

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-297517**(P2005-297517A)**(43) 公開日 **平成17年10月27日(2005. 10. 27)**(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00
G 0 3 F 7/004
G 0 3 F 7/38

F I

B 4 1 N 1/14
 G 0 3 F 7/00 5 0 3
 G 0 3 F 7/004 5 0 5
 G 0 3 F 7/004 5 0 7
 G 0 3 F 7/004 5 1 4

テーマコード (参考)

2 H 0 2 5
 2 H 0 9 6
 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-121346 (P2004-121346)

(22) 出願日 平成16年4月16日 (2004. 4. 16)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷版原版に色画像を形成する方法

(57) 【要約】

【課題】 露光後の版の識別を容易にする色画像の形成が可能な平版印刷版原版および露光後の平版印刷版原版に色画像を形成する方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に活性光線の露光により画像記録可能な感光－感熱層を有する平版印刷版原版であって、画像露光後に、平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差が生ずることを特徴とする平版印刷版原版と、それを用いた色画像形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に活性光線の露光により画像記録可能な感光－感熱層を有する平版印刷版原版であって、画像露光後に、平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差が生ずることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

加圧により色の変化が生ずる発色系（A）を含有することを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記発色系（A）が発色剤（A 1）と顕色剤（A 2）からなることを特徴とする請求項 10 2 記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記発色剤（A 1）または前記顕色剤（A 2）が、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 3 記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記感光－感熱層が、ラジカル重合性化合物（B）およびラジカル重合開始剤（C）を含有することを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記圧力が $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能であることを特徴とする請求項 1～6 記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

前記支持体の表面が親水性であり、さらに、前記感光－感熱層が、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能である請求項 7 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

請求項 1～8 の平版印刷版原版を活性光線により画像露光した後に、平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差を生じさせることを特徴とする平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

【請求項 10】

前記活性光線が、レーザー光であることを特徴とする請求項 9 の平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

【請求項 11】

前記感光－感熱層が、赤外線吸収剤（D）を含有することを特徴とする請求項 1～8 記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

請求項 11 記載の平版印刷版原版を赤外線レーザー光により画像露光した後に、平版印刷版原版表面に圧力をかけることにより、露光部と未露光部とに色の差を生じさせることを特徴とする平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版および露光後の平版印刷版原版に色画像を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を

10

20

30

40

50

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、紙等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、リスフィルム等の原画を通した露光を行った後、画像部の画像記録層を残存させ、非画像部の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して除去することで親水性の支持体の表面を露出させる方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

10

【0003】

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

【0004】

これに対して、湿式処理を不要化する無処理（無現像）型としては、露光により湿し水またはインキに対する親和性が表面で変化する感光－感熱層を有し、感光－感熱層の除去を伴わずに印刷可能な平版印刷版原版が提案されている。

20

【0005】

また、簡易な製版方法の一つとして、平版印刷版原版の非画像部の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で非画像部を除去し、平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

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

30

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

【0006】

しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用する画像記録方式の画像記録層を用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため、例えば、印刷機に装着するまでの間に、露光後の平版印刷版原版を完全に遮光状態または恒温条件で保存するといった、手間のかかる方法を採る必要があった。

40

【0007】

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

【0008】

50

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化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。

【0009】

最近、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の高出力レーザーが安価に入手できるようになってきたことから、デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による平版印刷版の製造方法として、これらの高出力レーザーを画像記録手段として用いる方法が有望視されるようになっている。

従来の製版方法では、感光性の平版印刷版原版に対して、低照度から中照度で像様露光を行い、画像記録層における光化学反応による像様の物性変化によって画像記録を行う。これに対して、上述した高出力レーザーを用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換させ、その熱により、画像記録層において化学変化、相変化、形態または構造の変化等の熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。従って、画像情報はレーザー光等の光エネルギーによって入力されるが、画像記録は光エネルギーに加えて熱エネルギーによる反応も加味された状態で行われる。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼ばれ、光エネルギーを熱エネルギーに変えることは光熱変換と呼ばれる。本発明では、このような画像記録層を感光－感熱層とも呼んでいる。

【0010】

ヒートモード記録を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では画像記録層が感光しないこと、および、高照度露光によって記録された画像の定着が必須ではないことにある。つまり、ヒートモード記録に用いられる平版印刷版原版は、露光前には室内光により感光してしまうおそれがなく、露光後には画像の定着が必須ではない。従って、例えば、高出力レーザーを用いた露光により不溶化しまたは可溶化する画像記録層を用い、露光した画像記録層を像様にして平版印刷版とする製版工程を機上現像で行えば、露光後、たとえ室内の環境光に暴露されても、画像が影響を受けないような印刷システムが可能となる。よって、ヒートモード記録を利用すれば、機上現像に好適に用いられる平版印刷版原版を得ることも可能となると期待される。

【0011】

これに対して、例えば、特許文献1には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた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。この特許文献1には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および／またはインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

しかし、上記のような微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が弱く、耐刷性が不十分であることが分かった。

【0012】

そのため、重合反応を利用して耐刷性を改良することが提案されている。例えば、特許文献2には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。さらに、特許文献3には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版が目的どおりの画像記録をされているか、何色のインキ用の版であるかなど、印刷版上の画像を検査、識別する作業

が行われる。現像処理工程を伴う、通常の平版印刷原版は、一般に、画像記録層を着色しておくことで、製版後（現像処理後）、印刷前（印刷機に印刷版を取り付ける前）に、画像を確認することは容易である。

しかし、印刷前に、現像処理工程を伴わない、機上現像型または無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、印刷版を印刷機に取り付ける段階では、印刷版上に画像がなく、版の識別ができない。そのため、作業ミスを起こす場合もあった。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスターマーク）が鮮明に描き込まれているかどうか判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。本発明はこの課題を解決するものである。

すなわち、本発明の目的は、露光後の版の識別を容易にする色画像の形成が可能な平版印刷版原版を提供することである。また、本発明のもう一つの目的は、露光後の平版印刷版原版に色画像を形成する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、鋭意研究の結果、露光後の平版印刷版原版に圧力を加えることによって色画像を形成し、上記課題を解決できた。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0015】

1. 支持体上に活性光線の露光により画像記録可能な感光－感熱層を有する平版印刷版原版であって、画像露光後に、平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差が生ずることを特徴とする平版印刷版原版。

【0016】

2. 加圧により色の変化が生ずる発色系（A）を含有することを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

【0017】

3. 前記発色系（A）が発色剤（A1）と顕色剤（A2）からなることを特徴とする前記2記載の平版印刷版原版。

【0018】

4. 前記発色剤（A1）または前記顕色剤（A2）が、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする前記3記載の平版印刷版原版。

【0019】

5. 前記感光－感熱層が、ラジカル重合性化合物（B）およびラジカル重合開始剤（C）を含有することを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

【0020】

6. 前記圧力が $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 以上であることを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

【0021】

7. 画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能であることを特徴とする前記1～6記載の平版印刷版原版。

【0022】

8. 前記支持体の表面が親水性であり、さらに、前記感光－感熱層が、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能である前記7に記載の平版印刷版原版。

【0023】

9. 前記1～8の平版印刷版原版を活性光線により画像露光した後に、平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差を生じさせることを特徴とする平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

【0024】

10. 前記活性光線が、レーザー光であることを特徴とする前記9の平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

10

20

30

40

50

【0025】

11. 前記感光－感熱層が、赤外線吸収剤（D）を含有することを特徴とする前記1～8記載の平版印刷版原版。

【0026】

12. 前記11記載の平版印刷版原版を赤外線レーザー光により画像露光した後に、平版印刷版原版表面に圧力をかけることにより、露光部と未露光部とに色の差を生じさせることを特徴とする平版印刷版原版に色画像を形成する方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、露光後の版の識別を容易にする色画像の形成が可能な平版印刷版原版、および露光後の平版印刷版原版に色画像を形成する方法を提供できる。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の平版印刷版原版は、画像露光後に平版印刷版原版表面に圧力を掛けることにより、露光部と未露光部とに色の差が生ずることを特徴とする。このために、加圧により色の変化が生ずる発色系が用いられる。

【0029】

〔加圧により色の変化が生ずる発色系〕

本発明で用いられる加圧により色の変化が生ずる発色系としては、加圧により色の変化が生ずる化合物、または、加圧により2種以上の成分が接触し、色が変化する化合物の組み合わせ等、特に制限はないが、例えば、（a）それ自身は無色または淡色であるが、加圧により変色するものと、（b）それ自身は圧力を加えても変色しないが、別の成分と接触することにより変色するものが挙げられる。 20

【0030】

上記（b）の例としては、2種以上の成分間で、酸塩基反応、酸化還元反応、カップリング反応、キレート形成反応等により変色する種々のシステム（変色系）が挙げられる。

例えば、感圧紙などに利用されているラクトン、ラクタム、スピロピランなどの部分構造を有する発色剤を変色成分とし、酸性白土やフェノール類等の酸性物質（顕色剤）からなる発色システム、芳香族ジアゾニウム塩やジアゾタート、ジアゾスルホナート類とナフトール類、アニリン類、活性メチレン類などのアゾカップリング反応を利用したシステム、ヘキサメチレンテトラミンと第2鉄イオンおよび没食子酸との反応やフェノールフタレインーコンプレクソン酸とアルカリ土類金属イオンとの反応等のキレート形成反応、ステアリン酸第2鉄とピロガロールとの反応やベヘン酸銀と4－メトキシ－1－ナフトールの反応等の酸化還元反応等が利用できる。 30

【0031】

発色剤／顕色剤システムにおける発色剤としては、（i）トリアリールメタン系、（ii）ジフェニルメタン系、（iii）キサントゲン系、（iv）チアジン系、（v）スピロピラン系化合物等があり、具体例としては、特開昭58－27253号公報等に記載のものが挙げられる。中でも（i）トリアリールメタン系、（iii）キサントゲン系の発色剤が、カブリが少なく、高い発色濃度を与えるものが多く好ましい。 40

【0032】

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、3－（N，N－ジエチルアミノ）－6－クロロ－7－（β－エトキシエチルアミノ）－フルオラン、3－（N，N，N－トリエチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－7－クロロ－7－o－クロロフルオラン、2－（N－フェニル－N－メチルアミノ）－6－（N－p－トリル－N－エチル）アミノ－フルオラン、2－アニリノ－3－メチル－6－（N－エチル－p－トリルイジノ）フルオラン、3，6－ジメトキシフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－5－メチル－7－（N，N－ジベンジルアミノ）－フルオラン、3－（N－シクロヘキシル－N－メチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N 50

、N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフルオラン、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。これらは、単独または混合して用いられる。

【0033】

顕色剤としては、フェノール系化合物、有機酸またはその金属塩、オキシ安息香酸エステル、酸性白土等が用いられる。

【0034】

フェノール系化合物の具体例としては、4,4'-イソプロピリデン-ジフェノール(ビスフェノールA)、p-tert-ブチルフェノール、2,4-ジニトロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、p-フェニルフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(α-フェニル-p-クレゾール)チオジフェノール4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、スルホニルジフェノールのほか、p-tert-ブチルフェノール-ホルマリン縮合物、p-フェニルフェノール-ホルマリン縮合物等が挙げられる。

【0035】

有機酸またはその金属塩としては、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、安息香酸、没食子酸、o-トルイル酸、p-トルイル酸、サリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-3-tert-ブチルサリチル酸、5-α-メチルベンジルサリチル酸、3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸、3-tert-オクチルサリチル酸およびその亜鉛塩、鉛塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩等が挙げられる。特に、サリチル酸誘導体および亜鉛塩、またはアルミニウム塩は、顕色能が優れている。

オキシ安息香酸エステルとしては、p-オキシ安息香酸エチル、p-オキシ安息香酸ブチル、p-オキシ安息香酸ヘプチル、p-オキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

【0036】

別の発色剤/顕色剤の発色剤としては、例えば、フェノールフタレイン、フルオレッセイン、2,4,5,7-テトラブロモ-3,4,5,6-テトラクロロフルオレッセイン、テトラブロモフェノールブルー、4,5,6,7-テトラブロモフェノールフタレイン、エオシン、アウリンクレゾールレッド、2-ナフトールフェノールフタレイン等が挙げられる。

【0037】

顕色剤としては、無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン

10

20

30

40

50

類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0038】

これらの具体例としては、例えば、酢酸アンモニウム、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアシルアミン、アシル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アシルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジトリルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノーベンゾチアゾール等がある。

10

【0039】

本発明においては、発色剤または顕色剤の一方がマイクロカプセルに内包されることが好ましい。なお、発色剤および顕色剤をそれぞれ別のマイクロカプセルに内包させることもできる。これらをマイクロカプセルに内包させると、加圧によりマイクロカプセルが破壊された場合に発色剤と顕色剤が混合して発色させることができる。

【0040】

上記マイクロカプセルに発色剤または顕色剤を内包する場合に溶剤を併用することができる。溶剤を用いることによって、加圧の際の、カプセルの破壊の程度、カプセル外への内包物の移動および発色反応などをコントロールすることができる。

20

【0041】

用いられる溶剤として天然油、合成油または両方の混合物を用いることができる。溶剤の具体例としては、例えば綿実油、灯油、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、パラフィン、ナフテン油、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、および1-フェニル-1-キシリルエタン、1-フェニル-1-p-エチルフェニルエタン、1, 1'-ジトリルエタンなどのごときジアリールエタン。

フタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアセテート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、二級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノンなどがある。

30

【0042】

上記の発色剤または顕色剤を、必要に応じて溶媒と共に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ナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、

40

50

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。

【0043】

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

10

【0044】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0045】

上記の発色剤と顕色剤は、感光－感熱層、後述のオーバーコート層または中間層に含有させることができる。また、発色剤と顕色剤とをそれぞれ別の層に含有させてもよい。

感光－感熱層は、画像露光によって硬化するため、未露光部（未硬化部）との加圧に対する挙動差が生じて、色画像が形成される。すなわち、マイクロカプセルを利用した場合、露光部のマイクロカプセルは感光－感熱層が硬化しているため破壊されず、未露光部のマイクロカプセルのみ破壊されるので、未露光部のみ発色し、良好な色画像が形成される。

20

【0046】

発色剤または変色剤の平版印刷版原版の単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g}/\text{m}^2$ 、最も好ましくは、 $0.01 \sim 0.3 \text{ g}/\text{m}^2$ である。

また、顕色剤の平版印刷版原版の単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g}/\text{m}^2$ 、最も好ましくは、 $0.01 \sim 0.3 \text{ g}/\text{m}^2$ である。

30

【0047】

本発明において、画像露光後に平版印刷版原版に加える圧力は、 $2 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ 以上が好ましい。より好ましくは $5 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ 以上、最も好ましくは $5 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ 以上 $\sim 5 \times 10^7 \text{ N}/\text{m}^2$ である。

圧力を加える時間は、 10 ms 以上が好ましく、 $50 \text{ ms} \sim 100 \text{ s}$ がより好ましい。

この範囲内で良好な色画像が得られる。

【0048】

圧力を加える方法としては特に限定されないが、例えば、本発明の平版印刷版原版をローラ搬送しながら、金属製の圧力ローラに通して加圧する方法が挙げられる。

【0049】

また、発色感度を高めるために、加圧中または加圧後に加熱処理を施すことも好ましい。加熱温度は $80 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

40

【0050】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に活性光線の露光により画像記録可能な感光－感熱層を有するものであれば特に制限はない。しかし、上記画像露光後の加圧により色画像を形成する方法を組み込む平版印刷版原版としては、画像記録後の現像処理工程を経ることなく印刷機に装着し、または印刷機装着後に画像記録して、印刷可能な平版印刷版原版が好ましい。そのような平版印刷版原版としては、下記に示される（１）機上現像型平版印刷版原版および（２）無処理（無現像型）平版印刷版原版が挙げられる。

50

【0051】

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

【0052】

(2) 無処理（無現像型）平版印刷版原版：露光により湿し水またはインキに対する親和性が表面で変化する感光－感熱層を有し、画像露光後、感光－感熱層の除去を伴わず印刷可能な平版印刷版原版。

【0053】

本発明の、画像記録後の現像処理工程を経ることなく印刷機に装着し、または印刷機装着後に画像記録して、印刷可能な平版印刷版原版としては、上記(1)および(2)の平版印刷版原版であれば特に制限はない。しかし、後述の通り、機上現像型平版印刷版原版は、感光－感熱層が架橋構造を必ずしも有していないため、感光－感熱層中で、加圧により色画像を生ずる発色系がより高いモビリティを有し、発色の反応性が向上しやすい。従って、感光－感熱層が架橋構造を有する無処理（無現像）型より、機上現像型平版印刷版原版が、より好ましい。

【0054】

具体的には、特許第2938397号明細書、特開2001-277740号、特開2001-277742号、特開2002-287334号、特開2001-96936号、特開2001-96938号、特開2001-180141号、特開2001-162960号の各公報、国際公開第00/16987号、国際公開第01/39985号の各パンフレット、欧州特許出願公開第990517号、欧州特許出願公開第1225041号、米国特許第6465152号の各明細書、特開平6-317899号公報、国際公開第96/35143号パンフレット、欧州特許出願公開第652483号明細書、特開平10-10737号、特開平11-309952号の各公報、米国特許第6017677号、米国特許第6413694号の各明細書等に記載の版材が挙げられる。

【0055】

〔感光－感熱層〕

本発明の感光－感熱層における印刷画像を形成するために好ましく使用可能な要素としては、〔I〕ラジカル重合を利用する画像形成要素、および〔II〕疎水化前駆体の熱融着や熱反応を利用する画像形成要素のいずれも用いることができる。以下、これらの要素について説明する。

【0056】

〔I〕ラジカル重合を利用する画像形成要素

ラジカル重合を利用する画像形成要素においては、本発明の感光－感熱層は、ラジカル重合性化合物、およびラジカル発生剤を含有する。

ラジカル重合系要素は、画像形成の感度が高く、また高耐刷が得やすいほかに、感光－感熱層の露光部と未露光部の硬化度の差が大きいいため、加圧による良好な色画像が得られる点で好ましい。

【0057】

<ラジカル重合性化合物>

本発明の感光－感熱層には、効率的な硬化反応を行うためラジカル重合性化合物（以下では単に重合性化合物ともいう）を含有させることが好ましい。本発明に用いることができるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体

10

20

30

40

50

の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0058】

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

【0059】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0060】

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

ンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0061】

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

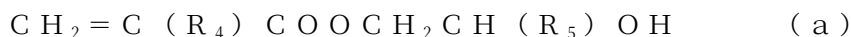
【0062】

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

【0063】

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

【0064】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0065】

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

【0066】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。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。

【0067】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

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

10

20

30

40

50

、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、感光－感熱層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0068】

重合性化合物は、感光－感熱層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻

10

【0069】

＜ラジカル重合開始剤＞

本発明に用いられるラジカル重合開始剤（以下では単に重合開始剤ともいう。）としては、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明に使用できる重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などが挙げられる。中でも、本発明において好適に用いられるラジカル重合開始剤は

20

【0070】

このようなラジカル重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、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。

【0071】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の各公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry"1（No3）,（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。

30

【0072】

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、具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-S-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-S-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-（ α , α , β -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-（p-クロロフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-〔1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブ

40

50

タジエニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－スチリル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－ｉ－プロピルオキシスチリル）－４、６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－ナトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ベンジルチオ－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（ジブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メトキシ－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン等が挙げられる。 10

【００７３】

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、α－ヒドトキシ－２－メチルフェニルプロパノン、１－ヒドロキシ－１－メチルエチル－（ｐ－イソプロピルフェニル）ケトン、１－ヒドロキシ－１－（ｐ－ドデシルフェニル）ケトン、２－メチル－（４'－（メチルチオ）フェニル）－２－モルホリノ－１－プロパノン、１，１，１－トリクロロメチル－（ｐ－ブチルフェニル）ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、２－エチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチル、ｐ－ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。 20

【００７４】

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。

【００７５】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシサイド、アセチルアセトンパーオキシサイド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサノール、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシサイド、２，５－ジメチルヘキサノール－２，５－ジヒドロパーオキシサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルヒドロパーオキシサイド、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサノール、２，５－オキサノイルパーオキシサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシオクタノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、３，３'，４，４'－テトラ－（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３'，４，４'－テトラ－（ｔ－ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３'，４，４'－テトラ－（ｐ－イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、カルボニルジ（ｔ－ブチルパーオキシ二水素二フタレート）、カルボニルジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート）等が 30 40 50

挙げられる。

【0076】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

【0077】

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

【0078】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の各公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、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。

【0079】

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。

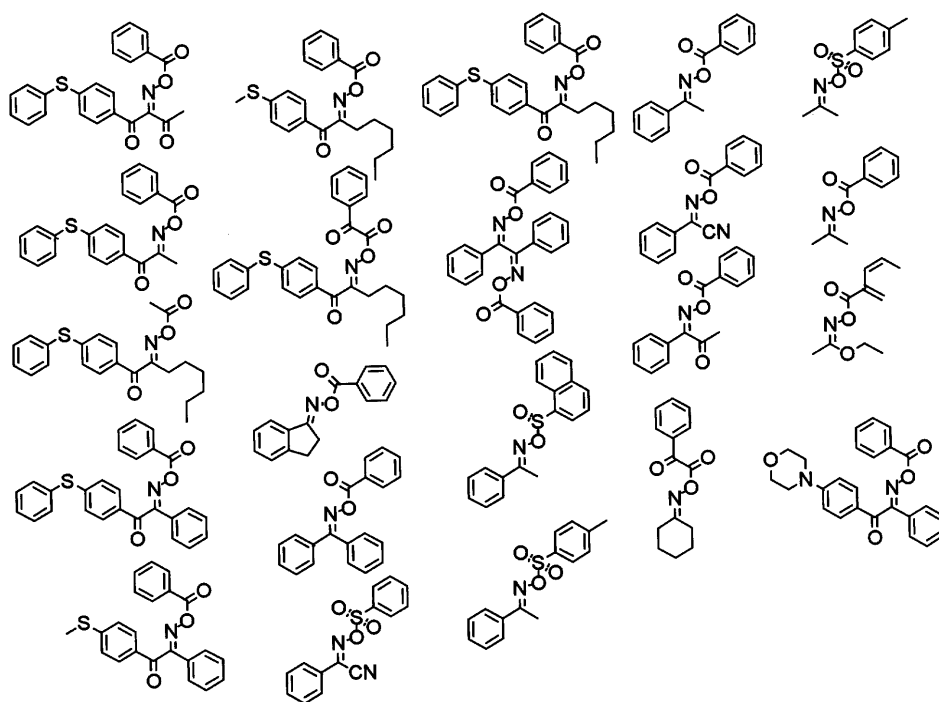
【0080】

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)20

2-232、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。

【0081】

【化1】



10

20

【0082】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同第4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同第390, 214号、同第233, 567号、同第297, 443号、同第297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同第161, 811号、同第410, 201号、同第339, 049号、同第4, 760, 013号、同第4, 734, 444号、同第2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同第3, 604, 580号、同第3, 604, 581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

30

40

【0083】

特に反応性、安定性の面から好適なものとして、上記オキシムエステル化合物またはオニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩もしくはスルホニウム塩）が挙げられる。

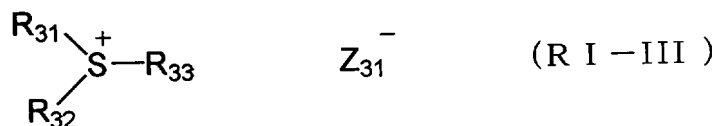
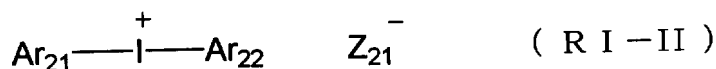
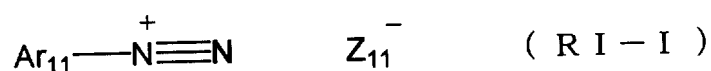
【0084】

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

【0085】

50

【化 2】



10

【0086】

式 (R I-I) 中、 Ar_{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、好ましい置換基としては炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルケニル基、炭素数 1～12 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアリール基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 1～12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1～12 のチオアルキル基、炭素数 1～12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11}^{-} は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

20

【0087】

式 (R I-II) 中、 Ar_{21} および Ar_{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、好ましい置換基としては炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルケニル基、炭素数 1～12 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアリール基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 1～12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1～12 のチオアルキル基、炭素数 1～12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^{-} は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

30

40

【0088】

式 (R I-III) 中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} 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 以下のアリール基またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルケニル基、炭素数 1～12 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアリール基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 1～12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、

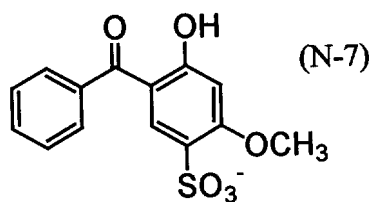
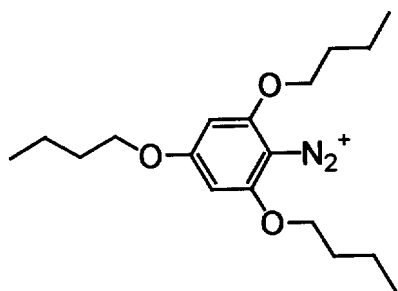
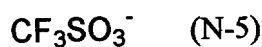
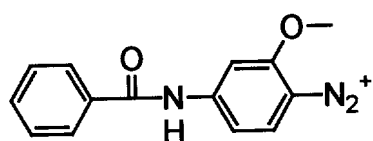
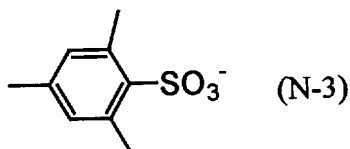
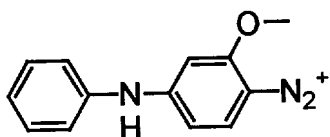
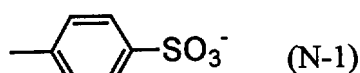
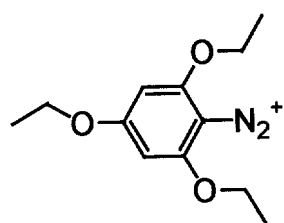
50

カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ～ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- 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。

【0089】

10

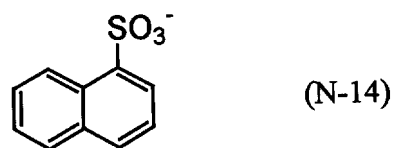
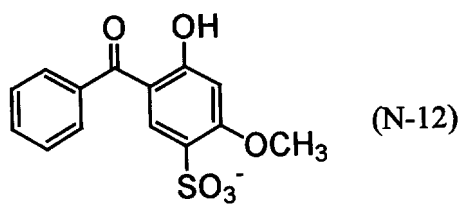
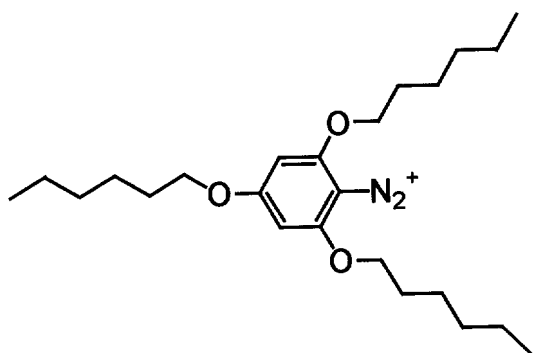
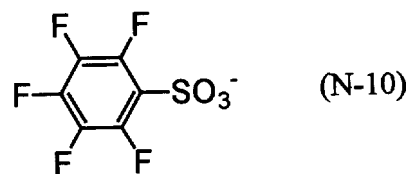
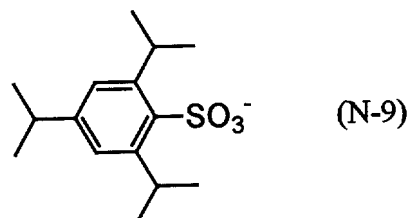
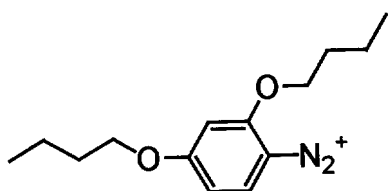
【化3】



【0090】

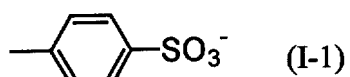
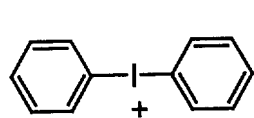
40

【化 4】



【0091】

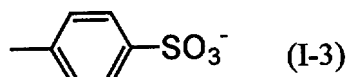
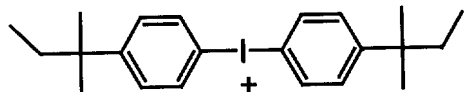
【化 5】



(I-1)



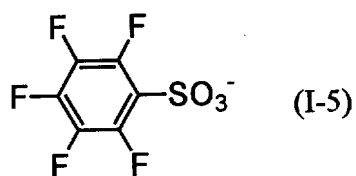
(I-2)



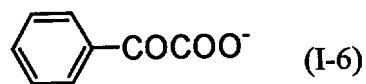
(I-3)



(I-4)



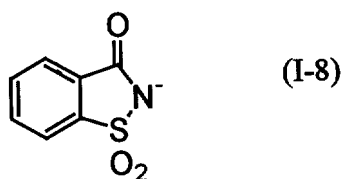
(I-5)



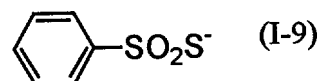
(I-6)



(I-7)



(I-8)



(I-9)

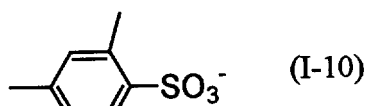
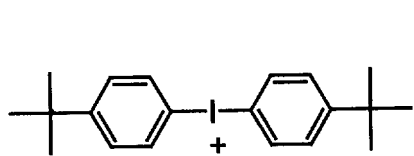
10

20

30

【 0 0 9 2 】

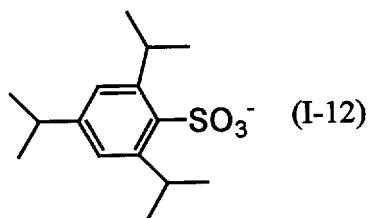
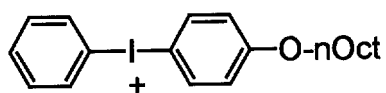
【化 6】



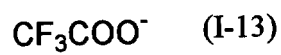
(I-10)



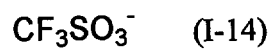
(I-11)



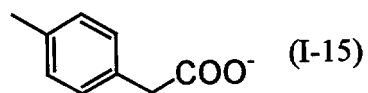
(I-12)



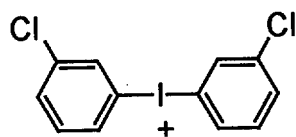
(I-13)



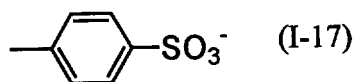
(I-14)



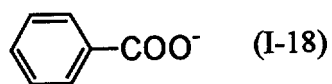
(I-15)



(I-16)



(I-17)



(I-18)

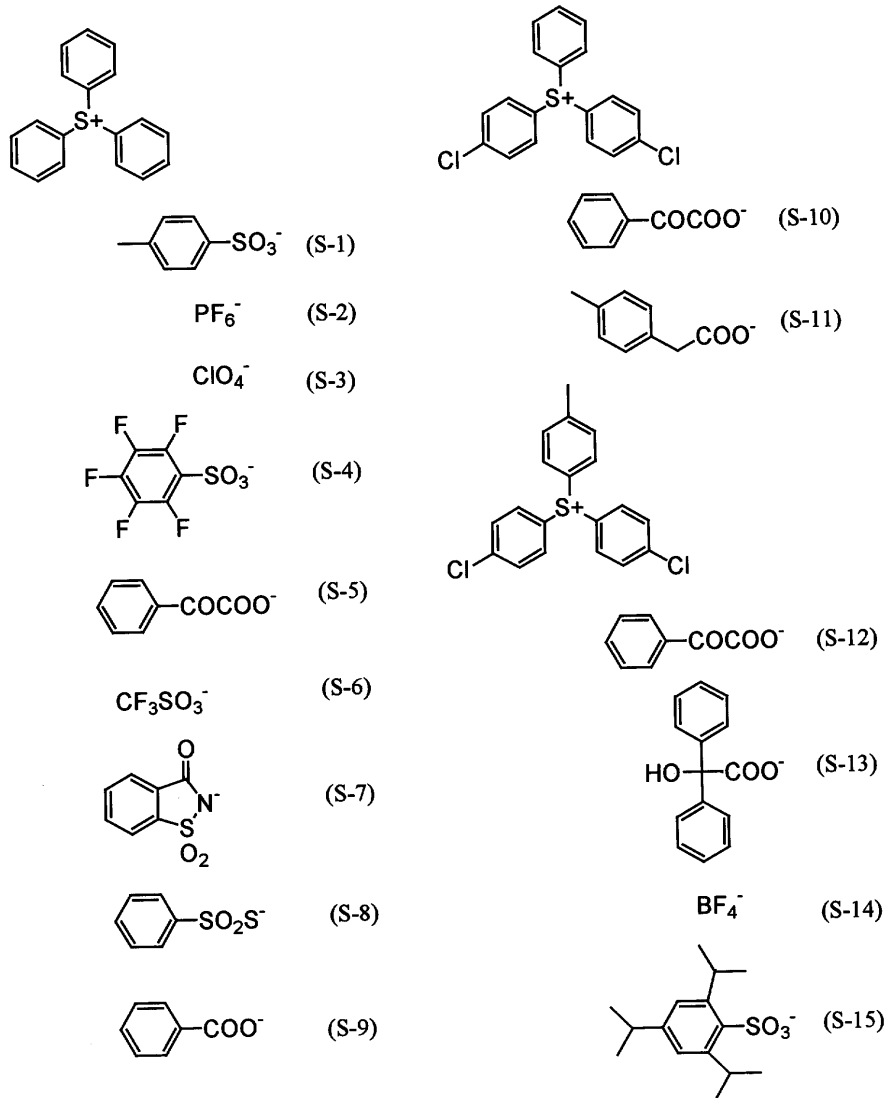
10

20

30

【 0 0 9 3 】

【化 7】



10

20

30

【0094】

これらのラジカル重合開始剤の添加量は、感光－感熱層を構成する全固形分に対し好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%の範囲である。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらのラジカル重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらのラジカル重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0095】

＜赤外線吸収剤＞

本発明の感光－感熱層には、赤外線レーザーに対する感度を高めるため、赤外線吸収剤を用いることが好ましい。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

【0096】

染料としては、市販の染料および例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、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

40

50

ワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0097】

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

10

【0098】

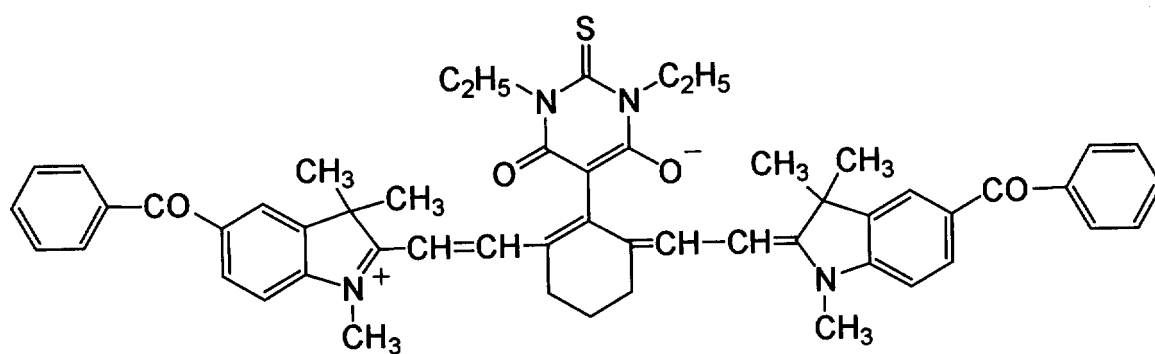
また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタ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

20

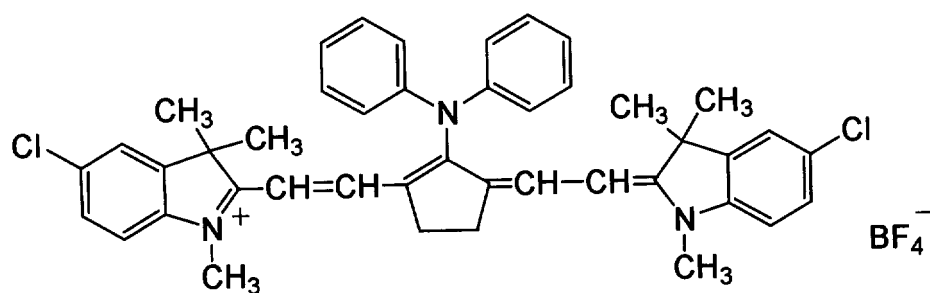
また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0099】

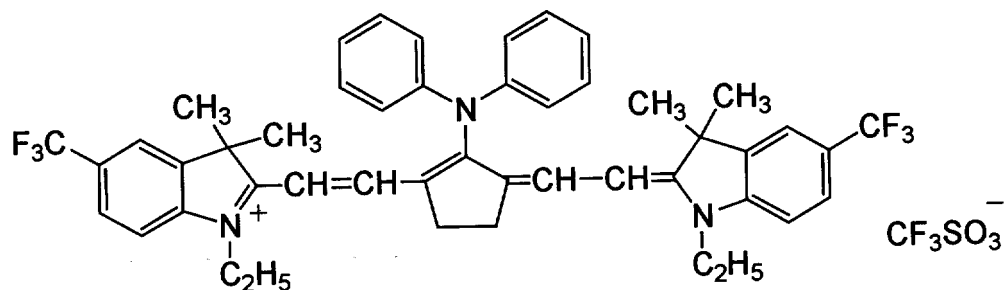
【化 8】



10



20



30

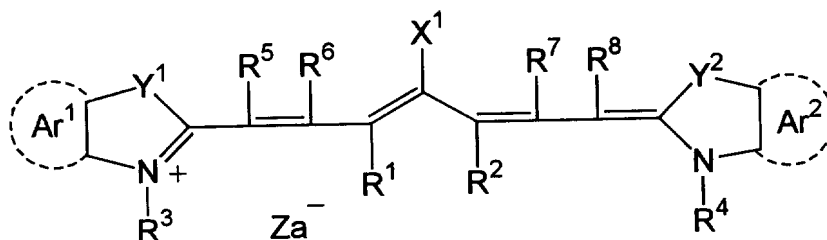
【0100】

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

【0101】

【化 9】

一般式 (I)



10

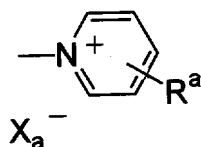
【0102】

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

20

【0103】

【化 10】



【0104】

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。

30

【0105】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環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、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (I) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、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

40

50

リールスルホン酸イオンである。

【0106】

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

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

【0107】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

【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。

【0110】

顔料の粒径は0.01~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1~1 μ mの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の感光-感熱層塗布液中での良好な安定性と感光-感熱層の良好な均一性が得られる。

【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】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。また、マイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

添加量としては、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光-感熱層の波長760nm~1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.3~1.2の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、0.4~1.1の範囲である。この範囲で、感光-感熱層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

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

10

20

30

40

50

版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光－感熱層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0113】

＜その他の感光－感熱層成分＞

本発明のラジカル重合系感光－感熱層には、さらに、バインダーポリマー、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0114】

＜バインダーポリマー＞

本発明の感光－感熱層には、バインダーポリマーを含有させることができる。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

【0115】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重

10

20

【0116】

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

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

【0117】

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

30

【0118】

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

40

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

【0119】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が

50

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。

【0120】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1 g当たり、好ましくは0.1～10.0 mmol、より好ましくは1.0～7.0 mmol、最も好ましくは2.0～5.5 mmolである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0121】

また、機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび／又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。 10

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

【0122】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。 20

【0123】

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、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、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、ヒドロキシプ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、ヒドロキシブチルメタ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。 30

【0124】

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、1.1～10であるのが好ましい。 40

【0125】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマーのいずれでもよいが、ランダムポリマーがより好ましい。また、バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0126】

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキ 50

サノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

【0127】

バインダーポリマーの含有量は、感光-感熱層の全固形分に対して、10~90質量%が好ましく、20~80質量%であるのがより好ましく、30~70質量%であるのがさらに好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9~7/3となる量で用いるのが好ましい。

【0128】

<界面活性剤>

本発明において、感光-感熱層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、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。

【0129】

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、トリアルキルアミノオキシド、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。

【0130】

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

ン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0131】

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

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

【0132】

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。

【0133】

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

【0134】

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、感光－感熱層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

【0135】

<重合禁止剤>

本発明の感光－感熱層には、感光－感熱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-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-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-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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

【0136】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の感光－感熱層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光－感熱層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、感光－感熱層の全固形分に対して、約0.1～約10質量%であるのが好ましい。

【0137】

<可塑剤>

本発明の感光－感熱層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレ

10

20

30

40

50

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

10

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

【0138】

<無機微粒子>

本発明の感光－感熱層は、画像部の硬化皮膜強度向上および非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム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ても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

20

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。上記範囲であると、感光－感熱層中に安定に分散して、感光－感熱層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

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

無機微粒子の含有量は、感光－感熱層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0139】

<低分子親水性化合物>

本発明の感光－感熱層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール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上げられる。

40

【0140】

<ラジカル重合系感光－感熱層の形成>

本発明においては、上記の感光－感熱層構成成分を感光－感熱層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する態様であり、もう一つは、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、感光－感熱層の構成成分をマイクロカプセルに内包させて感光－感熱層に含有させる態様（マイクロカプセル型感光－感熱層）である。さらに、マイクロカプセル型感光－感熱層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセル型感光－感熱層においては、疎水性の構成成分をマイクロカプ

50

セルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有させることがより好ましい態様である。

また、前記の色画像形成用の発色剤または顕色剤を、上記の印刷画像形成成分のいずれかと同じマイクロカプセルに内包させることもできる。

【0141】

上記の感光－感熱層構成成分のマイクロカプセル化には、発色剤または顕色剤のマイクロカプセル化について前記した方法と同じ方法が適用できる。

【0142】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。 10

【0143】

本発明の感光－感熱層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1－メトキシ－2－プロパノール、2－メトキシエチルアセテート、1－メトキシ－2－プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は 20、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。

本発明の感光－感熱層は、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。

【0144】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光－感熱層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と感光－感熱層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布 30、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0145】

〔II〕疎水化前駆体系の画像形成要素
＜疎水性化前駆体＞

本発明において疎水性化前駆体とは、熱が加えられたときに親水性の感光－感熱層を疎水性に変換できる微粒子である。この微粒子としては、熱可塑性ポリマー微粒子および熱反応性ポリマー微粒子から選ばれる少なくともひとつの微粒子であることが好ましい。また、熱反応性基を有する化合物を内包したマイクロカプセルであってもよい。

【0146】

本発明の感光－感熱層に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No.33303、特開平9－123387号公報、同9－131850号公報、同9－171249号公報、同9－171250号公報およびEP931647号公報などに記載の熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。かかるポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマーまたはそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。 40

【0147】

本発明に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱可塑性ポリマー微粒子の合成方法としては、乳化重合法、懸濁重合法の他に、これら化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて、有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる方法（溶解分散法）がある。

【0148】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱硬化性ポリマー微粒子および熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられる。

【0149】

上記熱硬化性ポリマーとしては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂（例えば、尿素またはメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、メラミン系樹脂（例えば、メラミンまたはその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂およびエポキシ樹脂である。

【0150】

好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、およびN-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミドもしくはアクリルアミドまたはメタクリレートもしくはアクリレートの重合体または共重合体を挙げることができる。

【0151】

本発明に用いられる熱硬化性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱硬化性ポリマー微粒子は、溶解分散法で容易に得られるが、熱硬化性ポリマーを合成する際に微粒子化してもよい。しかし、これらの方法に限らない。

【0152】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子の熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基またはそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基およびこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、縮合反応を行うカルボキシル基および反応相手であるヒドロキシル基またはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物および反応相手であるアミノ基またはヒドロキシル基などを好適なものとして挙げることができる。

【0153】

これらの官能基のポリマー微粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0154】

重合時に導入する場合は、上記の官能基を有するモノマーを乳化重合または懸濁重合することが好ましい。上記の官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、2-(ビニルオキシ)エチルメタクリレート、p-ビニルオキシスチレン、p-{2-(ビニルオキシ)エチル}スチレン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレートまたはそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-イソシアナートエチルアクリレートまたはそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタク

10

20

30

40

50

リル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0155】

本発明では、これらのモノマーと、これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性基をもたないモノマーとの共重合体も用いることができる。熱反応性基をもたない共重合モノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

【0156】

熱反応性基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号パンフレットに記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0157】

上記熱反応性基を有するポリマー微粒子の中で、ポリマー微粒子同志が熱により合体するものが好ましく、その表面は親水性で水に分散するものが特に好ましい。ポリマー微粒子のみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角（空中水滴）が、凝固温度より高い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角（空中水滴）よりも低くなることが好ましい。このようにポリマー微粒子表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーもしくはオリゴマーまたは親水性低分子化合物をポリマー微粒子表面に吸着させてやればよい。しかし、表面親水化の方法は、これに限定されない。

【0158】

これらの熱反応性基を有するポリマー微粒子の凝固温度は、70℃以上が好ましいが、経時安定性を考えると100℃以上がさらに好ましい。ポリマー微粒子の平均粒径は、0.01～2.0μmが好ましいが、その中でも0.05～2.0μmがさらに好ましく、特に0.1～1.0μmが最適である。この範囲内で良好な解像度および経時安定性が得られる。

【0159】

本発明に用いられる熱反応性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルにおける熱反応性基としては、前記の熱反応性基を有するポリマー微粒子に用いられるものと同じ熱反応性基を好適なものとして挙げることができる。以下に、熱反応性基を有する化合物について説明する。

【0160】

ラジカル重合性不飽和基を有する化合物としては、前記ラジカル重合系のマイクロカプセルように示したのと同じ化合物が好適に用いられる。

【0161】

本発明に好適なビニルオキシ基を有する化合物としては、特開2002-29162号公報に記載の化合物が挙げられる。具体例として、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,2-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3,5-トリリス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルエーテル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルメタン、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ナフタレン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フラン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}チオフェン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}イミダゾール、2,2-ビス[4-{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フェニル]プロパン{ビスフェノールAのビス(ビニルオキシエチル)エーテル}、2,2-ビス{4-(ビ

10

20

30

40

50

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。

【0162】

本発明に好適なエポキシ基を有する化合物としては、2個以上エポキシ基を有する化合物が好ましく、多価アルコールや多価フェノールなどとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル化合物またはそのプレポリマー、更に、アクリル酸グリシジルまたはメタクリ酸グリシジルの重合体もしくは共重合体等を挙げることができる。

【0163】

具体例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レソルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルまたはエピクロロヒドリン重付加物、ビスフェノールFのジグリシジルエーテルまたはエピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルまたはエピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテルまたはエピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等、更に、メタクリ酸メチル/メタクリ酸グリシジル共重合体、メタクリ酸エチル/メタクリ酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

10

【0164】

上記化合物の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート1001(分子量約900、エポキシ当量450~500)、エピコート1002(分子量約1600、エポキシ当量600~700)、エピコート1004(約1060、エポキシ当量875~975)、エピコート1007(分子量約2900、エポキシ当量2000)、エピコート1009(分子量約3750、エポキシ当量3000)、エピコート1010(分子量約5500、エポキシ当量4000)、エピコート1100L(エポキシ当量4000)、エピコートYX31575(エポキシ当量1200)、住友化学(株)製のスミエポキシESC N-195XHN、ESC N-195XL、ESC N-195XF等を挙げることができる。

20

【0165】

本発明に好適なイソシアナート化合物としては、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシルジイソシアナート、または、これらをアルコールもしくはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

30

【0166】

本発明に好適なアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

40

【0167】

本発明に好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

【0168】

本発明に好適なカルボキシル基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。本発明に好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0169】

50

上記の熱反応性基を有する化合物のマイクロカプセル化は、ラジカル重合系の説明で前記した公知の方法で行うことができる。

【0170】

＜その他の感光－感熱層成分＞

本発明の感光－感熱層には、機上現像性や感光－感熱層自体の皮膜強度向上のため親水性樹脂を含有させることができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。また、親水性樹脂は、疎水化前駆体の有する熱反応性基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、熱反応性基と反応する基を有することが好ましい。例えば、疎水化前駆体がビニルオキシ基またはエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

10

【0171】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース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、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、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、ヒドロキシプ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、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチ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、加水分解度が少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマーおよびコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

20

30

【0172】

上記親水性樹脂の感光－感熱層への添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0173】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

40

【0174】

本発明の感光－感熱層は、前記熱反応基の反応を開始または促進する反応促進剤を含有することができる。かかる反応促進剤としては、前記の、変色系における光酸発生剤また

50

はラジカル発生剤、重合系におけるラジカル重合開始剤を好適なものとして挙げることができる。

【0175】

上記反応促進剤は2種以上を組み合わせて用いることもできる。また、反応促進剤の感光－感熱層への添加は、感光－感熱層塗布液への直接添加でも、ポリマー微粒子中に含有させた形での添加でもよい。感光－感熱層中の反応促進剤の含有量は、感光－感熱層全固形分の0.01～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始または促進効果が得られる。

【0176】

本発明の疎水化前駆体系の感光－感熱層には、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを感光－感熱層マトリックス中に添加することができる。この多官能モノマーとしては、重合性化合物として例示したものをを用いることができる。なかでも好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを挙げることができる。

【0177】

また、本発明の疎水化前駆体系の感光－感熱層には、前記重合系感光－感熱層の＜その他の感光－感熱層成分＞に記載の界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。

【0178】

＜疎水化前駆体系の感光－感熱層の形成＞

本発明の疎水化前駆体系の感光－感熱層は、前記ラジカル重合系感光－感熱層の場合と同様に、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解した塗布液を調製し、支持体上に塗布、乾燥して形成される。

【0179】

塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光－感熱層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。

【0180】

上記疎水化前駆体系の感光－感熱層を用いると、機上現像可能な平版印刷版原版を作ることができる。

一方、上記疎水化前駆体系の感光－感熱層を未露光でも十分な耐刷力のある「架橋構造を有する親水性層」にすることによって、本発明の平版印刷版原版を無処理（無現像）型の平版印刷版原版に適用することができる。

【0181】

かかる架橋構造を有する親水性層としては、架橋構造を形成してなる親水性樹脂、および、ゾルーゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい態様である。これらのうち、まず、親水性樹脂について説明する。この親水性樹脂を添加することにより、エマルジョンインク中の親水成分との親和性が良好となり、かつ、感光－感熱層自体の皮膜強度も向上するという利点をも有する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0182】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース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、酢酸ビニル－マレイン酸コポリマー類、スチレン－マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、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、ヒドロキシプ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

10

20

30

40

50

ロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコール類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、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等を挙げることができる。

【0183】

上記親水性樹脂を本発明に係る感光-感熱層に用いる場合には、親水性樹脂を架橋して用いればよい。架橋構造を形成するために用いる架橋剤としては、前記段落番号〔0183〕に記載のものが用いられる。 10

【0184】

また、無処理（無現像）型の感光-感熱層の好ましい態様として、ゾルーゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂を含有させるものを挙げることができる。好適なゾルーゲル変換系結着樹脂は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造、すなわち、三次元架橋構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有してこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。ゾルーゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタンおよびジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。中でも、より好ましいのは珪素を用いたゾルーゲル変換系であり、特に好ましいのはゾルーゲル変換が可能な、少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、珪素を用いたゾルーゲル変換系について説明するが、アルミニウム、チタン、ジルコニウムを用いたゾルーゲル変換系は、下記説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。 20

【0185】

ゾルーゲル変換系結着樹脂は、好ましくはシロキサン結合およびシラノール基を有する樹脂であり、本発明の感光-感熱層には、少なくとも一つのシラノール基を有する化合物を含んだゾル系である塗布液を用い、塗布乾燥過程でシラノール基の縮合が進んでゲル化し、シロキサン骨格の構造が形成されるプロセスによって含有させられる。 30

【0186】

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

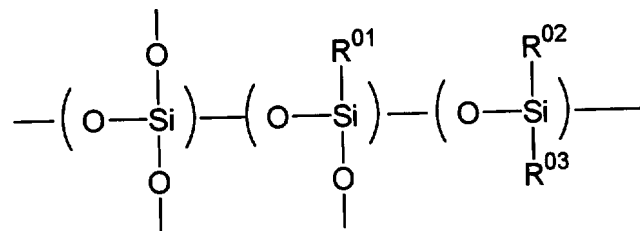
【0187】

ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式(II)で、又少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式(III)で示される。又、感光-感熱層に添加される物質系は、必ずしも一般式(III)のシラン化合物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分縮合したオリゴマーもしくは一般式(III)のシラン化合物とオリゴマーの混合物あってもよい。 40

【0188】

【化 1 1】

一般式 (II)



10

【0 1 8 9】

一般式 (II) のシロキサン樹脂は、一般式 (III) で示されるシラン化合物の少なくとも 1 種を含有する分散液からゾル—ゲル変換によって形成される。ここで、一般式 (II) の $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は一般式 (III) 中の記号 R^0 および Y から選ばれる有機残基を表す。

【0 1 9 0】

一般式 (III) $(\text{R}^0)_n \text{Si} (\text{Y})_{4-n}$

【0 1 9 1】

ここで、 R^0 は水酸基、炭化水素基またはヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 、または $\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ を表す。 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、炭化水素基または水素原子を表す。 n は 0、1、2 または 3 を表す。

20

【0 1 9 2】

R^0 の炭化水素基またはヘテロ環基とは、例えば炭素数 1 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-\text{OR}'$ 基（ R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、 N 、 N -ジメチルアミノエチル基、2-プロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、

30

【0 1 9 3】

$-\text{OCOR}''$ 基（ R'' は、前記 R' と同一の内容を表す）、 $-\text{COOR}''$ 基、 $-\text{COR}''$ 基、 $-\text{N}(\text{R}''')(\text{R}''')$ 基（ R''' は、水素原子または前記 R' と同一内容を表し、それぞれ同一でも異なってもよい）、 $-\text{NHCONHR}''$ 基、 $-\text{NHCOOR}''$ 基、 $-\text{Si}(\text{R}'')_3$ 基、 $-\text{CONHR}''$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい。炭素数 2 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状または分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられる）、炭素数 7 ~ 14 の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、炭素数 5 ~ 10 の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、炭素数 6 ~ 12 の置換されてもよいアリール基（例えば、フェニル基、ナフチ

40

50

ル基で、置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、または、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えば、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、を表す。

【0194】

一般式(III)のYの $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基または $N(R^3)(R^4)$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表す。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる〕を表す。

【0195】

$-OCOR^2$ 基において R^2 は R^1 と同一の内容の脂肪族基または炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記Rのアリール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表す。又 $-N(R^3)(R^4)$ 基において、 R^3 、 R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の $-OR^1$ 基の R^1 と同様の内容のものが挙げられる）を表す。より好ましくは、 R^3 と R^4 の炭素数の総和が16以内である。一般式(III)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0196】

テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジトリエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げらる。

【0197】

本発明の感光-感熱層には一般式(III)のシラン化合物と共に、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾルーゲル変換の際に樹脂に結合して製膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、 $Ti(OR'')_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR'')_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR'')_4$ 、 $Sn(CH_3COCH$

10

20

30

40

50

$\text{COCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOR}')_4$ 、 SnCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OR}')_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OR}')_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等が挙げられる。ここで R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を表す。

【0198】

更に一般式(III)で示される化合物、更に併用する前記金属化合物の加水分解および重縮合反応を促進するために、酸性触媒または塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸または塩基性化合物をそのままか、または水もしくはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という）を用いる。その時の濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。ただし、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0199】

酸性触媒の具体例としては、塩酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられる。塩基性触媒の具体例としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0200】

以上述べたゾルーゲル法を用いた感光－感熱層は、本発明に係る感光－感熱層の構成として特に好ましい。上記ゾルーゲル法の更に詳細は、作花済夫著「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社刊（1988年）、平島碩著「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター刊（1992年）等に記載されている。

【0201】

架橋構造を有する感光－感熱層における親水性樹脂の添加量は、感光－感熱層固形分の5～70質量%が好ましく、5～50質量%がさらに好ましい。

【0202】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。なかでも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0203】

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。

【0204】

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

10

20

30

40

50

【0205】

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感光－感熱層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0206】

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。

10

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。また、アルミニウムの圧延段階において凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も用いてもかまわない。

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。

【0207】

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チング処理を施され、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。

20

【0208】

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。

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5～60 A/dm²、電圧1～100 V、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、1.0～5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

30

【0209】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、や封孔処理および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。

【0210】

40

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。以下にそれぞれ説明する。

【0211】

<無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理>

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

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化

50

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

【0212】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。 10

【0213】

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

【0214】

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

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。なかでも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。 20

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。 30

【0215】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性および耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

【0216】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200～10/1であるのが好ましく、1/30～2/1であるのがより好ましい。 40

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

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

【0217】

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

なかでも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上で 50

あるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0218】

＜水蒸気による封孔処理＞

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

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

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

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

【0219】

＜熱水による封孔処理＞

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

熱水は、無機塩(例えば、リン酸塩)または有機塩を含有していてもよい。

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

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

【0220】

本発明に用いられる親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウムなどの水溶液で浸漬処理し、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号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが挙げられる。

【0221】

本発明の支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2μmであるのが好ましい。この範囲で、感光－感熱層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

【0222】

〔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、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0223】

〔下塗層〕

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、感光－感熱層と支持体との間に下塗層を設けることができる。下塗層が断熱層として機能することにより、赤外線レーザーによる露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、

10

20

30

40

50

高感度化が図れるという利点がある。また、未露光部においては、感光－感熱層の支持体からの離れを生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

下塗層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物等が好適に挙げられる。

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

【0224】

〔中間層〕

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じ、感光－感熱層と支持体との間、または、感光－感熱層と下塗り層との間に、中間層を設けることができる。中間層は、親水性であることが好ましく、例えば、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1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擬似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾルー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。

また、中間層中には、露光部の感光－感熱層との密着性を向上させるために、前述のラジカル重合性化合物等の熱反応性化合物や前述の無機微粒子等を含有してもよい。

中間層の塗布量（固形分）は、 $0.05 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましい。

【0225】

〔保護層〕

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、感光－感熱層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、感光－感熱層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、感光－感熱層中で露光により生ずる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の感光－感熱層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。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、感光－感熱層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0226】

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。

【0227】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、株式会社クラレ製の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。

【0228】

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、画像露光時の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 $0.2 \leq A \leq 20$ (cc/m²・day)であることが好ましい。

【0229】

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

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

【0230】

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、感光－感熱層が親油性である場合に、感光－感熱層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0231】

これに対して、感光－感熱層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報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、感光－感熱層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0232】

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。

【0233】

〔露光〕

本発明に適用し得る露光光源としては、特に限定されないが例えば、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、タングステンランプ、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、本発明の感光-感熱層に赤外線吸収剤を含有する場合は、デジタルデータに従って、赤外線レーザーで画像様に走査露光することが好ましい。

本発明に用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10～300mJ/cm²であるのが好ましい。

【0234】

〔印刷方法〕

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を活性光線で画像様に露光した後、（加圧処理を施し、色画像を形成させ画像を確認した後、）なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

具体的には、平版印刷版原版を活性光線で画像様に露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上においてレーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0235】

例えば、ネガ型の機上現像型平版印刷版原版の一態様では、平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、金属ローラーで全面加圧し、色画像を形成し、その後湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、感光-感熱層の露光部においては、露光により硬化した感光-感熱層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された水性成分および／または油性インキによって、未硬化の感光-感熱層が溶解しまたは分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の感光-感熱層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の感光-感熱層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

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

【実施例】

【0236】

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。

【0237】

1. 平版印刷版原版の作製

〔実施例1〕

＜アルミニウム支持体の作製＞

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質JIS1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミニウム板表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0238】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.

10

20

30

40

50

8 m s e c、d u t y 比 1 : 1 の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 $30 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、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 $175 \text{ C} / \text{d m}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0239】

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°C の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 $50 \text{ C} / \text{d m}^2$ の条件で、上記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 $15 \text{ A} / \text{d m}^2$ で $2.5 \text{ g} / \text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム 2.5 質量 % 水溶液にて 30°C で 10 秒処理した。この支持体表面の中心線平均粗さ（R a）を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.51 \mu\text{m}$ であった。

【0240】

<下塗り層の形成>

上記支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液（1）をバー塗布した後、 80°C 、20 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $0.005 \text{ g} / \text{m}^2$ の下塗り層を形成した。

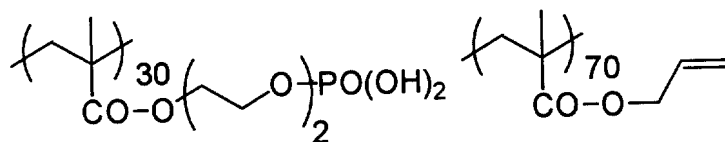
【0241】

下塗り層塗布液（1）

・水	10 g
・メタノール	90 g
・下記のポリマー（1）	0.09 g

【0242】

【化12】



ポリマー（1）

【0243】

<感光－感熱層の形成>

上記下塗り層上に、下記組成の感光－感熱層塗布液（1）をバー塗布した後、 70°C で、60 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の感光－感熱層を形成して平版印刷版原版を得た。

【0244】

感光－感熱層塗布液（1）

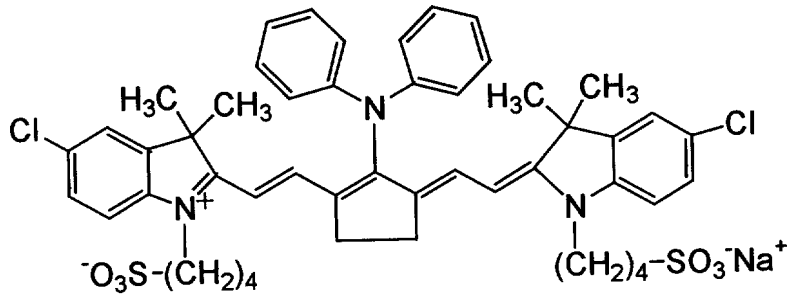
・下記の赤外線吸収剤（1）	0.3 g
・下記の重合開始剤（1）	0.9 g
・下記のバインダーポリマー（1）	1.8 g
・重合性化合物	2.0 g
イソシアヌール酸 E O 変性 トリアクリレート （東亜合成（株）製、アロニックス M-315）	
・下記のマイクロカプセル（1）（固形分換算で）	5.0 g
・顕色剤	

3-Tert-ブチルサリチル酸	1.0 g
無水フタル酸	1.0 g
・下記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1 g
・メチルエチルケトン	5 g
・メタノール	5 g
・水	35 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g

【0245】

【化13】

10

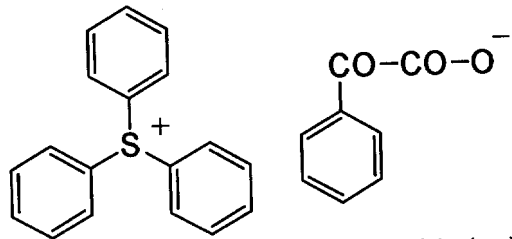


赤外線吸収剤 (1)

20

【0246】

【化14】

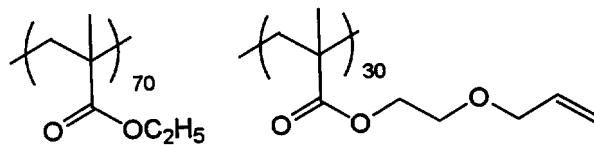


重合開始剤 (1)

30

【0247】

【化15】

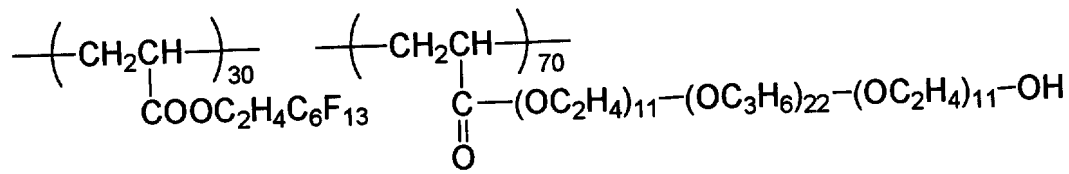


バインダーポリマー (1)

40

【0248】

【化 1 6】



フッ素系界面活性剤 (1)

10

【0 2 4 9】

(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ネート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネート D-110N) 8.7 g、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工(株)製、カレンズ MOI) 1 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬(株)製、SR444) 3 g、変色剤クリスタルバイオレットラクトン (東京化成工業(株)製) 3 g、およびドデシルベンゼンスルホン酸 Na 塩 (竹本油脂(株)製、パイオニン A-41C) 0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40 g 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 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物に、蒸留水 25 g を添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃で 3 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形分濃度を、20 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0.3 μm であった。

20

【0 2 5 0】

〔実施例 2〕

実施例 1 の感光-感熱層塗布液 (1) 中の顕色剤 (3-Tert-ブチルサリチル酸、無水フタル酸) を取り除いて感光-感熱層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして、感光-感熱層を形成した。

次いで、感光-感熱層上に、下記組成のオーバーコート層塗布液 (1) をホモジナイザーで 5 分間攪拌した後、バー塗布し、80℃、120 秒でオープン乾燥して乾燥塗布量 2.0 g/m² のオーバーコート層を形成して平版印刷版原版を得た。

30

【0 2 5 1】

オーバーコート層塗布液 (1)

- | | |
|--|--------|
| ・ ポリビニルアルコール (ケン化度 98.5 モル%)
(クラレ(株)製、PVA105) | 1.0 g |
| ・ ポリオキシエチレンラウリルエーテル
(日本エマルジョン(株)製、エマレックス 710) | 0.01 g |
| ・ 顕色剤 | |
| 炭酸亜鉛 | 0.5 g |
| 酸性白土 | 0.5 g |
| ・ 水 | 19.0 g |

40

【0 2 5 2】

〔実施例 3〕

実施例 1 の下塗り層上に、さらに、下記組成の中間層塗布液 (1) をバー塗布した後、120℃、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.5 g/m² の中間層を形成した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0 2 5 3】

中間層塗布液 (1)

- | | |
|--|-------|
| ・ ポリビニルアルコール (ケン化度 98.5 モル%)
(クラレ(株)製、PVA105) | 0.5 g |
|--|-------|

50

- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 0.01 g
(日本エマルジョン(株)製、エマレックス710)
- ・顔色剤
 - 安息香酸亜鉛 0.5 g
- ・アシッドホスホオキシポリオキシ
エチレングリコールモノメタクリレート 0.5 g
(ユニケミカル(株)製、ホスマーPE)
- ・ゾルゲル調製液(下記組成) 17 g
- ・水 19.0 g

【0254】

10

(ゾルゲル調製液の作製)

下記組成の液を室温において、1時間熟成してゾルゲル調製液を作製した。

- ・テトラメトキシシラン 11.0 g
- ・エタノール 20.7 g
- ・0.1規定 硝酸 4.5 g

【0255】

〔比較例1～3〕

マイクロカプセル(1)の合成においてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに、ペンタエリスリトールトリアクリレートをさらに3g添加した以外は、マイクロカプセル(1)の合成と同様に、マイクロカプセル(2)を合成した。

20

このマイクロカプセル(2)をマイクロカプセル(1)の代わりに使用する以外は、実施例1～3と各々同様にして、比較例1～3の平版印刷版原版を得た。

【0256】

〔実施例4～6〕

マイクロカプセル(1)の合成においてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(山本化成(株)製、ODB)を添加した以外は、マイクロカプセル(1)の合成と同様に、マイクロカプセル(3)を合成した。

このマイクロカプセル(3)をマイクロカプセル(1)の代わりに使用する以外は、実施例1～3と各々同様にして、実施例4～6の平版印刷版原版を得た。

30

【0257】

2. 露光

得られた平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、版面エネルギー量100mJ/cm²にて、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0258】

3. 加圧

画像露光後の平版印刷版原版を金属製の加圧ローラーに通した。このときの搬送スピードは、5分/mであり、版面に加わる圧力は、約1×10⁶N/m²であった。

【0259】

40

4. 露光部と未露光部の色差ΔEおよび明度差ΔLの測定

上記加圧後の平版印刷版原版を色差計(色彩色差計CR-221、ミノルタ(株)製)を用いて、露光部と未露光部の色空間座標の値L^{*}, a^{*}, b^{*}を測定し、ΔE(=[(露光部と未露光部のL^{*}の差)²+(露光部と未露光部のa^{*}の差)²+(露光部と未露光部のb^{*}の差)²]^{1/2})および明度差ΔL(露光部と未露光部のL^{*}の差)を求めた。

その結果、実施例1～6は、いずれも、未露光部が発色しており、ΔEが20以上、ΔLが8以上であり、露光部と未露光部のコントラストは良好であり、細線や文字がはっきりと認識できた。

一方、比較例1～3は、ΔEが10以下、ΔLが3以上であり、露光部と未露光部のコントラストは明確ではなく、細線や文字の認識が困難であった。

50

また、実施例 1 ～ 6 を加圧しなかった場合も、比較例 1 ～ 3 と同様であった。

【0260】

5. 印刷

得られた露光、加圧済みの原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M のシリンダーに取り付けた。湿し水 (I F 1 0 2 (富士写真フイルム (株) 製) / 水 = 4 / 9 6 (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社製) とを用い、湿し水とインクを供給した後、毎時 6 0 0 0 枚の印刷速度で印刷を 1 0 0 枚行った。

【0261】

感光 - 感熱層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測したところ、いずれの平版印刷版原版を用いた場合も、1 0 0 枚以内で非画像部の汚れのない印刷物が得られた。また、その後、5 千枚の印刷を実施したところ、画像部のインキ濃度の低下および非画像部の汚れのない印刷物が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G O 3 F 7/38 5 1 1

(72)発明者 因埜 紀文

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA00 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 CA00 CC11 CC14 CC20

DA10 DA36 FA12

2H096 AA06 BA05 EA04 FA10

2H114 AA04 BA01 EA06