

(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2004-252189

(P2004-252189A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11	G03F 7/11 503	2H025
G03F 7/00	G03F 7/00 503	2H096
G03F 7/004	G03F 7/004 505	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-42880 (P2003-42880)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成15年2月20日 (2003.2.20)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210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】 平版印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】画像形成時の感度が高く、かつアルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度を得ることができ、耐刷性および耐薬品性も十分であるダイレクト製版用の平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を主成分として含有する第1層、および、該第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂とは異なる他のアルカリ可溶性樹脂と、ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素とを含有する第2層をこの順に有することを特徴とする、赤外レーザーの照射により画像形成可能な平版印刷版用原版。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

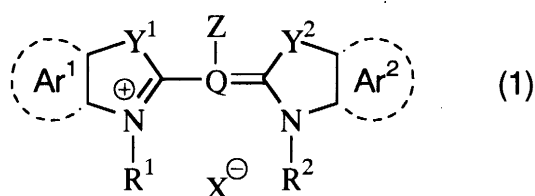
支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を主成分として含有する第 1 層、および、(a) 該第 1 層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂とは異なる他のアルカリ可溶性樹脂と、(b) ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素とを含有する第 2 層をこの順に有することを特徴とする、赤外レーザーの照射により画像形成可能な平版印刷版用原版。

【請求項 2】

前記ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素が、下記一般式 (1) で示される色素であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用原版。

10

【化 1】



式中、Q は環構造を有してもよいポリメチン鎖を表す。Ar¹ 及び Ar² は、各々独立に、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。Y¹ 及び Y² は、各々独立に、ヘテロ原子、ジアルキルメチレン基、-NR⁴-基又は-CH=CH-基を表す。R⁴ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。R¹ 及び R² は、各々独立に、アルキル基またはアリール基を表す。X⁻ は、電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。Z はイミニウム塩基を表す。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平板印刷版用原版に関し、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感熱性ポジ型平版印刷版用原版に関する。

30

【0002】

【技術の技術】

近年における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】

ポジ型記録層（以下、画像形成層と称する）は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、該バインダー樹脂との相互作用により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を含むものであるが、中でも、露光の際に赤外線レーザを用いる画像形成層においては、上記バインダー樹脂と、溶解阻止剤との他に、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収染料等の赤外線吸収剤を含有することが好ましい。

40

これらの赤外線吸収剤の中でも、特にシアニン染料は、上記溶解阻止剤としての機能をも有することから、赤外線レーザ対応の画像形成層の赤外線吸収剤として好適に用いられる。

【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用原版では、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やす

50

いという問題があった。

【0005】

また、感材におけるレーザー照射表面では、画像形成反応に十分なエネルギーが得られるものの、熱拡散、特に、支持体として汎用のアルミニウム支持体を用いた場合、熱伝導性が良好なため支持体への熱拡散が著しく、エネルギーが画像形成に十分に利用されず、低感度であるという問題があった。

【0006】

このような問題を解決するために、支持体と画像形成層との間に、アルカリ可溶性に優れた下層を設けるという方法がとられている。この方法によれば、露光後の露光領域において、画像形成層が除去されるとアルカリ可溶性に優れた下層が露出することになり、アルカリ現像液により、所望されない残膜などが速やかに除去されるという効果や、下層が断熱層として機能し、支持体への熱拡散が効果的に抑制されるという効果を奏するものである。重層構造を有する画像形成材料としては、上層に一般的なシアニン色素を含有させた赤外線レーザ用感光性画像形成材料が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、高感度と優れたアルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度（現像ラチチュード）との両立という観点からは、更なる改良が望まれているのが現状である。

10

【0007】

【特許文献1】

特開平11-218914号公報

【0008】

20

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記の問題を解決することであり、画像形成時の感度が高く、かつアルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度（現像ラチチュード）を得ることができ、耐刷性および耐薬品性も十分であるダイレクト製版用の平版印刷版用原版を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、重層構造の画像形成層を有するポジ型平版印刷版用原版において、第2層（画像形成層上層）に、ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素を赤外線吸収剤として含有させることにより、上記目的を達成することを見出した。

30

【0010】

即ち、本発明は、下記構成により達成される。

1. 支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を主成分として含有する第1層、および、(a) 該第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂とは異なる他のアルカリ可溶性樹脂と、(b) ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素とを含有する第2層をこの順に有することを特徴とする、赤外レーザーの照射により画像形成可能な平版印刷版用原版。

【0011】

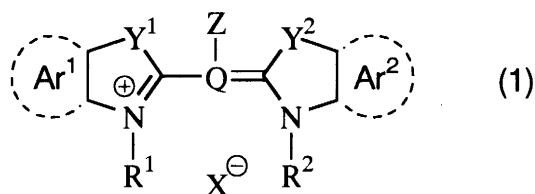
以下に、本発明の好ましい態様を挙げる。

40

2. 前記ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素が、下記一般式(1)で示される色素であることを特徴とする前記1に記載の平版印刷版用原版。

【0012】

【化2】



【0013】

一般式(1)中、Qは環構造を有してもよいポリメチン鎖を表す。Ar¹及びAr²は、
 各々独立に、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。Y¹及びY²は、各々独立に、ヘテ
 ロ原子、ジアルキルメチレン基、-NR⁴-基又は-CH=CH-基を表す。R⁴は水素
 原子、アルキル基またはアリール基を表す。R¹及びR²は、各々独立に、アルキル基ま
 たはアリール基を表す。X⁻は、電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。Zはイミニ
 ウム塩基を表す。

10

【0014】

本発明の平版印刷版用原版は、赤外線吸収剤としてポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置
 換基として有するポリメチン色素を第2層(画像形成層上層)に用いることにより、画像
 形成時の感度が高く、かつアルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度を得ることができ
 、耐刷性および耐薬品性も十分な平版印刷版を得ることができる。

20

本発明の平版印刷版用原版における構成及び赤外線吸収色素の作用機構は明確ではないが
 、以下のように推測される。

即ち、本発明におけるポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン
 色素は、その構造内にイミニウム塩基に由来する塩構造を有しているため、アルカリ可溶
 性樹脂に混合した場合に非常に強固な相互作用を発現し優れた耐アルカリ性を示す。この
 ような色素を、本発明における重層構造の画像形成層、具体的には未露光状態においては
 アルカリ現像液に対し溶解し難い強固な層を上層に、アルカリ現像液に対して溶解し易い
 層を下層に有する画像形成層の上層に含有させることで、本発明の効果を著しく向上させ
 得るものと推測される。また、上層に用いられる色素のイミニウム塩基の高い極性により
 耐薬品性も向上したものと考えられる。

30

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の平版印刷版用原版について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版用原版は、支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を主成分として含有する
 第1層、および、(a)該第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂とは異なる
 他のアルカリ可溶性樹脂と、(b)ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有
 するポリメチン色素とを含有する第2層をこの順に有することを特徴とする。

上記第1層及び第2層は画像形成層として設けられる層であり、支持体に近い側に第1層
 が設けられ、最上層(露光面)として第2層が設けられるが、支持体と第1層、及び、第
 1層と第2層の間には更に他の層を設けてもよい。以下では先ず、本発明の平版印刷版用
 原版の第2層に含有される各成分について説明する。

40

【0016】

〔第2層〕

本発明における第2層(画像形成層上層)は、後述する第1層(画像形成層下層)の上層
 として設けられる層であり、アルカリ可溶性樹脂及びポリメチン鎖上にイミニウム塩基を
 置換基として有するポリメチン色素を必須成分として含有する。

【0017】

〔ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素〕

本発明におけるポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素は
 、画像形成層の第2層(画像形成層上層)に含有されることを要し、既述のごとく、赤外

50

線吸収剤として機能するものである（以下、適宜「特定の赤外線吸収剤」と称する。）。本発明においては、上記特定の赤外線吸収剤を第2層に用いることにより、アルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度（現像液活性に対するラチチュードの拡大）及び耐薬品性が達成される。

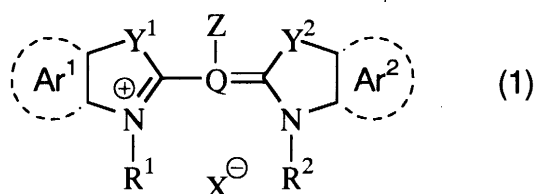
【0018】

上記本発明のポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素としては、ポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素であれば用いることができるが、画像形成性の他、安定性、入手性、塗布溶剤への溶解性等の観点からシアニン色素、（チオ）ピリリウム色素等の窒素、硫黄、酸素原子上に正電荷を有する種々のポリメチン色素が好ましいが、安定性、溶剤に対する溶解性、入手性等の観点からシアニン色素が特に好ましい。シアニン色素の中でも本発明で好適に用いられる色素としては下記一般式（1）で示される構造を有するシアニン色素が挙げられる。

10

【0019】

【化3】



20

【0020】

一般式（1）中、Qは環構造を有してもよいポリメチン鎖を表す。Ar¹及びAr²は、各々独立に、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。Y¹及びY²は、各々独立に、ヘテロ原子、ジアルキルメチレン基、—NR⁴—基又は—CH=CH—基を表す。R⁴は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。R¹及びR²は、各々独立に、アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。Zはイミニウム塩基を表す。

【0021】

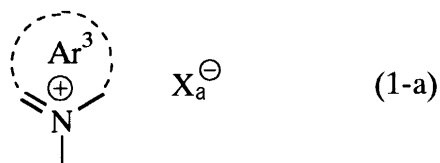
次に、一般式（1）で表される色素について詳細に説明する。

30

一般式（1）中、Zはイミニウム塩基を表す。Zとしては、イミニウム塩を有する有機基であれば特に限定されるものではないが、イミニウム塩を形成する窒素原子がポリメチン鎖に直接結合したものが好ましく、下記一般式（1-a）で複素環を形成しているものが好ましい。

【0022】

【化4】



40

【0023】

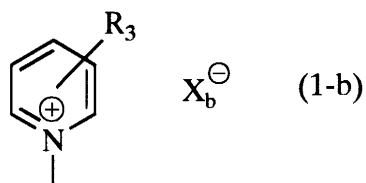
式（1-a）中、Ar³は置換基を有しても良い4～6員環の複素環を表し、X_a⁻は対アニオンを表す。安定性等の観点からAr³は5または6員環であることが好ましく、6員環であることがより好ましい。Ar³上に有しても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アミノ基より選択される置換基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基またはジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基が特に好ましいが、Ar³は無置換であるこ

50

とがより好ましい。 X_a^- はイミニウムの電荷を中和するのに必要な対アニオンを表し、後述の X^- と同様に定義されるが、ポリメチン色素がその構造内にアニオン構造を有する場合等は、必ずしも、 X_a^- は必要ではない。特に好ましい Z としては下記一般式 (1-b) で示される基が挙げられる。

【0024】

【化5】



10

【0025】

式 (1-b) 中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アミノ基より選択される置換基を表し、 X_b^- は X_a^- と同義である。

【0026】

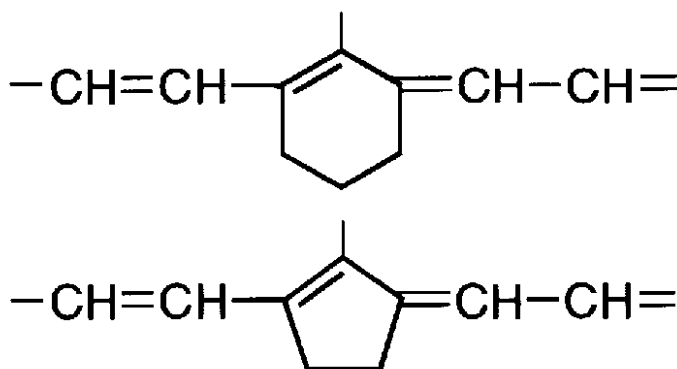
一般式 (1) 中、Q は環構造を有しても良いポリメチン鎖を表し、830 nm 付近の半導体レーザーや 1064 nm の YAG レーザーに対する波長適合性の観点からペンタメチン鎖、ヘプタメチン鎖、ノナメチン鎖、ウンデカメチン鎖が好ましく、830 nm の半導体レーザーに対する波長適合性および安定性の観点からペンタメチン鎖およびヘプタメチン鎖が特に好ましい。また、安定性の観点からポリメチン鎖内に環構造を有することが好ましく、環構造としては 5 員環または 6 員環が好ましい。

20

特に好ましい Q の具体例としては以下のものが挙げられ、これら Q 上には一般式 (1) に示されている Z の他にアルキル基、アリール基、ハロゲン原子より選択される基により置換されても良い。

【0027】

【化6】



30

【0028】

一般式 (1) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立に、芳香族炭化水素環または複素環を表す。好ましい芳香族炭化水素環としてはベンゼン環およびナフタレン環、好ましい複素環としてはピリジン環、ピリミジン環が挙げられ、原料入手性の観点からベンゼン環およびナフタレン環が特に好ましい。 Ar^1 、 Ar^2 上には置換基を有しても良く、好ましい置換基としては、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 6~10 のアリール基、ハロゲン原子、スルホキシ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、炭素数 1~6 のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アミノスルホニル基 ($-SO_2NH_2$)、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシスルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基が挙げられ、これらの置換基同士が結合して環構造を形成しても良い。

40

50

【0029】

一般式(1)中、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、ヘテロ原子、ジアルキルメチレン基、 $-NR^4-$ 基又は $-CH=CH-$ 基を表す。ヘテロ原子としては酸素原子、硫黄原子、セレン原子が挙げられるが安全性の観点から酸素原子または硫黄原子が好ましく、波長適性の観点から硫黄原子が特に好ましい。ジアルキルメチレン基としてはジメチルメチレン基が特に好ましいが、アルキル基は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環としては5員環または6員環が好ましい。 $-NR^4-$ 基の R^4 は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)及びアリール基(好ましくは炭素数6~10)から選択され、水素原子またはアルキル基が好ましい。これらの中でも Y^1 、 Y^2 としてはヘテロ原子またはジアルキルメチレン基であることが好ましく、特に、硫黄原子またはジメチルメチレン基が好ましい。

10

【0030】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。アルキル基としては炭素数1~18が好ましく、1~8がより好ましい。アリール基としては炭素数6~12が好ましく、6~8がより好ましい。これらの基は更に、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、スルホキシ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、水酸基、アミノスルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、及びアミノ基より選択される基により置換されても良いが、 R^1 、 R^2 としては無置換のアルキル基が好ましい。

20

【0031】

一般式(1)において、 X^- は電荷を中和するのに必要な対イオン表し、色素構造が有する荷電により陰イオンであっても陽イオンであっても良く、色素構造が荷電を有さない場合に X^- は存在しない。

対アニオンは無機イオン、有機イオンのどちらでも良く、好ましい陰イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン等の多原子無機イオン、スルホン酸イオン、カルボン酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン等の有機イオン、ニッケルチオラート錯体等の金属錯体が挙げられる。好ましい陽イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオンに代表されるアルカリ土類金属イオン等の無機イオンの他、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等の有機イオンが挙げられる。これら対イオンは1価のイオンが好ましく用いられるが、2価以上の電荷を有する対イオンを用いることもできる。

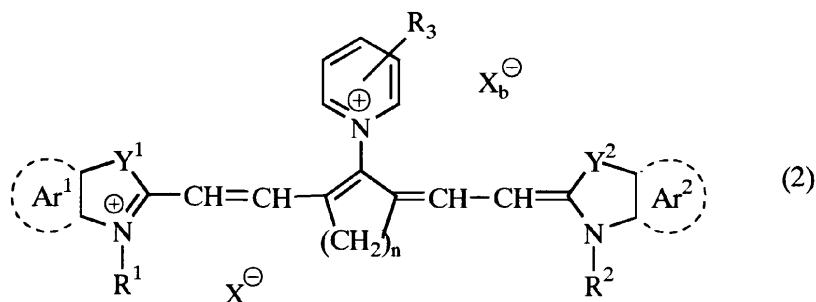
30

【0032】

一般式(1)で示される構造を有する赤外線吸収剤の中でも、本発明の効果である現像液活性に対するラチチュードの拡大および耐薬品性向上効果が顕著なことから下記一般式(2)で示される構造を有する赤外線吸収剤が特に好ましい。

【0033】

【化7】



40

【0034】

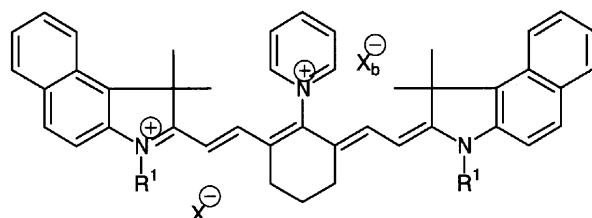
50

一般式(2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 、 Y^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^- 、 X_b^- は、一般式(1)および(1-b)と同様に定義され、 n は2または3の整数を表す。

本発明で好適に用いられるポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素の具体的な例(例示化合物IR-1～IR-23)を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0035】

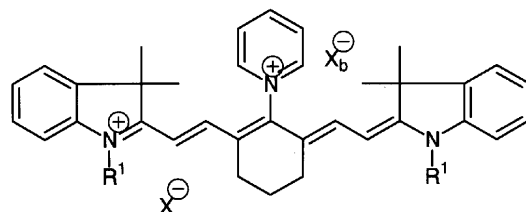
【化8】



	R^1	X^-	X_b^-
IR-1	CH_3		Cl^-
IR-2	CH_2CH_3		Cl^-
IR-3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$		Cl^-
IR-4	CH_3	PF_6^-	Cl^-
IR-5	CH_2CH_3	ClO_4^-	Cl^-
IR-6	CH_3	BF_4^-	Cl^-

【0036】

【化9】



	R^1	X^-	X_b^-
IR-7	CH_3		Cl^-
IR-8	CH_2CH_3		Cl^-
IR-9	$CH_2CH_2CH_3$		Cl^-
IR-10	CH_2CH_3	PF_6^-	Cl^-
IR-11	CH_2CH_3	ClO_4^-	Cl^-
IR-12	CH_3	BF_4^-	Cl^-

【0037】

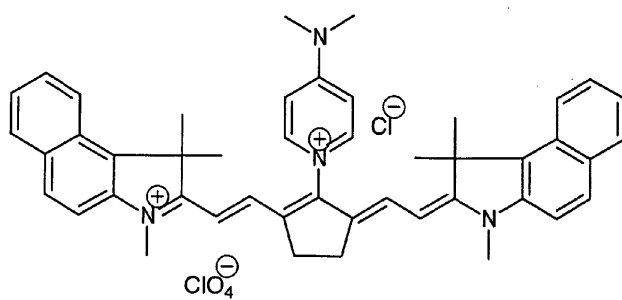
【化10】

10

20

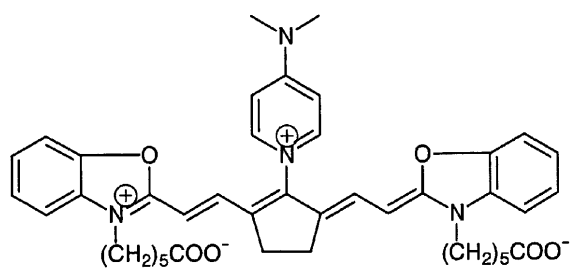
30

40



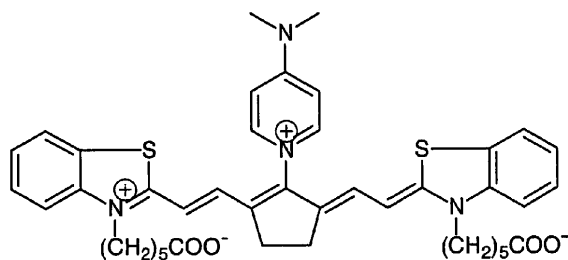
IR-13

10



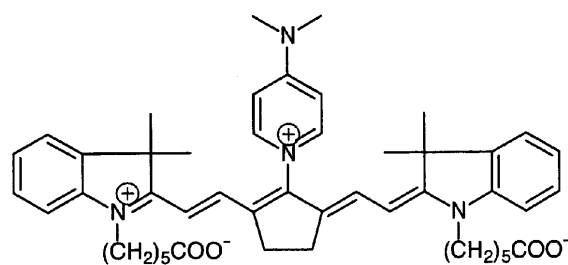
IR-14

20



IR-15

30

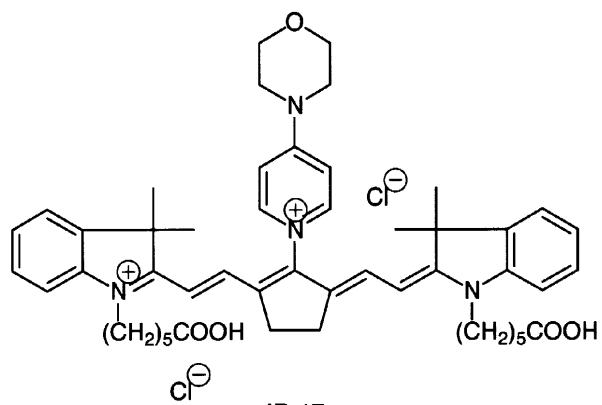


IR-16

40

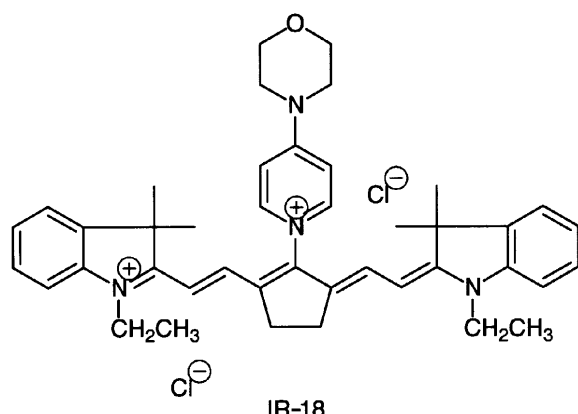
【 0 0 3 8 】

【 化 1 1 】



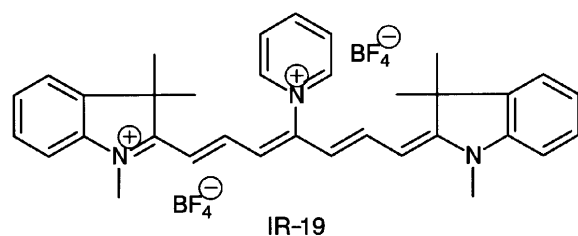
IR-17

10



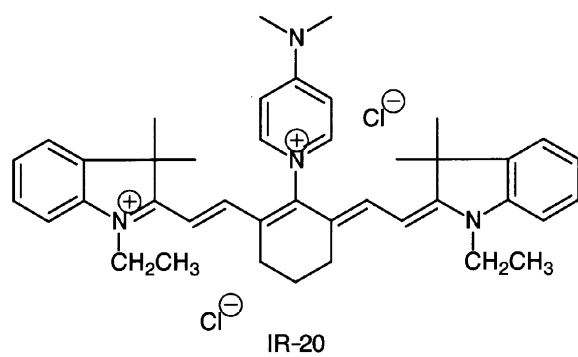
IR-18

20



IR-19

30

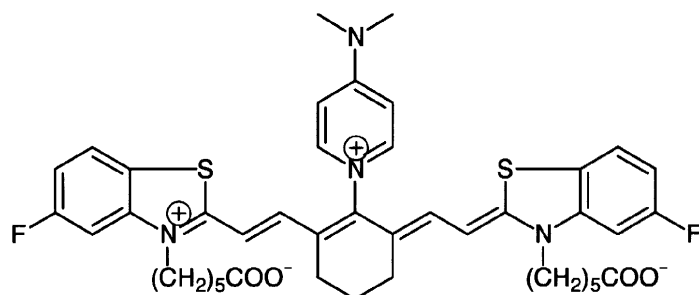


IR-20

40

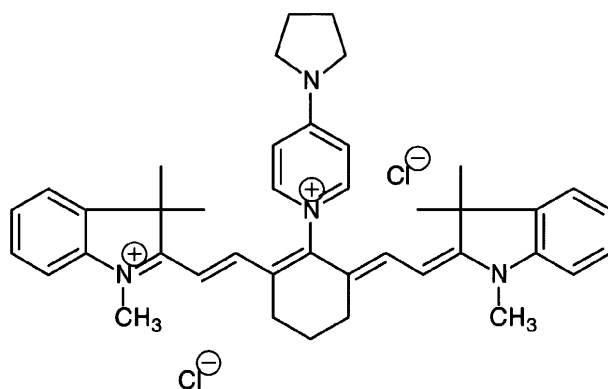
【 0 0 3 9 】

【 化 1 2 】



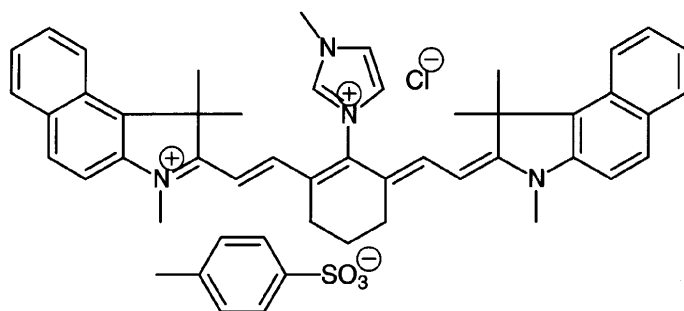
IR-21

10



IR-22

20



IR-23

30

【0040】

一般式(1)で示される構造を有する赤外線吸収剤は、Chemische Berichte 110巻、1674～1682頁(1977年)、Cytometry 21巻、2号、120～128頁(1995年)、米国特許第5,453,505号明細書等に記載の公知の有機合成方法により合成することができる。

【0041】

本発明における一般式(1)で示される構造を有する赤外線吸収剤は、本発明の平板印刷版用原版の第2層(画像形成層上層)の全固形分中、0.2～20質量%添加されることが好ましく、0.5～10質量%添加されることがさらに好ましい。添加量が前記の範囲において、本発明の効果である優れた現像ラチチュード、画像コントラストおよび耐薬品性を得ることができる。

40

【0042】

前記特定の赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、前記一般式(1)で示されるポリメチン色素以外の、ヒートモード対応の画像形成層に汎用の赤外線吸収剤を併用することもできるが、その場合には、併用する汎用の赤外線吸収剤の含有量は同一層に添加される赤外線

50

吸収剤全固形分中、45質量%未満であることが好ましい。

第2層における、全赤外線吸収剤の含有量としては、第2層の全固形分質量に対し、0.1～50質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、さらに0.5～10質量%が最も好ましい。含有量が前記の範囲において、高感度の記録が可能であり、形成された画像における非画像部の汚れ発生が抑制され、広い現像液濃度許容度が達成できる。

【0043】

〔アルカリ可溶性樹脂〕

本発明における第2層は、アルカリ可溶性樹脂を含有する。該アルカリ可溶性樹脂は、後述する第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂とは異なるアルカリ可溶性樹脂であることを要する。

【0044】

本発明において、第2層に使用できるアルカリ可溶性樹脂は、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖及び／又は側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0045】

(1) フェノール基 ($-Ar-OH$)

(2) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)

(3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)

[$-SO_2NHCO-R$ 、 $-SO_2NHSO_2-R$ 、 $-CONHSO_2-R$]

(4) カルボン酸基 ($-CO_2H$)

(5) スルホン酸基 ($-SO_3H$)

(6) リン酸基 ($-OPO_3H_2$)

【0046】

上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0047】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基及び(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1)フェノール基又は(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0048】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、又はm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、及びピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることができる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0049】

フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0050】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げ

10

20

30

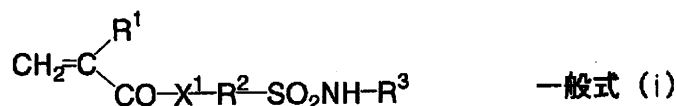
40

50

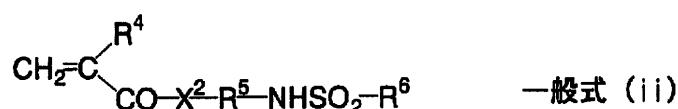
ることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、無置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(i)～(v)で表される化合物が挙げられる。

【0051】

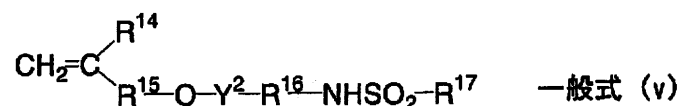
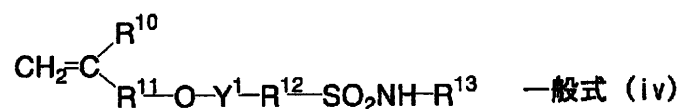
【化13】



10



20



【0052】

一般式(i)～(v)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7$ を表す。 R^1 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 及び R^{16} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 及び R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 及び R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^8 、 R^{10} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に単結合又は $-\text{C}(=\text{O})-$ を表す。

30

【0053】

一般式(i)～(v)で表される化合物のうち、本発明の平版印刷版用原版では、特に、 m -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 N -(p -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)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

40

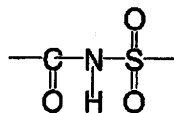
【0054】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げるができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0055】

50

【化 1 4】



【0056】

具体的には、N－（p－トルエンスルホニル）メタクリルアミド、N－（p－トルエンスルホニル）アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0057】

（４）カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ１以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

（５）スルホン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ１以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

（６）リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ１以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0058】

画像形成層に用いるアルカリ可溶性樹脂を構成する、前記（１）～（６）より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に１種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を２種以上、又は異なる酸性基を有する最小構成単位を２種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0059】

前記共重合体は、共重合させる（１）～（６）より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に１０モル％以上含まれているものが好ましく、２０モル％以上含まれているものがより好ましい。１０モル％以上とすることで、現像ラチチュードを十分に向上させることができる。

【0060】

本発明では、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記（１）～（６）の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。（１）～（６）の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記（m1）～（m12）に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

（m1）２－ヒドロキシエチルアクリレート又は２－ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

（m2）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、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

（m3）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、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

（m4）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－エチルアクリルアミド、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－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－ニトロフェニルアクリルアミド、N－エチル－N－フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

10

20

30

40

50

【0062】

(m5) 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等のビニルエーテル類。

(m6) 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、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) 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等のスチレン類。

(m8) 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等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0063】

アルカリ可溶性樹脂としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0064】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

【0065】

アルカリ可溶性樹脂は、その重量平均分子量が500以上であることが画像形成性の点で好ましく、1,000~700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750~650,000であることがより好ましい。分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1.1~10であることが好ましい。

【0066】

また、これらのアルカリ可溶性樹脂は単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

組み合わせる場合には、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、本発明者らが先に提出した特開2000-241972号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性樹脂などを併用してもよい。

【0067】

第2層(画像形成層上層)で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点、及び、非シリケート現像液に対して、未露光部、露光部の現像性の差が大きい点から、画像形成性が向上するため、フェノール性水酸基を有する高分子化合物が望ましい。更に好ましくはノボラック樹脂である。

10

20

30

40

50

【0068】

第2層に含有されるアルカリ可溶性樹脂は、その合計の含有量が、第2層全固形分中、30～98質量%が好ましく、40～95質量%がより好ましい。含有量を30質量%以上とすることで、良好な耐久性が得られ、また、98質量%以下とすることで、十分な感度及び画像形成性が得られる。

【0069】

(その他の成分)

第2層を形成するにあたっては、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。例えばオニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物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を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

10

【0070】

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. Schlessinger, 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号各明細書、特開平3-140140号公報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号各明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 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号各明細書、及び特開平2-150848号、特開平2-296514号各公報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, Macromolecules, 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4,491,628号、同5,041,358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があげられる。

20

30

40

オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0071】

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

50

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。

【0072】

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号各明細書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。

【0073】

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号などの各公報や、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。

【0074】

o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは画像形成層の全固形分に対し、0~10質量%、更に好ましくは0~5質量%、特に好ましくは0~2質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0075】

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。本発明における画像形成層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。

【0076】

また、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

10

20

30

40

50

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- Δ 4-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、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の第2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。

10

【0077】

また、本発明に係る画像形成層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平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、欧州特許第950517号明細書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。

20

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。

30

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Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の第2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。

【0078】

本発明における画像形成層中には、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。

40

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事が出来る。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-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸ハロゲン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事が出来る。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。

50

【0079】

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）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）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、第2層全固形分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で第2層中に添加することができる。更に本発明における第2層には、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。

10

【0080】

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。

20

【0081】

〔第1層〕

本発明における第1層（画像形成層下層）は、前記第2層（画像形成層上層）と支持体との間に設けられる層であり、アルカリ可溶性樹脂を主成分として含有することを要する。第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂としては、前記第2層に用いられるアルカリ可溶性樹脂を使用することができるが、既述のごとく、第2層に用いられるアルカリ可溶性樹脂とは異なるものを使用することを要する。

30

なお上記条件を満たすものであれば、第1層に主成分として含有されるアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0082】

第1層で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂等の樹脂が用いられるが、アルカリ現像液に対して第1層の溶解性を良好に保持し得る観点から、 pK_a が12以下の酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、そのような酸基を導入しやすい点や、現像時の画像形成性の観点から pK_a が12以下の酸基を有するアクリル樹脂又はウレタン樹脂が好ましく、アクリル樹脂が特に好ましい。また、第1層と第2層との混合を抑制する観点から、スルホンアミド、アミド、ウレタン、イミド等の高極性構造を有していることが好ましく、中でも、特開昭61-275838号公報、特開平4-204448号公報、特開平11-269229号公報、特開2002-228626号公報等に記載のスルホンアミド基を有するモノマー単位を含有する共重合体や米国特許6,358,669号明細書に記載のN-フェニルマレイミド及びメタクリルアミドをモノマー単位として含有する共重合体が特に好ましい例として挙げられる。第1層に含有されるアルカリ可溶性樹脂は、その合計の含有量が、第1層全固形分中、30～99質量%が好ましく、40～95質量%がより好ましい。

40

【0083】

第1層を形成するにあたっては、必要に応じて、さらに種々の添加剤を併用することができる。添加剤としては、例えば、前記汎用の赤外線吸収剤、熱分解性化合物、界面活性剤、着色染料、上記特定ポリマー以外のアルカリ可溶性樹脂化合物に代表される各種皮膜形

50

成性高分子化合物、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類等が挙げられる。これらの詳細は、前記第2層の添加剤として記載されており、当該個所に記載の上記各添加剤は、第1層にも同様に用いることができる。これらのなかでも、特に、前記汎用の赤外線吸収剤を添加した場合は、第1層自体に画像形成性が付与されるので、平版印刷版用原版の画質を向上する観点から添加することが好ましい。

【0084】

〔支持体〕

本発明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、必要な強度、可撓性などの物性を満たすものであれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。 10

【0085】

本発明に適用し得る支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10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。 20

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0086】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。 40

【0087】

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/dm²、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/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易く 50

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

【0088】

本発明の平版印刷版用原版は、支持体上に前記第1層及び第2層を順次設けたものであるが、必要に応じて第1層と支持体との間に下塗層を設けることができる。

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

【0089】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、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、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。被覆量を上記範囲にすることで、十分な耐刷性能が得られる。

【0090】

〔平版印刷版用原版の作製〕

本発明の平版印刷版用原版における画像形成層（第1層及び第2層）は、通常、各層に含有される成分を溶媒に溶解して、支持体上に塗布することにより作製することができる。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、トルエン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶媒は、単独又は混合して使用することができる。

【0091】

また、塗布に用いる溶剤としては、第1層に用いるアルカリ可溶性樹脂と第2層に用いるアルカリ可溶性樹脂に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、第1層を塗布した後、それに隣接して上層である第2層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として第1層のアルカリ可溶性樹脂を溶解させ得る溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり好ましくない。このため、上部の第2層を塗布するのに用いる溶剤は、第1層に含まれるアルカリ可溶性樹脂に対する貧溶剤であることが望ましい。

10

【0092】

各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%であることが好ましい。

また、塗布、乾燥後に得られる支持体上の各層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、第2層は0.02～1.5 g/m²であることが好ましく、第1層は0.2～3.0 g/m²であることが好ましい。第2層が0.02 g/m²以上であれば十分な画像形成性が得られ、1.5 g/m²以下とすることで良好な感度が得られる。また、第1層の塗布量は上記の範囲とすることで十分な画像形成性が得られる。

なお、第1層と第2層との合計では0.5～3.0 g/m²であることが好ましい。この2層の合計塗布量が0.5 g/m²以上とすることで十分な被膜特性が得られ、また3.0 g/m²以下とすることで良好な感度が維持できる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の皮膜特性は低下する場合がある。

20

【0093】

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。

【0094】

本発明における画像形成層（第1層及び第2層）中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層の全固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

30

【0095】

〔製版及び印刷〕

本発明の平版印刷版用原版は、通常、像露光、現像処理を施された後、印刷に用いられる。

【0096】

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。

【0097】

本発明の平版印刷版用原版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。

40

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、エチレンジアミン、ピ

50

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_2O 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号公報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。

【0098】

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平版印刷版用原版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を平版印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0099】

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、最近で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。

【0100】

本発明の平版印刷版用原版においては、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。

【0101】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力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。特に、本発明においては、第1層及び第2層がそれぞれ熱架橋性であるため、汎用のバーニング処理を行なうことで、耐刷性が著しく向上する。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

10

20

30

40

50

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。

【0102】

整面液の塗布量は、一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （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（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：「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、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0103】

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すことができるが水溶性高分子化合物等を含む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。この様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て、多数枚の印刷に用いられる。 10

【0104】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0105】

（支持体の作製）

厚さ 0.3 mm のJIS-A-1050アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせて処理することで支持体A、B、C、Dを作製した。 20

【0106】

（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 $8 \mu\text{m}$ 、最大粒径は $50 \mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は $6 \cdot 10$ ナイロン、毛長 50 mm 、毛の直径は 0.3 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300 \text{ mm}$ 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（ $\phi 200 \text{ mm}$ ）の距離は 300 mm 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 7 kW 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 200 rpm であった。 30

【0107】

（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°C 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 6 g/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。

【0108】

（c）デスマット処理

温度 30°C 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。 40

【0109】

（d）電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g ／リットル水溶液（アルミニウムイオンを 5 g ／リットル）、温度 50°C 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 0.8 msec 、 $DUTY$ 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 50

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 $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $220 \text{ C} / \text{dm}^2$ 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。

【0110】

(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 $0.20 \text{ g} / \text{m}^2$ 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。

【0111】

(f) デスマット処理

温度30℃の硫酸濃度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。

【0112】

(g) 電気化学的な粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5 g / リットル水溶液（アルミニウムイオンを5 g / 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 $25 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ 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。

【0113】

(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 $0.10 \text{ g} / \text{m}^2$ 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。

【0114】

(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。

【0115】

(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170 g / 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 $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ であった。最終的な酸化皮膜量は $2.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0116】

<支持体A>

10

20

30

40

50

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 3.4 g/m^2 となるようにして支持体を作製した。

【0117】

<支持体 B>

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を作製した。

【0118】

<支持体 C>

上記工程のうち (a) 及び (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を作製した。

10

【0119】

<支持体 D>

上記工程のうち (a) 及び (d) (e) (f) の工程を省略した以外は各工程を順に行い、(g) 工程における電気量の総和が 450 C/dm^2 となるようにして支持体を作製した。

【0120】

上記によって得られた支持体 A、B、C、D は続けて下記の親水化処理、下塗り処理を行った。

【0121】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

20

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30°C の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量% 水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せき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 3.6 mg/m^2 であった。

【0122】

[下塗りの形成]

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、 80°C で 15 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 16 mg/m^2 であった。

【0123】

30

<下塗り液組成>

下記高分子化合物

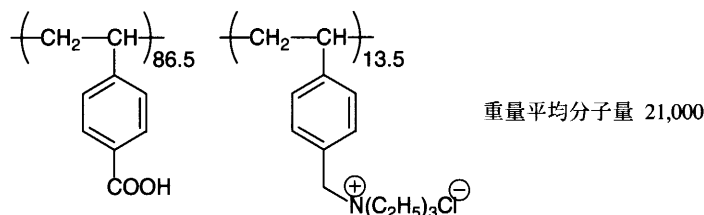
メタノール

水

0.3 g
100 g
1.0 g

【0124】

【化15】



40

【0125】

(実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2)

得られた支持体に下記組成の第 1 層 (画像形成層下層) 用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、 150°C の乾燥オーブンで 60 秒間乾燥して塗布量を 0.9 g/m^2 とした。得られた下層付き支持体に、下記組成の第 2 層 (画像形成層上層) 用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、 145°C で 70 秒間の乾燥を行い、総塗布量を

50

1. 3 g/m^2 としてポジ型平版印刷版用原版を作製した。

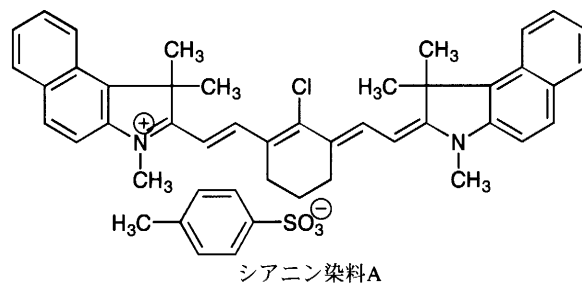
【0126】

＜第1層（画像形成層下層）用塗布液＞

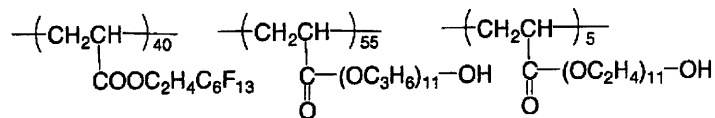
・N-（p-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミドと、	2. 133 g	
メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体		
（モル比36：33：31、重量平均分子量5.7万、未反応モノマーとしてN-（p-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド）を0.8質量%含有）		
・シアニン染料A（下記構造）	0.074 g	
・2-メルカプト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール	0.030 g	
・シス- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸無水物		10
0.100 g		
・4,4'-スルホニルジフェノール	0.090 g	
・p-トルエンスルホン酸	0.008 g	
・エチルバイオレットの対アニオンを	0.100 g	
6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの		
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン	0.030 g	
ヘキサフルオロホスフェート（熱分解性化合物）		
・フッ素系界面活性剤	0.035 g	
（下記ポリマー1）		
・メチルエチルケトン	26.6 g	20
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.6 g	
・ γ -ブチロラクトン	13.8 g	

【0127】

【化16】



ポリマー1



【0128】

＜第2層（画像形成層上層）用塗布液＞

・メタクリル酸エチルと2-メタクリロイロキシエチルコハク酸	0.042 g	
の共重合体		
（モル比67：33、重量平均分子量120,000）		
・クレゾールノボラック樹脂	0.348 g	
（PR-54046、住友ベークライト（株）製）		
・表1に記載の赤外線吸収剤	表1に記載の量	
・1-（4-メチルベンジル）-1-フェニルピペリジニウムの	0.004 g	
5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼン		50

スルホン酸塩

・フッ素系界面活性剤	0.015 g
------------	---------

(上記ポリマー 1)

・フッ素系界面活性剤	0.003 g
------------	---------

(下記ポリマー 2)

・メチルエチルケトン 13.1 g

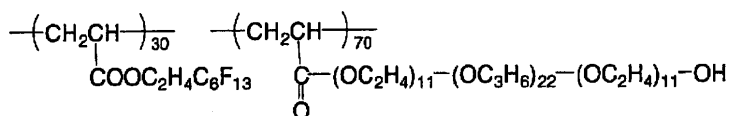
・ 1 - メ ト キ シ - 2 - プ ロ パ ノ ール 6 . 7 9 g

【 0 1 2 9 】

【化 1 7】

10

ポリマー 2



【 0 1 3 0 】

(平版印刷版用原版の評価)

〔現像ラチチュードの評価〕

20

得られた感光性平版印刷版を温度 25℃ 相対湿度 75% の条件下で 3 日間保存した後に、Creo 社製 Trends setter 3244 F にてビーム強度 9.0 W、ドラム回転速度 150 rpm でテストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、下記 A 組成及び B 組成のアルカリ現像液の水の量を変更することにより、希釈率を変えて電導度を変化させたものを仕込んだ富士写真フイルム（株）製 P S プロセッサ 9 0 0 H を用い、液温を 3 0 ℃ に保ち、現像時間 1 4 秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の差を現像ラチチュードとして評価した。

【 0 1 3 1 】

＜アルカリ現像液 A 組成＞

30

$$\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \quad (\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 / 1 \text{ (モル比)}) \quad 4.0 \text{ 質量\%}$$

クエン酸 0.5質量%

ポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5質量%

(重量平均分子量 1, 0 0 0)

水	95.0 質量%
---	----------

【 0 1 3 2 】

＜アルカリ現像液 B 組成＞

D ソルビット 2.5 質量%

水酸化ナトリウム 0.85質量%

ポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5 質量%

(重量平均分子量 1, 0 0 0)

水	96.15 質量%
---	-----------

【 0 1 3 3 】

〔感度〕

得られた平版印刷用原板をC r e o社製T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 Fにて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、上記現像ラチチュードの評価において画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の中間（平均値）の電導度のアルカリ現像液で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光量（ドラム回転速度150rpmのときのビーム強度）を測定し、感度とした。数値が小

50

さいほど高感度であると評価する。

【0134】

〔耐刷性〕

実施例1～8の平版印刷版用原版及び比較例1～2の平版印刷版用原版をCreo社製Trendsetter 3244 Fにて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、上記B組成の現像液を仕込んだ富士写真フイルム（株）製PSプロセッサ900Hを用い、現像温度30℃、現像時間14秒で現像を行った。これを、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて連続して印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。枚数が多いほど耐刷性に優れるものと評価する。 10

【0135】

〔耐薬品性〕

上記耐刷性の評価と同様にして露光・現像および印刷を行った。この際、5,000枚印刷する毎に、クリーナー（富士写真フイルム社製、マルチクリーナー）で版面を拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。枚数が多いほど耐薬品性に優れるものと評価する。

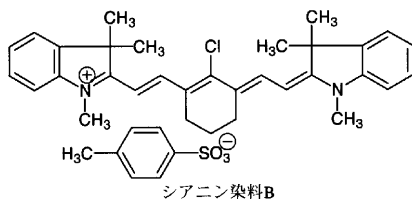
上記評価結果を表1にまとめて示す。

【0136】

【表1】

表1

	支持体	赤外線吸収剤		現像リフト [*] (mS/cm)		感度 (W)		耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)
		化合物	量 (g)	現像液 A	現像液 B	現像液 A	現像液 B		
実施例1	A	IR-1	0.019	6	7	5.5	5.5	33	31
実施例2	B	IR-8	0.019	5	6	5.5	5.5	32	31
実施例3	C	IR-13	0.019	6	6	5.0	5.0	34	32
実施例4	D	IR-1	0.019	7	7	5.0	5.0	33	31
実施例5	D	IR-13	0.019	6	6	5.0	5.5	34	32
実施例6	C	IR-19	0.019	5	5	5.5	5.5	33	29
比較例1	A	—	0	—	—	10.0	10.0	28	18
比較例2	A	シアン染料B	0.019	4	4	6.5	6.5	30	21



【0137】

〔実施例7～10及び比較例3〕

上記で得られた支持体A～Dに、実施例1～6と同様に前記下塗り液を塗布した後、下記組成の第1層（画像形成層下層）用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を1.0g/m²とした。 40

得られた下層付き支持体に、下記組成の第2層（画像形成層上層）用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、145℃で70秒間の乾燥を行い、総塗布量を1.5g/m²としてポジ型平版印刷版用原版を作製した。

【0138】

＜第1層（画像形成層下層）用塗布液＞

・N-（p-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミドと、 2.133g
メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体

（モル比36：34：30、重量平均分子量6.5万）

・赤外線吸収剤 IR-13 0.049g

・2-メルカプト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール 0.030g 50

- ・シス- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸無水物
0.100 g
- ・4,4'-スルホニルジフェノール 0.090 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・エチルバイオレットの対アニオンを 0.120 g
- 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの
- ・フッ素系界面活性剤 0.035 g
(上記ポリマー1)
- ・メチルエチルケトン 26.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・ γ -ブチロラクトン 13.8 g

10

【0139】

＜第2層（画像形成層上層）用塗布液＞

- ・メタクリル酸ブチルと2-メタクリロイロキシエチルコハク酸 0.030 g
の共重合体
- (モル比61:39、重量平均分子量100,000)
- ・クレゾールノボラック樹脂 0.320 g
(PR-54046、住友ベークライト(株)製)
- ・表2に記載の赤外線吸収剤 表2に記載の量
- ・1-(4-メチルベンジル)-1-フェニルピペリジニウムの 0.005 g
- 5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩 20
- ・エチルバイオレットの対アニオンを 0.007 g
- 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの
- ・フッ素系界面活性剤 0.022 g
(上記ポリマー1)
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 19.9 g

【0140】

〔現像ラチチュードのおよび耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版用原版に対し、現像液を富士写真フイルム(株)製現像液DT-2希釈液に替え、実施例1～6と同様の方法により露光及び現像を行い、現像ラチチュード、感度、耐刷性および耐薬品性を評価した。結果を表2に示す。 30

【0141】

【表2】

表2

	支持体	赤外線吸収剤		現像ラチチュード [*] (mS/cm)	感度 (W)	耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)
		化合物	量 (g)				
実施例7	A	IR-13	0.016	5	6.0	35	33
実施例8	B	IR-1	0.016	6	5.5	37	34
実施例9	C	IR-1	0.016	6	5.0	39	37
実施例10	D	IR-19	0.016	5	5.0	34	31
比較例3	A	アイン染料B	0.016	4	7.0	32	26

40

【0142】

〔比較例4〕

上記で得られた支持体Aに、実施例1～6と同様に前記下塗り液を塗布した後、実施例1で用いた第1層用塗布液を塗布せず、第2層用塗布液のみをワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を1.3 g/m²とした。

【0143】

〔現像ラチチュードのおよび耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版用原版に対し、実施例1～6と同様の方法により露光及び現像を行い 50

、現像ラチチュード、感度、耐刷性および耐薬品性を評価した。結果を表3に示す。

【0144】

【表3】

表3

	支持体	赤外線吸収剤		現像ラチチュード [*] (mS/cm)		感度 (W)		耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)
		化合物	量 (g)	現像液 A	現像液 B	現像液 A	現像液 B		
比較例4	A	IR-1	0.019	2	2	10.0	10.5	29	12

10

【0145】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版用原版は、第2層の赤外線吸収剤としてポリメチン鎖上にイミニウム塩基を置換基として有するポリメチン色素を用いることにより、画像形成時の感度が高く、かつアルカリ現像液濃度変動に対する高い許容度を得ることができ、耐刷性および耐薬品性も十分であり、極めて高い実用性を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 一平

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB03 AC08 AD03 CC11 DA35 FA10

2H096 AA06 BA09 BA20 CA05 EA04 EA23