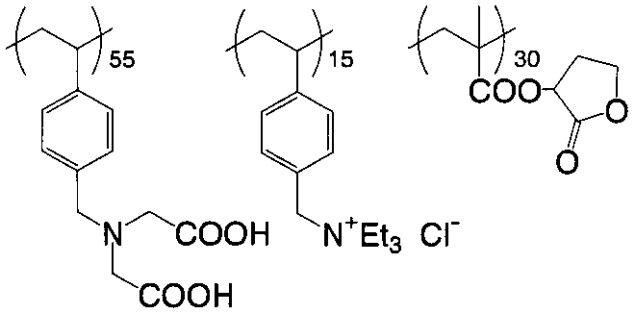
P-9

【００６５】

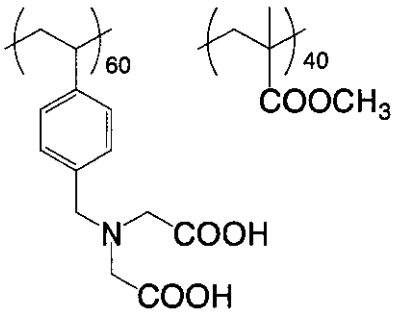
【化１９】



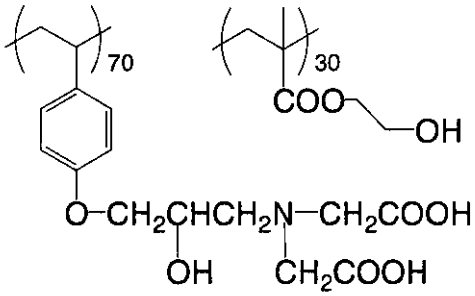
P-10



P-11



P-12



P-13

【００６６】

中間層中における特定ポリマーの含有量は、中間層を構成する全固形分に対して、３０～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％がより好ましい。

【００６７】

（中間層の形成）

本発明に係る中間層は、上述した中間層の各成分を溶解した塗布液（中間層形成用塗布液）を、後述する支持体における陽極酸化皮膜上に、種々の方法により直接塗布することにより設けることができる。中間層を塗布する方法には、特に制限はないが、代表的なものとしては次の方法が挙げられる。

即ち、（１）メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはこれらの混合溶剤、又は、これらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明における特定ポリ

マーを溶解させた溶液を、支持体上に塗布、乾燥して設ける塗布方法。或いは、（２）メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤、又はこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明における特定重合体を溶解させた溶液に、支持体を浸漬し、しかる後、水洗又は空気などによって洗浄、乾燥して中間層を設ける塗布方法を挙げることができる。

【００６８】

前記（１）の塗布方法では、上記化合物合計で０．００５～１０質量％の濃度の溶液を種々の方法で塗布すればよい。塗布手段としては、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの手段を用いてもよい。また、前記（２）の塗布方法では、溶液の濃度は０．００５～２０質量％、好ましくは０．０１～１０質量％であり、浸漬温度０～７０℃、好ましくは５～６０℃であり、浸渡時間は０．１～５分、好ましくは０．５～１２０秒である。

【００６９】

上記した中間層形成用塗布液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などの無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸、フェニルホスホン酸などの有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸などの有機カルボン酸など種々有機酸性物質、ナフタレンスルホニルクロライド、ベンゼンスルホニルクロライドなどの有機クロライド等によりｐＨを調整し、ｐＨ＝０～１２、より好ましくはｐＨ＝０～６の範囲で使用することもできる。

また、中間層形成用塗布液には、平版印刷版の調子再現性改良のために、紫外光や可視光、赤外光などを吸収する物質を添加することもできる。

【００７０】

本発明における中間層の乾燥後の被覆量は、合計で１～１００ｍｇ／m^2が適当であり、好ましくは２～７０ｍｇ／m^2である。

【００７１】

〔感光層〕

前記中間層上には、ノボラック型フェノール樹脂（以下、適宜、ノボラック樹脂と称する）を５０質量％以上と光熱変換剤とを含有し、赤外線レーザにより記録可能な感光層が設けられる。

まず、ノボラック型フェノール樹脂について説明する。ノボラック樹脂は、少なくとも１種のフェノール類を酸性触媒下、アルデヒド類又はケトン類の少なくとも１種と重縮合させた樹脂のことを指す。

ここで、フェノール類としては、例えば、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，５－キシレノール、３，５－キシレノール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、プロピルフェノール、ｎ－ブチルフェノール、ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、１－ナフトール、２－ナフトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、１，２，４－ベンゼントリオール、フロログルシノール、４，４’－ビフェニルジオール、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン等が挙げられ、アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等が、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

【００７２】

好ましくは、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，５－キシレノール、３，５－キシレノール、レゾルシノールから選択されるフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドから選択されるアルデヒド類又はケトン類との重縮合体が好ましく、特に、ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾール：２，５－キシレノール：３，５－キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で４０～１００：０～５０：０～２０：０～２０：０～２０の混合フェノール類、又は、フェノ

ール：ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾールの混合割合がモル比で０～１００：０～７０：０～６０の（混合）フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【００７３】

これらのノボラック樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」という）が、好ましくは５００～２０，０００、更に好ましくは１，０００～１５，０００、特に好ましくは３，０００～１２，０００のものが用いられる。重量平均分子量がこの範囲内にあると、充分な皮膜形成性及び、露光部のアルカリ現像性に優れるため好ましい。

【００７４】

感光層のバインダー樹脂として前記ノボラック樹脂を用いる場合、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、バインダー樹脂のすべてが前記ノボラック樹脂であってもよく、また、それ以外の樹脂を併用することもできる。他の樹脂を併用する場合においても、ノボラック樹脂が主バインダーであることが好ましく、感光層を構成するバインダー樹脂成分中に占めるノボラック樹脂の割合は５０質量％以上であることを要する。

また、前記ノボラック樹脂の含有量は、感光層を構成する全固形分中５０質量％以上であることが必要であり、６５～９９．９質量％の範囲であることがさらに好ましい。

【００７５】

併用可能なバインダー樹脂としては、一般に用いられる水不溶且つアルカリ可溶性の、高分子中の主鎖及び側鎖の少なくとも一方に酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。ノボラック樹脂以外のフェノール樹脂、例えば、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル樹脂等も好ましく用いられる。併用可能な樹脂としては、具体的には、例えば、特開平１１－４４９５６号公報や、先に本願出願人が提出した特願２００１－３６８５８７明細書、特願２００２－８１０４４明細書などに記載のポリマーを挙げることができる。

【００７６】

本発明における感光層は、光熱変換剤を含有する。ここで用いられる光熱変換剤としては、光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から、波長７６０ｎｍ～１２００ｎｍに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【００７７】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和４５年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【００７８】

好ましい染料としては、例えば、特開昭５８－１２５２４６号、特開昭５９－８４３５６号、特開昭５９－２０２８２９号、特開昭６０－７８７８７号等に記載されているシアニン染料、特開昭５８－１７３６９６号、特開昭５８－１８１６９０号、特開昭５８－１９４５９５号等に記載されているメチン染料、特開昭５８－１１２７９３号、特開昭５８－２２４７９３号、特開昭５９－４８１８７号、特開昭５９－７３９９６号、特開昭６０－５２９４０号、特開昭６０－６３７４４号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭５８－１１２７９２号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許４３４，８７５号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【００７９】

また、米国特許第５，１５６，９３８号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第３，８８１，９２４号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウ

ム塩、特開昭５７－１４２６４５号（米国特許第４，３２７，１６９号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭５８－１８１０５１号、同５８－２２０１４３号、同５９－４１３６３号、同５９－８４２４８号、同５９－８４２４９号、同５９－１４６０６３号、同５９－１４６０６１号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭５９－２１６４６号記載のシアニン色素、米国特許第４，２８３，４７５号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平５－１３５１４号、同５－１９７０２号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【００８０】

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。

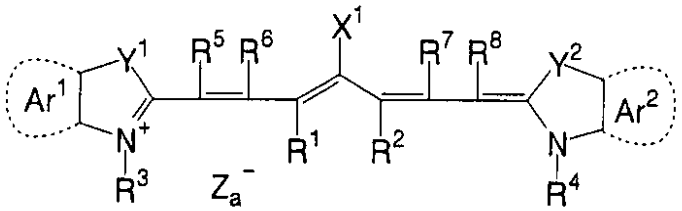
【００８１】

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

【００８２】

【化２０】

一般式（ａ）

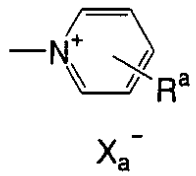


【００８３】

一般式（ａ）中、X^1は、水素原子、ハロゲン原子、－ＮＰｈ$_2$、X^2-L^1又は以下に示す基を表す。ここで、X^2は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L^1は、炭素原子数１～１２の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、Ｎ、Ｓ、Ｏ、ハロゲン原子、Ｓｅを示す。Xa^-は後述するZa^-と同様に定義され、R^aは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【００８４】

【化２１】



【００８５】

R^1及びR^2は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性からは、R^1及びR^2は、炭素原子数２個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R^1とR^2とは互いに結合し、５員環又は６員環を形成していることが特に好ましい。

【００８６】

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、ベンゼン環及びナフタレン

環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y^1、Y^2は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す。R^3、R^4は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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及びR^8は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数１２個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性からは、好ましくは水素原子である。

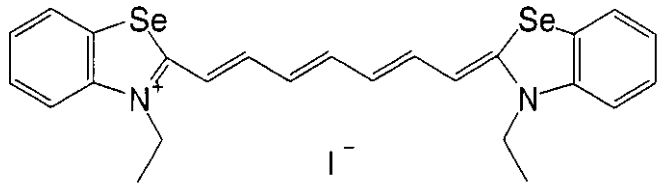
また、Za^-は、対アニオンを示す。ただし、一般式（ａ）で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZa^-は必要ない。好ましいZa^-は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボン酸イオン、及びスルホン酸イオンであり、アルカリ可溶性樹脂との相溶性や塗布液への溶解性の観点からは、ハロゲンイオン、及び、カルボン酸イオンやスルホン酸イオンの有機酸イオンが好ましく、より好ましくはスルホン酸イオンであり、中でもアリールスルホン酸イオンが特に好ましい。

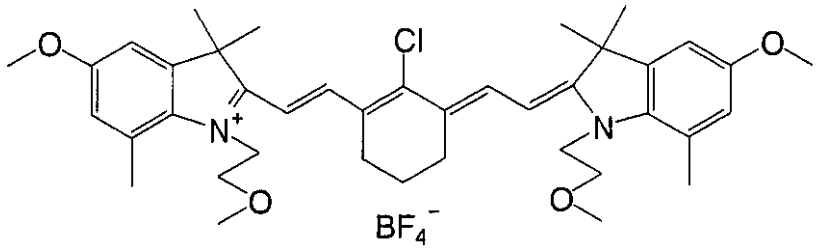
【００８７】

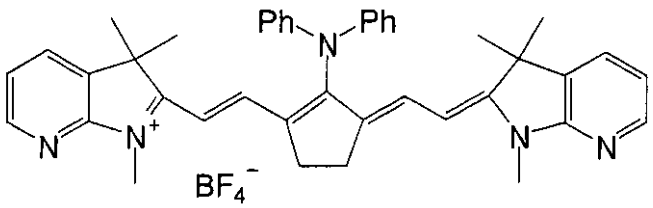
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ａ）で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開２００１－１３３９６９号公報の段落番号［００１７］～［００１９］、特開２００２－４０６３８号公報の段落番号［００１２］～［００３８］、特開２００２－２３３６０号公報の段落番号［００１２］～［００２３］に記載されたものを挙げることができる。

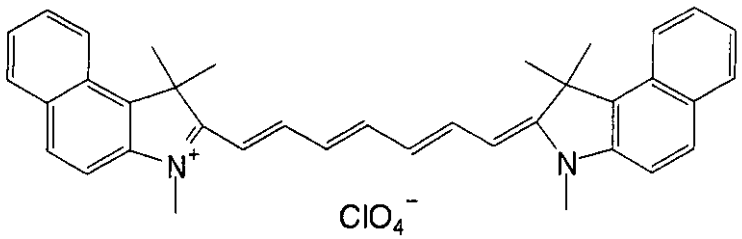
【００８８】

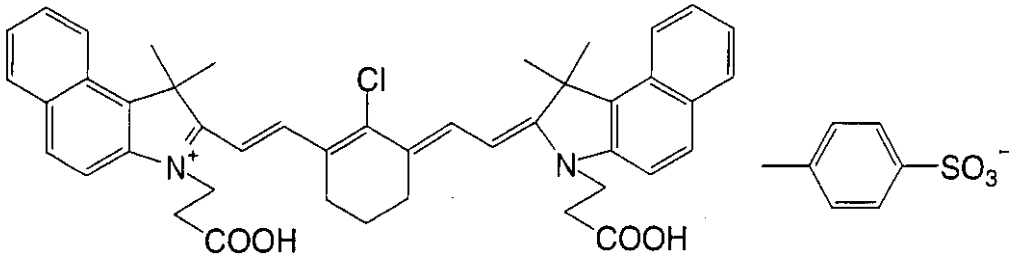
【化２２】


Se
Se
N+
N
I−


O
Cl
O
N+
N
O
O
BF4−

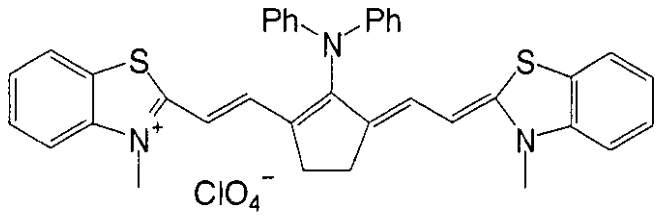

Ph
N
Ph
N
N+
N
N
BF4−

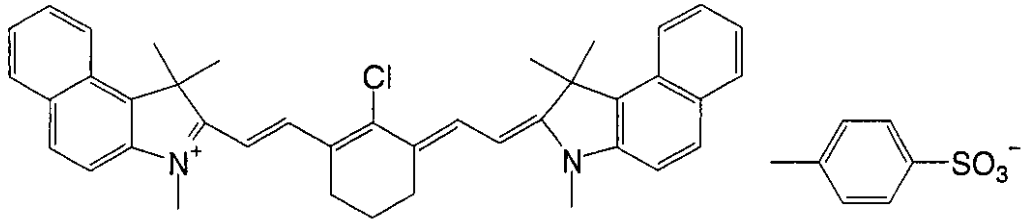

N+
N
ClO4−

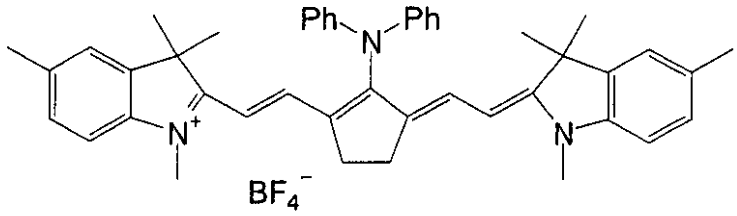

Cl
N+
N
COOH
COOH
SO3−

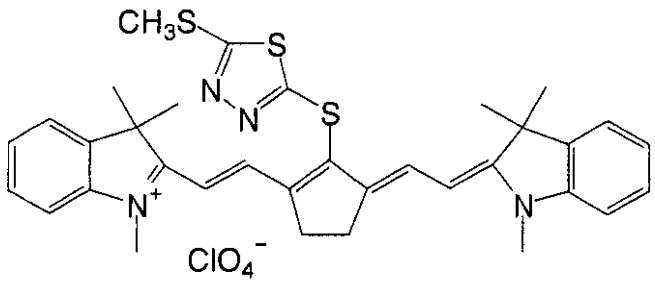
【００８９】

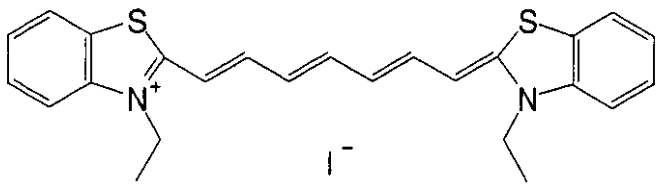
【化２３】





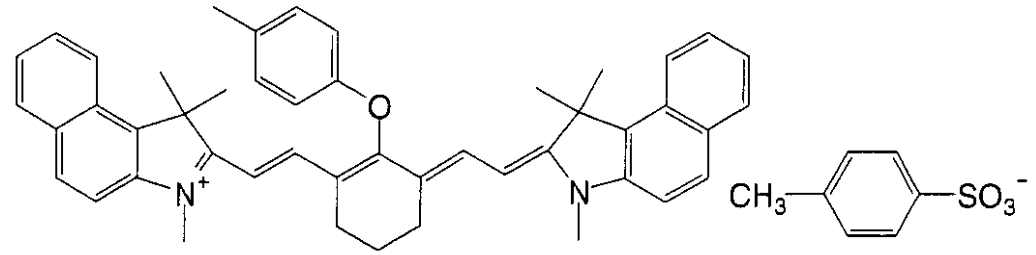


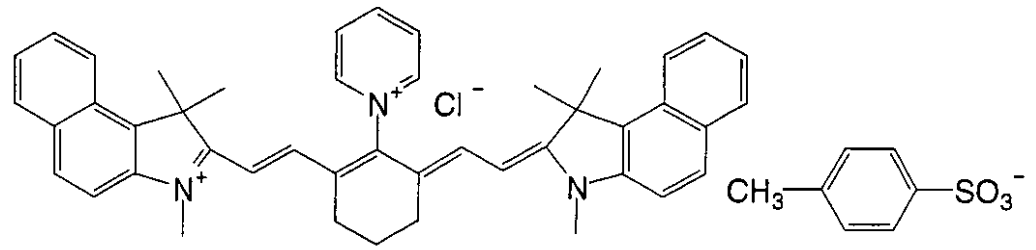


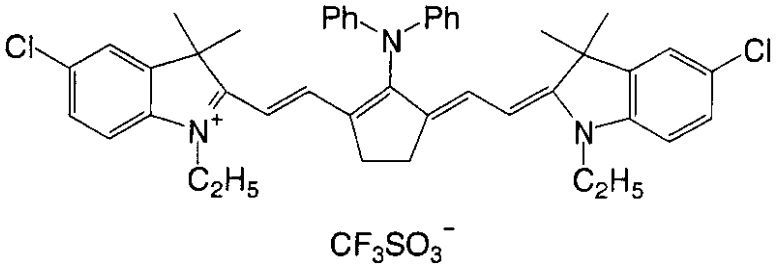


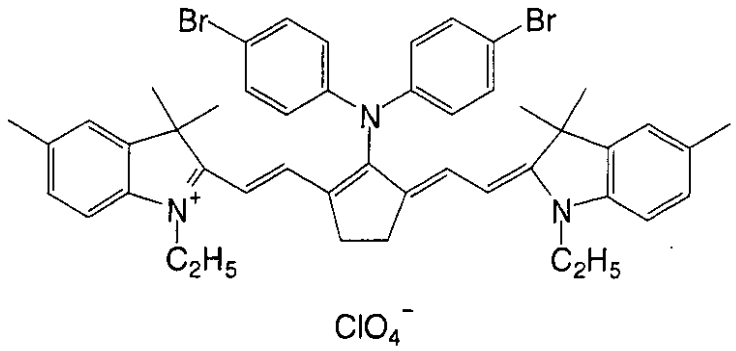
【００９０】

【化２４】





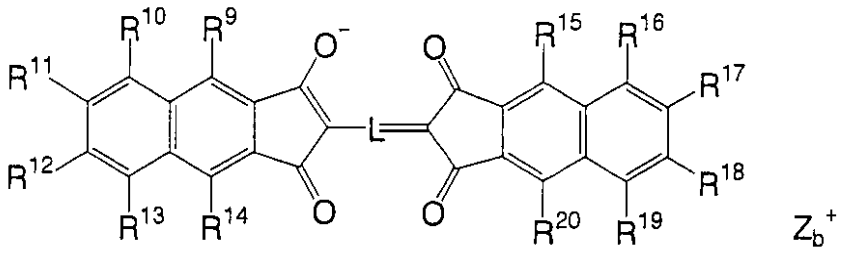




【００９１】

【化２５】

一般式（ｂ）



【００９２】

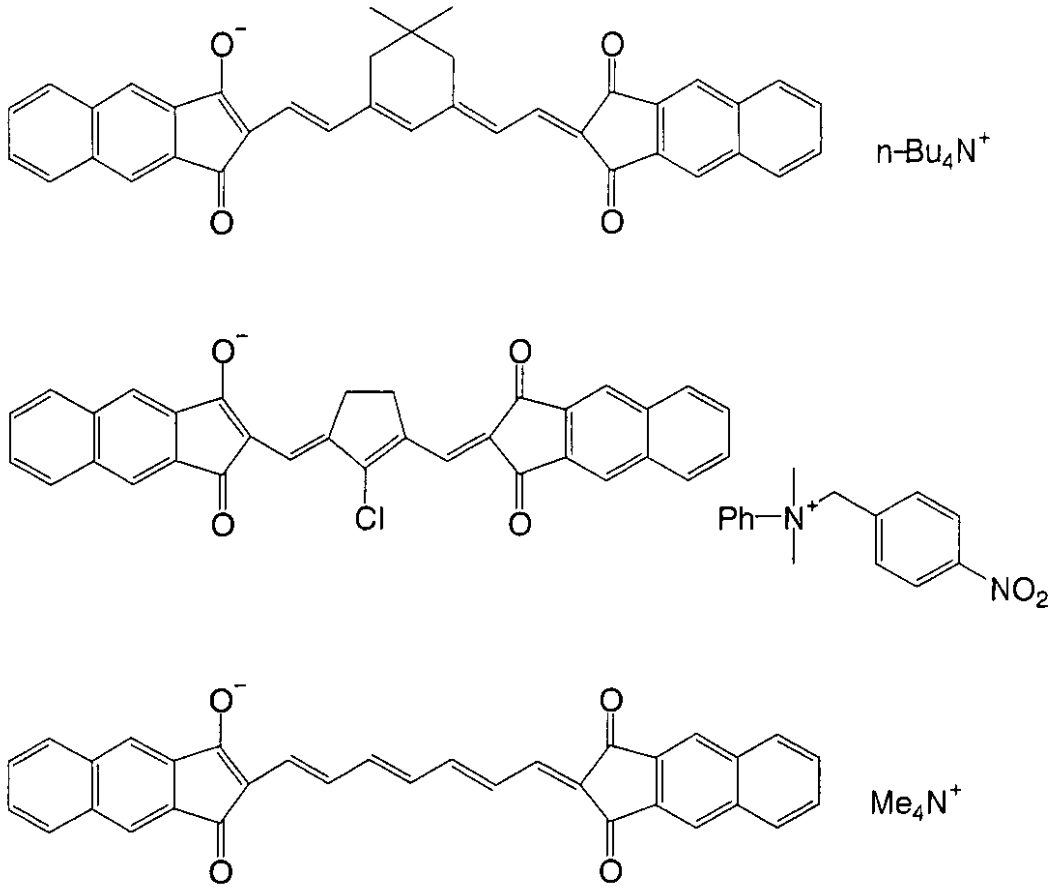
前記一般式（ｂ）中、Ｌは共役炭素原子数７以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Zb^+は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン（Na^+、K^+、Li^+）などが挙げられる。R^9～R^{14}及びR^{15}～R^{20}は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、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

【００９３】

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

【００９４】

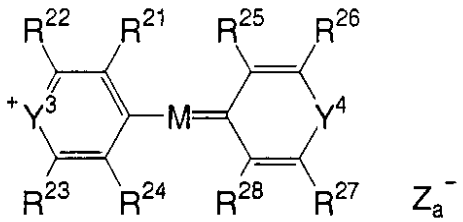
【化２６】



【００９５】

【化２７】

一般式（ｃ）



【００９６】

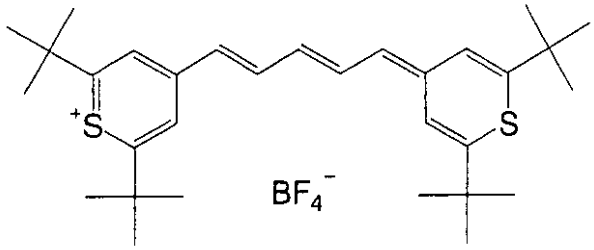
前記一般式（ｃ）中、Y^3及びY^4は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Ｍは、共役炭素数５以上のメチン鎖を表す。R^{21}～R^{24}及びR^{25}～R^{28}は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Za^-は対アニオンを表し、前記一般式（ａ）におけるZa^-と同義である。

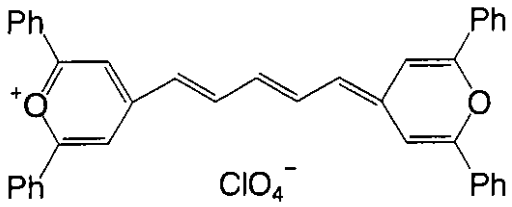
【００９７】

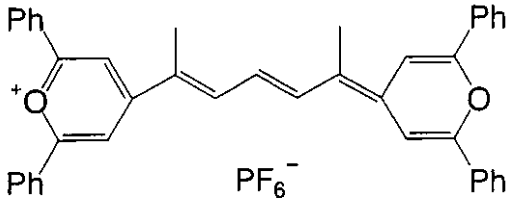
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｃ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

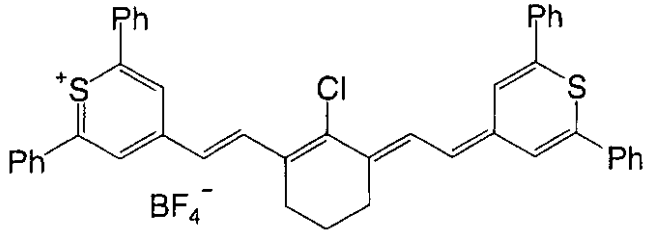
【００９８】

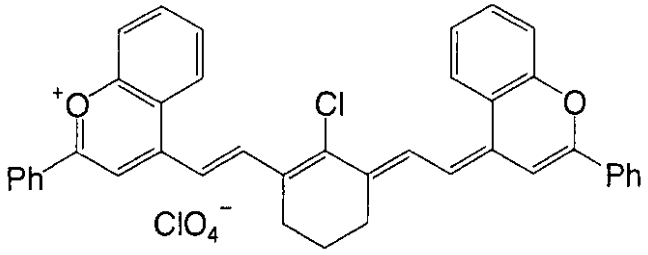
【化２８】







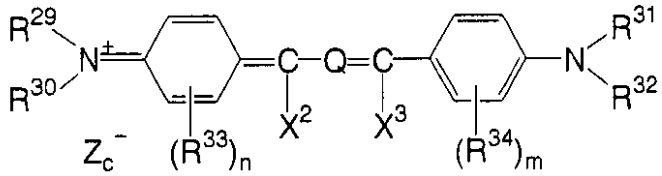




【００９９】

【化２９】

一般式（ｄ）



【０１００】

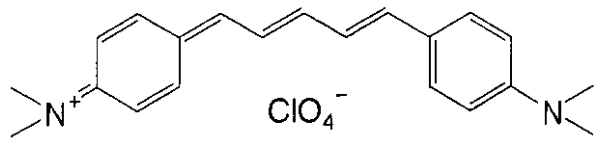
前記一般式（ｄ）中、R^{29}ないしR^{31}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。R^{33}及びR^{34}は、各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。ｎ及びｍは、各々独立に、０ないし４の整数を示す。R^{29}とR^{30}、又はR^{31}とR^{32}はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またR^{29}及び／又はR^{30}はR^{33}と、またR^{31}及び／又はR^{32}はR^{34}と結合して環を形成しても良く、さらに、R^{33}或いはR^{34}が複数存在する場合に、R^{33}同士あるいはR^{34}同士は互いに結合し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

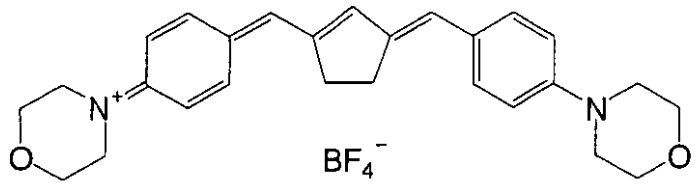
【０１０１】

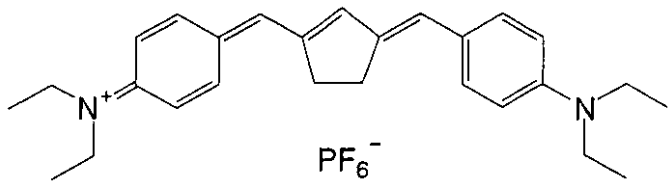
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｄ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【０１０２】

【化３０】



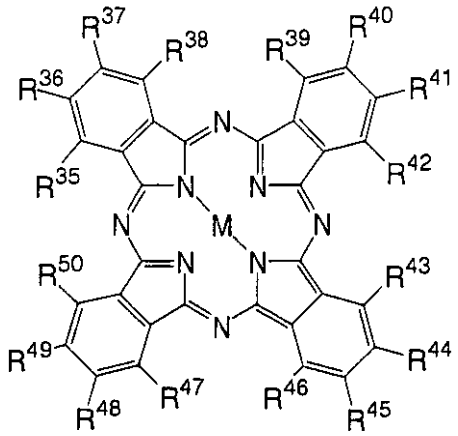




【０１０３】

【化３１】

一般式（ｅ）



【０１０４】

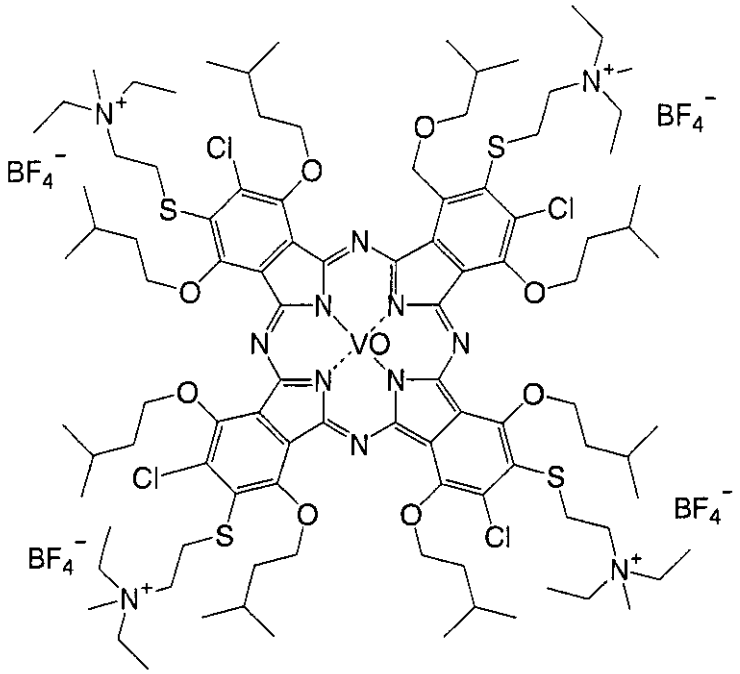
前記一般式（ｅ）中、R^{35}～R^{50}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示し、置換基を導入可能な場合には、置換基を有してもよい。Ｍは２つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のＩＡ、ＩＩＡ、ＩＩＩＢ、ＩＶＢ族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好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

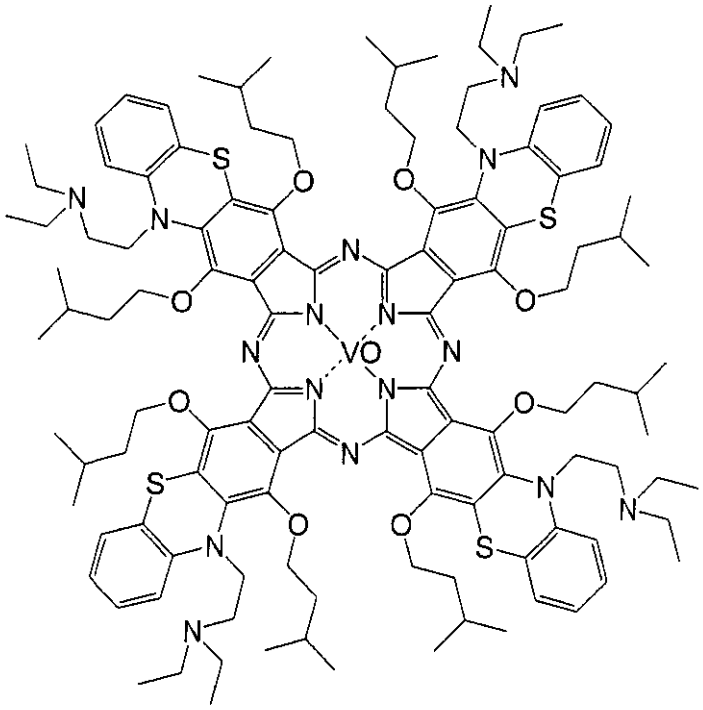
【０１０５】

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

【０１０６】

【化３２】





【０１０７】

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、市販の顔料及びカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、１９７７年刊）、「最新顔料応用技術」（ＣＭＣ出版、１９８６年刊）、「印刷インキ技術」ＣＭＣ出版、１９８４年刊）に記載されている顔料が挙げられる。

【０１０８】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオ

インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【０１０９】

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

【０１１０】

顔料の粒径は０．０１μｍ～１０μｍの範囲にあることが好ましく、０．０５μｍ～１μｍの範囲にあることがさらに好ましく、特に０．１μｍ～１μｍの範囲にあることが好ましい。この好ましい粒径の範囲において、感光層用組成物中における顔料の優れた分散安定性が得られ、均一な感光層が得られる。

【０１１１】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、ＫＤミル、コロイドミル、ダイナトロン、３本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（ＣＭＣ出版、１９８６年刊）に記載されている。

【０１１２】

これらの顔料もしくは染料は、感度、皮膜の均一性および耐久性の観点から、感光層を構成する全固形分に対し０．０１～５０質量％、好ましくは０．１～１０質量％、染料の場合特に好ましくは０．５～１０質量％、顔料の場合特に好ましくは０．１～１０質量％の割合で添加することができる。

【０１１３】

〔その他の成分〕

本発明の画像記録における感光層を調製するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。特にオニウム塩、ｏ－キノンジアジド化合物、スルホン酸アルキルエステル等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質（分解性溶剤抑止剤）を併用することが、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点で好ましい。分解性溶解抑止剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩及び、ｏ－キノンジアジド化合物が好ましく、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩のオニウム塩がより好ましく、ジアゾニウム塩を熱分解性の溶解抑止剤として添加することが特に好ましい。

【０１１４】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えばＳ．Ｉ．Ｓｃｈｌｅｓｉｎｇｅｒ，Ｐｈｏｔｏｇｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１８，３８７（１９７４）、Ｔ．Ｓ．Ｂａｌ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ，２１，４２３（１９８０）、特開平５－１５８２３０号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号、同４，０６９，０５６号、特開平３－１４０１４０号の明細書に記載のアンモニウム塩、Ｄ．Ｃ．Ｎｅｃｋｅｒ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１７，２４６８（１９８４）、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）、米国特許第４，０６９，０５５号、同４，０６９，０５６号に記載のホスホニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）、Ｃｈｅｍ．＆Ｅｎｇ．Ｎｅｗｓ，Ｎｏｖ．２８，ｐ３１（１９８８）、欧州特許第１０４，

１４３号、米国特許第５，０４１，３５８号、同第４，４９１，６２８号、特開平２－１５０８４８号、特開平２－２９６５１４号に記載のヨードニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊ．１７，７３（１９８５）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ．Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，４３，３０５５（１９７８）、Ｗ．Ｒ．Ｗａｔｔ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，２２，１７８９（１９８４）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｕｌｌ．，１４，２７９（１９８５）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１４（５），１１４１（１９８１）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，２８７７（１９７９）、欧州特許第３７０，６９３号、同２３３，５６７号、同２９７，４４３号、同２９７，４４２号、米国特許第４，９３３，３７７号、同３，９０２，１１４号、同５，０４１，３５８号、同４，４９１，６２８号、同４，７６０，０１３号、同４，７３４，４４４号、同２，８３３，８２７号、独国特許第２，９０４，６２６号、同３，６０４，５８０号、同３，６０４，５８１号に記載のスルホニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｒｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，１０４７（１９７９）に記載のセレノニウム塩、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

これらのオニウム塩の中でも、溶解阻止能や熱分解性の観点から、ジアゾニウム塩が特に好ましい。特に、特開平５－１５８２３０号公報に記載の一般式（Ｉ）で示されるジアゾニウム塩や特開平１１－１４３０６４号公報に記載の一般式（１）で示されるジアゾニウム塩が好ましく、可視光領域の吸収波長が小さい特開平１１－１４３０６４号公報に記載の一般式（１）で示されるジアゾニウム塩が最も好ましい。

【０１１５】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、５－ニトロ－ｏ－トルエンスルホン酸、５－スルホサリチル酸、２，５－ジメチルベンゼンスルホン酸、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホン酸、２－ニトロベンゼンスルホン酸、３－クロロベンゼンスルホン酸、３－ブロモベンゼンスルホン酸、２－フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、１－ナフトール－５－スルホン酸、２－メトキシ－４－ヒドロキシ－５－ベンゾイル－ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や２，５－ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【０１１６】

好適なキノンジアジド類としては、ｏ－キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるｏ－キノンジアジド化合物は、少なくとも１個のｏ－キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、ｏ－キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、ｏ－キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるｏ－キノンジアジド化合物としては、例えば、Ｊ．コーサー著「ライト－センシティブ・システムズ」（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ．Ｉｎｃ．）第３３９～３５２頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたｏ－キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭４３－２８４０３号公報に記載されているようなベンゾキノン（１，２）－ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン－（１，２）－ジアジド－５－スルホン酸クロライドとピロガロール－アセトン樹脂とのエステル、米国特許第３，０４６，１２０号及び同第３，１８８，２１０号に記載されているベンゾキノン－（１，２）－ジアジドスルホン酸クロ

ライド又はナフトキノン－（１，２）－ジアジド－５－スルホン酸クロライドとフェノール－ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【０１１７】

さらにナフトキノン－（１，２）－ジアジド－４－スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール－ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン－（１，２）－ジアジド－４－スルホン酸クロライドとピロガロール－アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なｏ－キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば、特開昭４７－５３０３号、特開昭４８－６３８０２号、特開昭４８－６３８０３号、特開昭４８－９６５７５号、特開昭４９－３８７０１号、特開昭４８－１３３５４号、特公昭４１－１１２２２号、特公昭４５－９６１０号、特公昭４９－１７４８１号などの各公報、米国特許第２，７９７，２１３号、同第３，４５４，４００号、同第３，５４４，３２３号、同第３，５７３，９１７号、同第３，６７４，４９５号、同第３，７８５，８２５号、英国特許第１，２２７，６０２号、同第１，２５１，３４５号、同第１，２６７，００５号、同第１，３２９，８８８号、同第１，３３０，９３２号、ドイツ特許第８５４，８９０号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【０１１８】

分解性溶解抑止剤であるオニウム塩、及び／又は、ｏ－キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは、本発明にかかる感光層の全固形分に対し、好ましくは０．１～１０質量％、更に好ましくは０．１～５質量％、特に好ましくは０．２～２質量％の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【０１１９】

ｏ－キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは０～５質量％、更に好ましくは０～２質量％、特に好ましくは０．１～１．５質量％である。本発明に用いられる添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【０１２０】

また、分解性を有さない溶解抑止剤を併用してもよく、好ましい溶解抑止剤としては、特開平１０－２６８５１２号公報に詳細に記載されているスルホン酸エステル、燐酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、同じく特開平１１－１９０９０３号公報に詳細に記載されているラクトン骨格、Ｎ，Ｎ－ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有し着色剤を兼ねた酸発色性色素、同じく特開２０００－１０５４５４号公報に詳細に記載されている非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【０１２１】

さらに、画像のディスクリミネーション（疎水性／親水性の識別性）の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開２０００－１８７３１８公報に記載されているような、分子中に炭素数３～２０のパーフルオロアルキル基を２又は３個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用することができる。このような化合物の添加量としては、本発明に係る感光層全固形分に対し、０．１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～５質量％である。

本発明に係る感光層中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許６，１１７，９１３号明細書に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステル等を挙げることができる。このような化合物の添加量としては、感光層全固形分に対し、０．１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～５質量％である。

また、本発明に係る感光層中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでいてもよい。酸性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基を挙げることができる。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、ｐ－トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることができる。

【０１２２】
その他、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第４，１１５，１２８号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、３，６－エンドオキシ－Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α－フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールＡ、ｐ－ニトロフェノール、ｐ－エトキシフェノール、２，４，４′－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４，４′，４″－トリヒドロキシトリフェニルメタン、４，４′，３″，４″－テトラヒドロキシ－３，５，３′，５′－テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭６０－８８９４２号公報、特開平２－９６７５５号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、ｐ－トルイル酸、３，４－ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、ｎ－ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類を感光層に添加する場合、感光層中に占める割合は、０．０５～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～１５質量％、特に好ましくは０．１～１０質量％である。

【０１２３】
また、本発明に係る感光層の塗布液を調製する場合には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭６２－２５１７４０号公報や特開平３－２０８５１４号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭５９－１２１０４４号公報、特開平４－１３１４９号公報に記載されているような両性界面活性剤、ＥＰ９５０５１７公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平１１－２８８０９３号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

【０１２４】
非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、２－アルキル－Ｎ－カルボキシエチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやＮ－テトラデシル－Ｎ，Ｎ－ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンＫ」：第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、（株）チッソ社製、ＤＢＥ－２２４，ＤＢＥ－６２１，ＤＢＥ－７１２，ＤＢＰ－７３２，ＤＢＰ－５３４、独Ｔｅｇｏ社製、ＴｅｇｏＧｌｉｄｅ１００等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層中に占める割合は、０．０５～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．１～５質量％である。

【０１２５】
本発明の画像記録材料の感光層には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭５０－３６２０９号、同５３－８１２８号の各公報に記載されているｏ－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭５３－３６２２３号、同５４－７４７２８号、同６０－３６２６号、同６１－１４３７４８号、同６１－

１５１６４４号及び同６３－５８４４０号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【０１２６】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー＃１０１、オイルイエロー＃１０３、オイルピンク＃３１２、オイルグリーンＢＧ、オイルブルーＢＯＳ、オイルブルー＃６０３、オイルブラックＢＹ、オイルブラックＢＳ、オイルブラックＴ－５０５（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（ＣＩ４２５５５）、メチルバイオレット（ＣＩ４２５３５）、エチルバイオレット、ローダミンＢ（ＣＩ１４５１７０Ｂ）、マラカイトグリーン（ＣＩ４２０００）、メチレンブルー（ＣＩ５２０１５）などを挙げることができる。また、特開昭６２－２９３２４７号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、感光層全固形分に対し、０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～３質量％の割合で添加することができる。更に本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【０１２７】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平８－２７６５５８号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平１１－１６０８６０号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

以上のようにして得られた本発明の画像記録材料における感光層は、皮膜形成性及び皮膜強度に優れ、且つ、赤外線の露光により、露光部が高いアルカリ可溶性を示す。

【０１２８】

本発明の画像記録材料を作製するには、陽極酸化処理を施されたアルミニウム支持体上に形成された中間層上に、前記感光層の各成分を溶媒に溶かして、塗布し、感光層を形成すればよい。また、目的に応じて、後述する保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様にして形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－メトキシエチルアセテート、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは１～５０質量％である。

【０１２９】

また塗布、乾燥後に得られる感光層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に０．５～５．０ｇ／ｍ^{2}が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレー

ド塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【０１３０】

〔樹脂中間層〕

本発明の画像記録材料には、必要に応じて、支持体と感光層との間に樹脂中間層を設けることができる。

この樹脂中間層を設けることで、支持体と感光層との間の高分子からなる樹脂中間層が断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく使用されることから、高感度化が図れるという利点を有する。また、感光層は、この樹脂中間層を設ける際にも、露光面或いはその近傍に位置するため、赤外線レーザに対する感度は良好に維持される。

なお、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である感光層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、その一方、露光部においては、溶解抑制能が解除された感光層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【０１３１】

樹脂中間層は、アルカリ可溶性樹脂を主成分とした層として構成されるが、感光層と樹脂中間層の境界を明瞭にするためには、中間層に用いられるアルカリ可溶性樹脂は感光層に用いられるアルカリ可溶性樹脂と異なるものを主成分として用いることが好ましい。樹脂中間層に好適に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、Ｎ－（ｐ－アミノスルホニルフェニル）（メタ）アクリルアミドと（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びアクリロニトリルの共重合体、４－マレイミドベンゼンスルホンアミドとスチレンの共重合体、（メタ）アクリル酸とＮ－フェニルマレイミド及び（メタ）アクリルアミドの共重合体等の高極性なユニットを有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【０１３２】

〔支持体〕

本発明の画像記録材料に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、後述するバーニング処理に耐える耐熱性を必要とすることから、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板が好適であり、なかでも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が特に好ましい。また、本発明における支持体は、該アルミニウム板に陽極酸化処理を施してなるものが最も好ましい。

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々１０質量％以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように、支持体として適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ０．１ｍｍ～０．６ｍｍ程度、好ましくは０．１５ｍｍ～０．４ｍｍ、特に好ましくは０．２ｍｍ～０．３ｍｍである。

【０１３３】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するため、例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化

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

【０１３４】

この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。本発明においては、後述する陽極酸化処理を施したアルミニウム板を支持体として用いることを要し、該支持体における陽極酸化皮膜上に中間層が直接設けられる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【０１３５】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が１～８０質量％溶液、液温は５～７０℃、電流密度５～６０Ａ／ｄｍ^2、電圧１～１００Ｖ、電解時間１０秒～５分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は１．０ｇ／ｍ^{2}より少ないと耐刷性が不充分であったり、非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により種々の処理が施される。例えば、特公昭３６－２２０６３号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第３，２７６，８６８号、同第４，１５３，４６１号、同第４，６８９，２７２号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などを適用することができる。

【０１３８】

上記のようにして作製された画像記録材料は、平版印刷版原版として用いられることが好ましく、平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施され、平版印刷版として用いられる。

像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【０１３９】

本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第３リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第２リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは２種以上を組み合わせて用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素ＳｉＯ$_2$とアルカリ金属酸化物Ｍ$_2$Ｏの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭５４－６２００４号公報、特公昭５７－７４２７号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【０１４０】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のＰＳ版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

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

【０１４１】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【０１４２】

本発明の画像記録材料が、平版印刷版原版である場合、これを画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平２－１３２９３号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平５９－１７４８４２号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【０１４３】

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

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

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【０１４４】

整面液の塗布量は、一般に０．０３～０．８ｇ／m^2（乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「ＢＰ－１３００」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、１５０～３００℃の範囲で０．５～２０分の範囲が好ましい。

本発明の平版印刷版原版を用いる場合、１５０～３００℃、好ましくは１８０～３００℃の温度条件によりバーニング処理を施されることで、画像部の強度、及び中間層を介し

た感光層と支持体との密着強度が著しく向上するため、優れたバーニング耐刷性を有する平版印刷版を得ることができる。

【０１４５】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施こすことができる。水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【０１４６】

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。

〔支持体の作製〕

厚さ０．３ｍｍのＪＩＳ－Ａ－１０５０アルミニウム板を用いて、下記に示す処理することで支持体１～支持体３を作製した。

（ａ）機械的粗面化処理

比重１．１２の研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は８μｍ、最大粒径は５０μｍであった。ナイロンブラシの材質は６・１０ナイロン、毛長５０ｍｍ、毛の直径は０．３ｍｍであった。ナイロンブラシはφ３００ｍｍのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは３本使用した。ブラシ下部の２本の支持ローラ（φ２００ｍｍ）の距離は３００ｍｍであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して７ｋＷプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は２００ｒｐｍであった。

【０１４７】

（ｂ）アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に温度７０℃のＮａＯＨ水溶液（濃度２６質量％、アルミニウムイオン濃度６．５質量％）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を６ｇ／m^2溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

（ｃ）デスマット処理

温度３０℃の硝酸濃度１質量％水溶液（アルミニウムイオンを０．５質量％含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【０１４８】

（ｄ）電気化学的粗面化処理

６０Ｈｚの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸１０．５ｇ／リットル水溶液（アルミニウムイオンを５ｇ／リットル）、温度５０℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間ＴＰが０．８ｍｓｅｃ、ＤＵＴＹ比１：１、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で３０Ａ／dm^2、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で２２０Ｃ／dm^2であった。補助陽極には電源から流れる電流の５％を分流させた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【０１４９】

（ｅ）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度２６質量％、アルミニウムイオン濃度６．５質量％でスプレーによるエッチング処理を３２℃で行い、アルミニウム板を０．２０ｇ／m^2溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【０１５０】

（ｆ）デスマット処理

温度３０℃の硝酸濃度１５質量％水溶液（アルミニウムイオンを４．５質量％含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【０１５１】

（ｇ）電気化学的粗面化処理

６０Ｈｚの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸７．５ｇ／リットル水溶液（アルミニウムイオンを５ｇ／リットル含む。）、温度３５℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で２５Ａ／ｄm^2、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で５０Ｃ／ｄm^2であった。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【０１５２】

（ｈ）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度２６質量％、アルミニウムイオン濃度６．５質量％でスプレーによるエッチング処理を３２℃で行い、アルミニウム板を０．１０ｇ／m^2溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【０１５３】

（ｉ）デスマット処理

温度６０℃の硫酸濃度２５質量％水溶液（アルミニウムイオンを０．５質量％含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【０１５４】

（ｊ）陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度１７０ｇ／リットル（アルミニウムイオンを０．５質量％含む。）、温度は４３℃であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約３０Ａ／ｄm^2であった。最終的な酸化皮膜量は２．７ｇ／m^2であった。

【０１５５】

（ｋ）アルカリ金属ケイ酸塩処理

上記で得られたアルミニウム支持体を温度３０℃の３号ケイ酸ソーダ１質量％水溶液の処理層中へ、１０秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付着量は３．５ｍｇ／m^2であった。

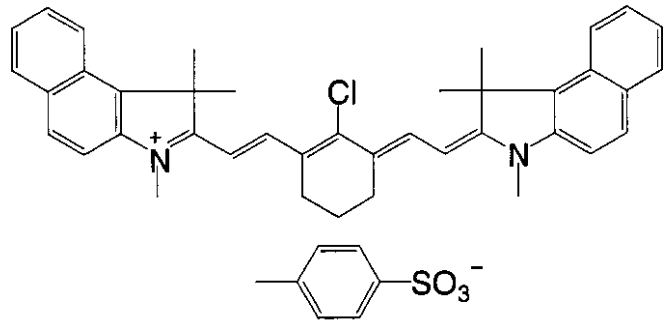
【０１５６】

＜支持体１＞

上記（ａ）～（ｊ）の各工程を順に行い（ｅ）工程におけるエッチング量は３．５ｇ／m^2となるようにして支持体１を作製した。

＜支持体２＞
上記工程のうち（ｇ）（ｈ）（ｉ）の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体２を作製した。
＜支持体３＞
上記（ａ）～（ｋ）の各工程を順に行い、（ｅ）工程におけるエッチング量は３．５ｇ／m^2となるようにして支持体３を作製した。
【０１５７】
〔中間層の形成〕
上述の様に作製された各支持体上に、下記の中間層形成用塗布液を塗布した後、８０℃で１５秒間乾燥し、中間層を設けた。用いた支持体、中間層ポリマー、及び、乾燥後の中間層塗布量（ｍｇ／m^2）は表１に示す。なお、表に示す中間層ポリマーは前記特定ポリマーの具体例（Ｐ－１～Ｐ－１３）として記載したポリマーである。
＜中間層形成用塗布液＞
・中間層ポリマー　（表１に記載の化合物、表１に記載の量）
・メタノール　１００ｇ
・水　１ｇ
【０１５８】
〔実施例１～８〕
上記のようにして得られた中間層を形成した支持体上に、以下の感光層塗布液１を塗布量が１．４ｇ／m^2になるよう塗布したのち、ＴＡＢＡＩ社製、ＰＥＲＦＥＣＴ　ＯＶＥＮＰＨ２００にてＷｉｎｄ　Ｃｏｎｔｒｏｌを７に設定して１４０℃で１００秒間乾燥し、実施例及び比較例の平版印刷版原版を得た。
＜感光層塗布液１＞
・ノボラック樹脂　０．９ｇ
（ｍ／ｐ－クレゾール（６／４）、重量平均分子量７０００、
未反応クレゾール０．５質量％）
・メタクリル酸エチル／メタクリル酸イソブチル／メタクリル酸共重合体
（３５／３５／３０モル％）　０．１０ｇ
・下記構造の光熱変換剤（シアニン染料Ａ）　０．１０ｇ
・無水フタル酸　０．０５ｇ
・ｐ－トルエンスルホン酸　０．００２ｇ
・エチルバイオレットの対イオンを６－ヒドロキシ－β－
ナフタレンスルホン酸に変えたもの　０．０２ｇ
・フッ素系ポリマー（ディフェンサＦ－７８０Ｆ（固形分３０％）、
大日本インキ化学工業（株）製）　０．０１５ｇ
・フッ素系ポリマー（ディフェンサＦ－７８１Ｆ（固形分１００％）、
大日本インキ化学工業（株）製）　０．０３５ｇ
・メチルエチルケトン　１２ｇ
【０１５９】

【化３３】



シアニン染料A

【０１６０】

〔比較例１〕

実施例１で用いたのと同様の陽極酸化処理されたアルミニウム板（支持体１）上に中間層を形成しなかった他は実施例１と同様に感光層を形成したものを比較例１の画像記録材料とした。

【０１６１】

〔比較例２〕

実施例１で用いた支持体１に代えて陽極酸化処理後にシリケートによる親水化処理を施した支持体３を用い、実施例１と同様の中間層を設け、さらに、下記感光層塗布液２を用いて感光層を設けたものを比較例２の画像記録材料とした。

＜感光層塗布液２＞

・特定の共重合体１　０．７５ｇ
（特開平１１－４４９５６号公報、合成例１で得られた共重合体）
・ｍ，ｐ－クレゾールノボラック（ｍ，ｐ比＝６／４、重量平均分子量３，５００、未反応クレゾール０．５質量％含有）　０．２５ｇ
・ｐ－トルエンスルホン酸　０．００３ｇ
・テトラヒドロ無水フタル酸　０．０３ｇ
・シアニン染料Ａ（前記構造）　０．０１７ｇ
・ビクトリアピュアブルーＢＯＨの対イオンを１－ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料　０．０１５ｇ
・フッ素系界面活性剤　０．０５ｇ
（メガファックＦ－１７７、大日本インキ化学工業（株）製）
・γ－ブチロラクトン　１０ｇ
・メチルエチルケトン　１０ｇ
・１－メトキシ－２－プロパノール　１ｇ

【０１６２】

〔画像記録材料の評価〕

（露光、現像）

得られた実施例及び比較例の各画像記録材料を、ＣＲＥＯ社製ＴｒｅｎｎｄＳｅｔｔｅｒ８００Ｑｕａｎｔｕｍを用い、１０Ｗ／２５０ｒｐｍで像様露光した。次いで、現像浴に富士写真フイルム（株）製のＰＳ版用現像液「ＬＨ－ＤＳ」を標準使用条件で仕込み、３浴にＦＰ－２Ｗ（１：１）を仕込んだ自動現像機ＬＰ－９４０Ｈにより現像し、平版印刷版を得た。

【０１６３】

（耐薬品性の評価）

得られた実施例及び比較例の各平版印刷板にＡＬＬＩＥＤ社製ＡＢＣブランケットクリーナーをスポイトで１滴滴下して、５分放置、その後水洗した。滴下した領域における感

光層のダメージの程度を目視で確認し、以下の基準で評価した。
Ａ：滴下部分が視認できない。
Ｂ：滴下部分がぼんやり視認出来る（わずかに薄くなっている）。
Ｃ：滴下部分が薄くなっている。
Ｄ：滴下部分の感光層が完全に溶出している。

【０１６４】

（耐刷性の評価）

得られた平版印刷版を、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のＤＩＣ－ＧＥＯＳ（Ｎ）墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。数値が大きいほど耐刷性に優れると評価する。

【０１６５】

〔バーニング処理後の耐刷性の評価〕

上記耐刷性の評価と同様に現像して得られた平版印刷版の版面を水洗後、富士写真フイルム（株）製のバーニング整面液ＢＣ－７で拭いた後、約２７０℃で２分間、バーニング処理を行った。その後、水洗し、富士写真フイルム（株）製ガムＦＰ－２Ｗを水で体積を２倍に希釈した液で版面を処理した。

その後、耐刷性の評価同様に、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のＤＩＣ－ＧＥＯＳ（Ｎ）墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、バーニング処理後の耐刷性を評価した。数値が大きいほど耐刷性に優れると評価する。

前記の各評価結果を表１に示す。

【０１６６】

【表１】

	支持体	中間層			耐薬品性	耐刷性（万枚）	
		ﾎﾟﾘﾏｰ	塗布液中添加量(g)	塗布量 (mg/m^2)		ﾊﾞｰﾆﾝｸﾞ無	ﾊﾞｰﾆﾝｸﾞ有
実施例1	1	P-1	0.30	15	B	5.0	15
実施例2	1	P-2	0.50	25	A	4.8	16
実施例3	1	P-3	0.20	10	B	5.3	15
実施例4	1	P-8	0.30	15	A	5.0	15
実施例5	1	P-9	0.45	22	A	5.0	14
実施例6	1	P-11	0.30	15	A	5.0	15
実施例7	2	P-1	0.30	15	B	5.3	15
実施例8	2	P-11	0.30	15	A	5.0	15
参考例1	3	P-1	0.30	15	C	4.5	14
参考例2	3	P-11	0.30	15	C	4.5	14
比較例1	1	-			D	4.8	14
比較例2	3	P-1	0.30	15	A	5.0	5.2

【０１６７】

表１の結果より、陽極酸化処理後のアルミニウム支持体に特定の中間層を設けた本発明の画像記録材料を露光、現像処理して得られた実施例１～８の平版印刷版は、耐薬品性、

耐刷性のいずれにも優れ、さらに、バーニング処理により耐刷性が著しく向上することが確認された。中間層を形成しなかった比較例１の平版印刷版は耐薬品性に劣っていた。また、ノボラック樹脂の含有量が少ない感光層を形成した比較例２の平版印刷版においては、中間層による耐薬品性向上効果は認められるものの、バーニングによる耐刷性向上効果が認められないことがわかった。

【０１６８】

〔参考例１、２〕

ここで、実施例１で用いた支持体１に代えて陽極酸化処理後にアルカリ金属ケイ酸塩による親水化処理（シリケート処理）を施した支持体３を用いた他はそれぞれ実施例１、実施例６と同様に中間層、感光層を形成したものを参考例１、２の画像記録材料とした。これを実施例１と同様に評価した結果を前記表１に併記した。表１より明らかなように、陽極酸化処理後、シリケート処理を施さなかった支持体を用いた場合、シリケート処理を施した支持体を用いたものよりも耐薬品性の向上効果が高いことがわかった。このことから、本発明の画像記録材料は、支持体として陽極酸化処理したアルミニウム板であって、シリケート処理を施さないものを用いた場合にその効果が著しいことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者　今井　真佐子
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　高橋　美紀
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　外川　敬之

(56)参考文献　特開２００３－０７５９９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１７７５３３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１６２７４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ　　７／１１
Ｇ０３Ｆ　　７／００
Ｇ０３Ｆ　　７／００４
Ｇ０３Ｆ　　７／０９
Ｇ０３Ｆ　　７／４０