

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4266077号
(P4266077)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/038	(2006.01)	G03F	7/038	501
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/32	(2006.01)	G03F	7/32	

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2001-87637 (P2001-87637)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成13年3月26日(2001.3.26)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2002-287334 (P2002-287334A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成14年10月3日(2002.10.3)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成17年12月26日(2005.12.26)		弁理士 中島 淳
前置審査		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	星 聡
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及び平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)ラジカル重合性化合物と、(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステルの残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーと、を含有し、水可溶性或いは水分散性である感光層を備え、赤外線の照射により記録可能であることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】

前記(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステルの残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーが、水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

前記(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステルの残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーが、カルボキシル基を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)ラジカル重合性化合物と、(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エ

ステルの残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーと、を含有し、赤外線照射により記録可能であり、且つ、水可溶性或いは水分散性である感光層を設けてなる平版印刷版原版を、印刷機に装着し印刷機上で画像様に赤外線レーザーにより露光した後、又は、印刷機に装着する前に赤外線レーザーで画像様に露光してから印刷機に装着した後、該平版印刷版原版を現像処理工程を経ることなく、水性成分と油性インクとを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の印刷方法に関するものである。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ーを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版と該平版印刷版原版を用いた機上現像可能な平版印刷方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

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。

このような平版印刷とは、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、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、版表面にインキの付着性の差異を生じせしめ、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り、従来は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版が広く用いられている。その製版方法として、通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通して露光を行った後、画像部には感光層を残存させ、非画像部を現像液によって溶解除去してアルミニウム基板表面を露出させる方法が適用されており、この方法により所望の印刷版を得ている。

20

【0003】

従来のPS版に於ける製版工程においては、露光の後、非画像部を感光層に応じた現像液などにより溶解除去する工程が必要であり、このような付加的な湿式の処理を不要化又は簡易化することが一つの課題である。特に近年は、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、この面での改善の要請は一層強くなっている。

30

【0004】

この要望に応じた簡易な製版方法の一つとして、印刷版用原版の非画像部の除去を通常の印刷過程の中で行えるような感光層を用い、露光後、印刷機上で現像し、最終的な印刷版を得る方法が提案されている。このような方法による平版印刷版の製版方式は機上現像方式と呼ばれる。具体的方法としては、例えば、湿し水やインキ溶剤に可溶性感光層の使用、印刷機中の圧胴やブランケット胴との接触による力学的除去を行う方法等が挙げられる。しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用した画像記録方式の機上現像法は、露光後も、感光層が定着されないため、例えば、印刷機に装着するまでの間、原版を完全に遮光状態又は恒温条件で保存する、といった手間のかかる方法をとる必要があった。

40

【0005】

一方、近年のこの分野のもう一つの動向としては、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、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してこの光で原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接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いる。それに伴ってこの目的に適應した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

したがって、製版作業の簡素化、乾式化、無処理化は、上記した環境面と、デジタル化への適合化の両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

50

【 0 0 0 6 】

デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による印刷版の製造方法として、最近、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体レーザーで高出力のものが安価に入手できるようになってきたことから、特に、これらのレーザーを画像記録手段として用いる製版方法が有望視されるようになっている。従来方式の製版方法では、感光性原版に低～中照度の像様露光を与えて光化学反応による原版面の像様の物性変化によって画像記録を行っているが、高出力レーザーを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。つまり、画像情報はレーザー光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は熱エネルギーによる反応によって記録される。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をヒートモード記録と呼び、光エネルギーを熱エネルギーに変えることを光熱変換と呼んでいる。

10

【 0 0 0 7 】

ヒートモード記録手段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感光せず、また高照度露光によって記録された画像は定着が必須ではないことにある。つまり、画像記録にヒートモード感材を利用すると、露光前には、室内光に対して安全であり、露光後にも画像の定着は必須ではない。従って、例えば、ヒートモード露光により不溶化若しくは可溶化する感光層を用い、露光した感光層を像様に除去して印刷版とする製版工程を機上現像方式で行えば、現像、即ち、非画像部の除去は、画像露光後ある時間、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。従ってヒートモード記録を利用すれば、機上現像方式に望ましい平版印刷版用原版を得ることも可能となると期待される。

20

【 0 0 0 8 】

一方、近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小型のもの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記録光源として、これらのレーザーは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザーでは画像記録できない。このため、赤外線レーザーで記録可能な材料が望まれている。

30

【 0 0 0 9 】

このような赤外線レーザーにて記録可能な画像記録材料として、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料がUS5,340,699号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザー露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。

例えば、特公平7-103171号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、形成された画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問題があった。

40

また、特許登録第2938397号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が開示されている。この公報には、該平版印刷版原版を赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に版を取り付け、湿し水及びノボラックインキにより機上現像が可能である旨が記載されている。このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成する方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が弱いため、耐刷性が不十分であるという問題があった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

50

従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、湿式現像処理を行なうことなく製版が可能であり、また、露光後に加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型平版印刷版原版を提供することにある。本発明のさらなる目的は、このような平版印刷版原版を用いた、湿式現像処理不要な平版印刷方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、平版印刷版原版におけるネガ型感光層の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、感光層自体が水に溶解、或いは分散可能であり、赤外線レーザー露光により強固な画像部を形成しうる構成を採用することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

即ち、本発明のネガ型平版印刷版原版は、支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)ラジカル重合性化合物と、(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステル残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーと、を含有し、赤外線の照射により記録可能であり、且つ、水可溶性或いは水分散性である感光層を有することを特徴とする。

なお本発明に係る感光層は、膜性向上の観点から、(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステル残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーポリマーを含有する。

20

さらに、前記(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステル残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーが、水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーであることが好ましい。

さらにまた、前記(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステル残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーが、カルボキシル基を含有するのが好ましい。

また、本発明の請求項4に係る平版印刷方法は、支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)ラジカル重合性化合物と、(D)アクリル酸またはメタクリル酸のエステルのポリマーであって、エステル残基がエチレン性不飽和結合を有するポリマーであるラジカル重合性の官能基を有するバインダーと、を含有し、赤外線の照射により記録可能であり、且つ、水可溶性或いは水分散性である感光層を設けてなる平版印刷版原版を、印刷機に装着し印刷機上で画像様に赤外線レーザーにより露光した後、又は、印刷機に装着する前に赤外線レーザーで画像様に露光してから印刷機に装着した後、該平版印刷版原版を現像処理工程を経ることなく、水性成分と油性インクとを供給して印刷することを特徴とする。

30

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のネガ型平版印刷版は、支持体上に、赤外線の照射により記録可能、即ち、露光部が硬化して疎水性(親油性)領域を形成することができ、且つ、水可溶性或いは水分散性である(以下、本発明においてはこの特性を単に「水可溶性」ということがある。)感光層を有することを特徴とする。

40

本発明において「水可溶性或いは水分散性である感光層」とは、印刷に使用する水性成分である湿し水等への溶解性又は分散除去性を有する感光層を意味しており、具体的には、室温でpH2~8の水溶液に浸漬した状態で、物理的なこすり工程を施すことにより感光層が溶解除去或いは分散除去されうる状態を指すものである。

感光層が水可溶性或いは水分散性であるためには、層構成の膜形成成分が水溶性或いは水に容易に分散する特性を有することが必要であり、さらに、水可溶性向上の観点から、画像記録材料の各構成成分は、それ自体が水溶性であるか、水不溶性の場合には、表面が親

50

水性で容易に水に分散するものを用いることが好ましい。
以下に、その各構成成分を順次説明する。

【0013】

〔(A) 赤外線吸収剤〕

本発明の平版印刷版原版は、赤外線を発するレーザーで画像記録可能な構成を有する。このような平版印刷版の感光層には、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。この際発生した熱により、(B)ラジカル発生剤が分解してラジカルを発生し、そのラジカルにより、(C)ラジカル重合性化合物の重合反応が進行し、画像部が形成される。本発明において使用される赤外線吸収剤は、赤外線を吸収して熱に変換する機能を有する物質であれば特に制限はないが、なか

10

【0014】

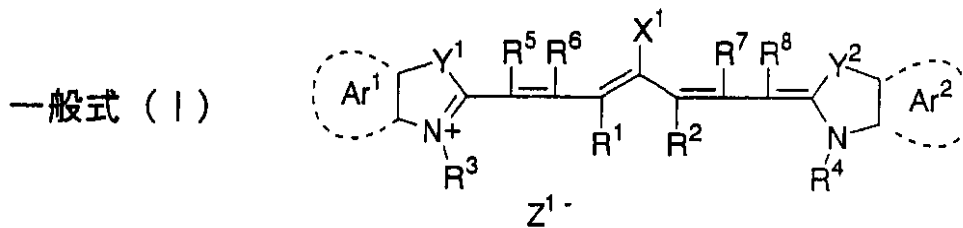
染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、例えば、特開平10-39509号公報の段落番号[0050]~[0051]に記載のものを挙げるこ

とができる。
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が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

20

【0015】

【化1】



30

【0016】

一般式(I)中、 X^1 は、ハロゲン原子、または $X^2 - L^1$ を示す。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。 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。感光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、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、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良く、置換基を有していても良い炭素原子数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良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過

40

50

塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【 0 0 1 7 】

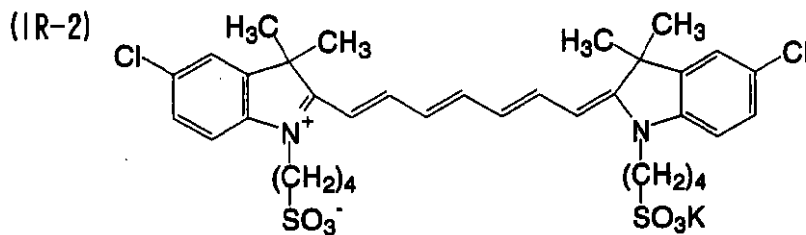
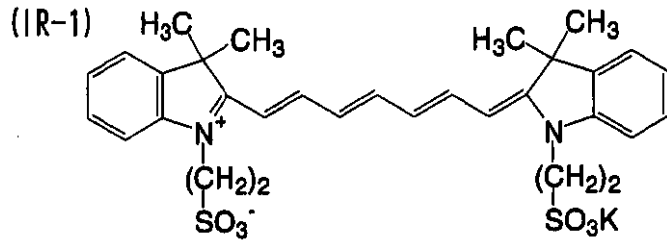
赤外線吸収染料の中でも、本発明に好ましく用いられるものとしては、感光層の親水性樹脂などの親水性マトリックス中に均一に添加し得ると共に、容易に水により溶解する特性を有する水溶性赤外線吸収染料が挙げられる。

以下に水溶性赤外線吸収染料の好ましい具体例〔(IR-1)～(IR-11)〕を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

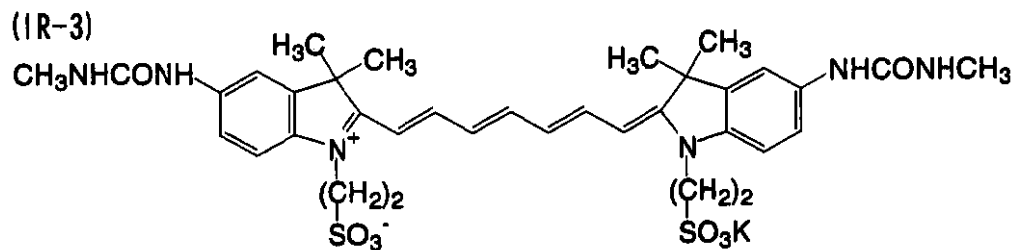
【 0 0 1 8 】

【化2】

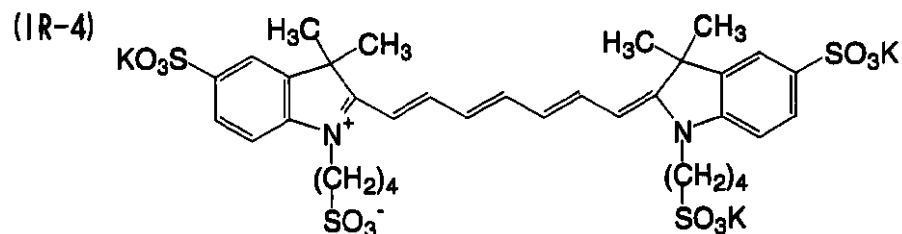
10



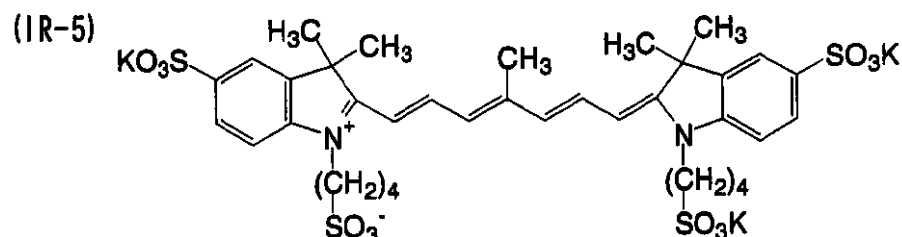
20



30



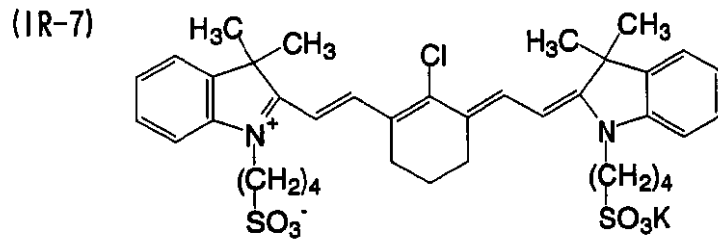
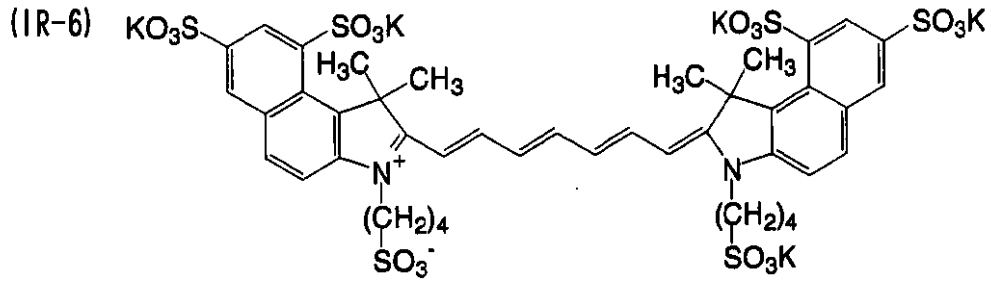
40



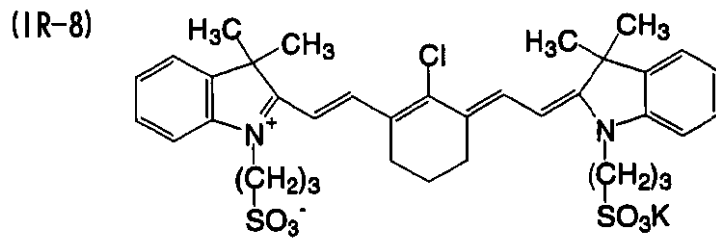
【 0 0 1 9 】

50

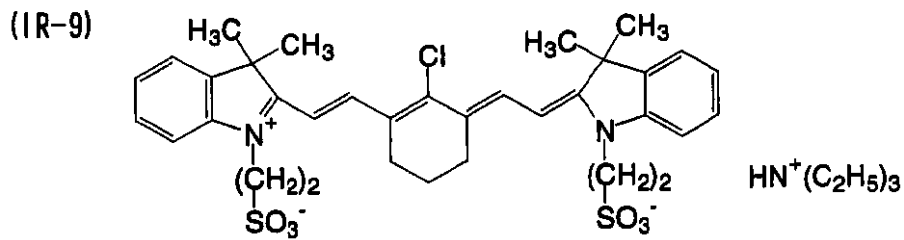
【化3】



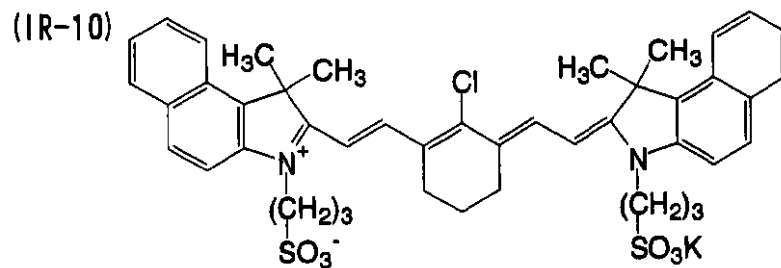
10



20



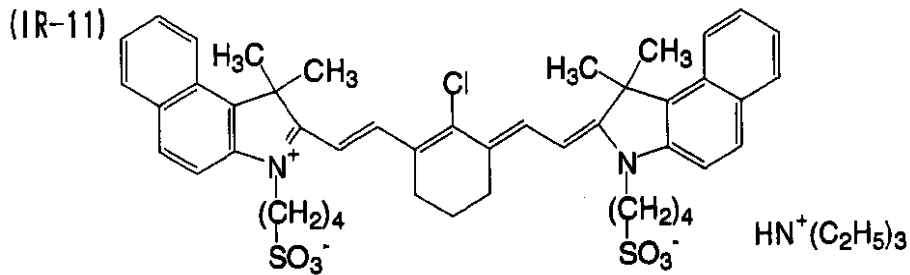
30



40

【0020】

【化4】



【0021】

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

【0022】

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。これらの顔料の詳細は、特開平10-39509号公報の段落番号[0052]～[0054]に詳細に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。これらの顔料は、水溶性の感光層における均一分散性、感光層の水分散性向上の観点から、表面親水化処理指されたものが好ましい。

これらの赤外線吸収剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

赤外線吸収剤は、感光層の全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、特に好ましくは1～10重量%の割合で添加することができる。添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を超えると画像部の強度が弱くなり、耐刷性が低下する傾向にある。

また、赤外線吸収剤を含む感光層を作成した際、赤外線領域における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0024】

〔(B)ラジカル重合開始剤〕

ラジカル重合開始剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、有機ホウ素化合物、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、記録感度の観点からは、オニウム塩や有機ホウ素化合物が好ましい。

オニウム塩としては、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられる。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、本発明においては、後述する(C)ラジカル重合性化合物と併用するため、ラジカル重合の開始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。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(1)～(3)で表されるオニウム塩である。

【0025】

10

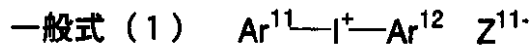
20

30

40

50

【化5】



10

【0026】

式(1)中、Ar¹¹とAr¹²は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリアル基を示す。このアリアル基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。Z¹¹⁻はハロゲンイオン、
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からなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

20

式(2)中、Ar²¹は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリアル基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリアルアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。
Z²¹⁻はZ¹¹⁻と同義の対イオンを表す。

30

式(3)中、R³¹、R³²及びR³³は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。Z³¹⁻はZ¹¹⁻と同義の対イオンを表す。

【0027】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩としては、感光層の親水性樹脂などの親水性マトリックス中に均一に添加でき、感光層の水可溶性を損なわないという観点から、水溶性のオニウム塩が挙げられる。

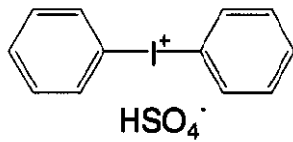
40

以下に水溶性オニウム塩の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下の化合物のうち、例示化合物[OI-1]～[OI-2]は一般式(1)で示される水溶性オニウム塩、例示化合物[ON-1]～[ON-3]は、一般式(2)で示される水溶性オニウム塩、例示化合物[OS-1]～[OS-4]は一般式(3)で示されるオニウム塩である。

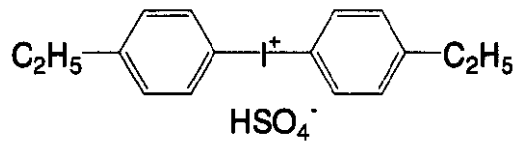
【0028】

【化6】

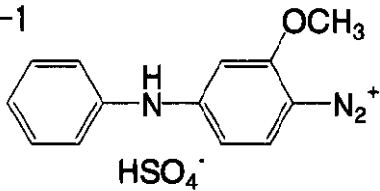
0I-1



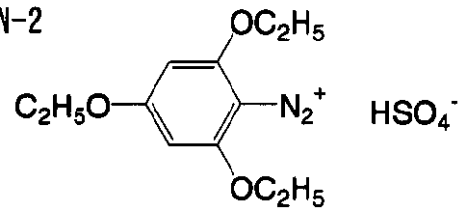
0I-2



0N-1

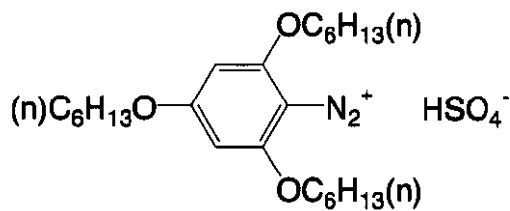


0N-2



10

0N-3

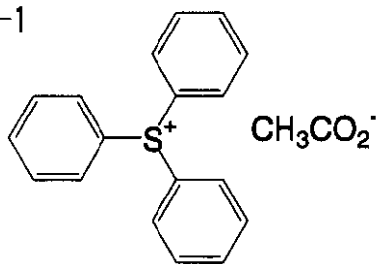


20

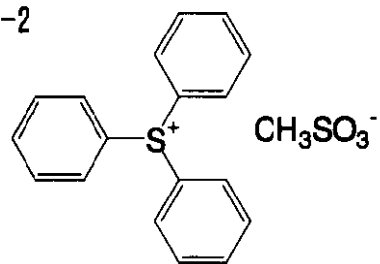
【 0 0 2 9 】

【 化 7 】

0S-1

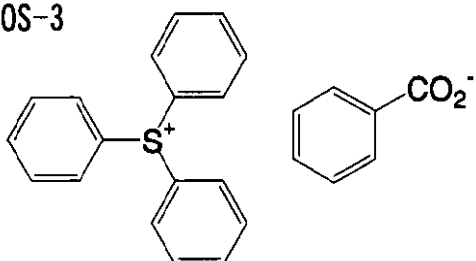


0S-2

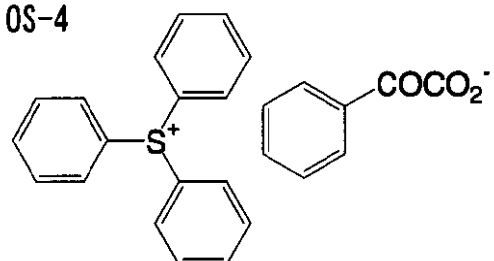


30

0S-3



0S-4



40

【 0 0 3 0 】

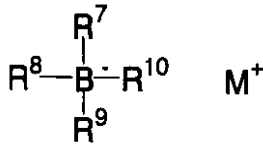
オニウム塩以外のラジカル重合開始剤としては、下記一般式(4)で表される有機ホウ素化合物が好ましく用いられる。有機ホウ素化合物は赤外線吸収剤との併用により、露光領域に局部的に且つ高効率にラジカルを発生させることができる。特に、赤外波長光に対して吸収を有する有機色素を併用することによって、該波長の光に対して増感することがで

50

き、該波長の光源を用いた記録が好ましく可能となる。

【0031】

【化8】



一般式(4)

【0032】

一般式(4)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $-\text{Si}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})$ を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基を表す。

また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

$\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基が好ましく、アルキル基が特に好ましい。

【0033】

前記例示したアルキル基などは、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基、炭素数30以下のアルキルチオ基、炭素数30以下のアリールオキシ基、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基、炭素数30以下のアシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、炭素数30以下のアリール基、アミノ基、置換アミノ基、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。

前記一般式(4)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} のうちの2以上が直接又は置換基を介して連結し、環を形成していてもよい。

【0034】

前記一般式(4)のアニオン部としては、例えば、テトラメチルボレート、テトラエチルボレート、テトラブチルボレート、トリイソブチルメチルボレート、ジ-n-ブチル-ジ-t-ブチルボレート、トリ-m-クロロフェニル-n-ヘキシルボレート、トリフェニルメチルボレート、トリフェニルエチルボレート、トリフェニルプロピルボレート、トリフェニル-n-ブチルボレート、トリメシチルブチルボレート、トリトリルイソプロピルボレート、トリフェニルベンジルボレート、テトラ-m-フルオロベンジルボレート、トリフェニルフェネチルボレート、トリフェニル-p-クロロベンジルボレート、トリフェニルエチルブチルボレート、ジ(-ナフチル)-ジプロピルボレート、トリフェニルシリルトリフェニルボレート、トリトルイルシリルトリフェニルボレート、トリ-n-ブチル(ジメチルフェニルシリル)ボレート、ジフェニルジヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルヘキシルボレート、トリ(5-クロロ-4-メチルフェニル)ヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルシクロヘキシルボレート、トリ-(5-フルオロ-2-メチルフェニル)ヘキシルボレート等が挙げられる。

【0035】

前記一般式(4)中、 M^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。中でも、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン(特許2791143号公報に記載の化合物等)又は金属カチオン(例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 $1/2\text{Ca}^{2+}$ 等)が好ましい。

10

20

30

40

50

前記有機カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、色素カチオン等が挙げられ、カチオン部の色素カチオンが赤外領域に吸収を有する場合には、該有機ホウ素化合物は、(A)赤外線吸収剤と(B)ラジカル重合開始剤の双方の機能を兼ね備えることになる。

【0036】

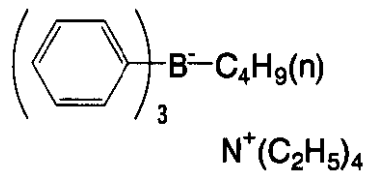
以下に水溶性有機ホウ素化合物の好ましい具体例([OB-1]~[OB-4])を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0037】

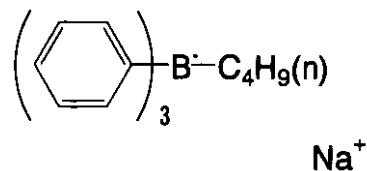
【化9】

10

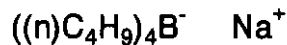
OB-1



OB-2

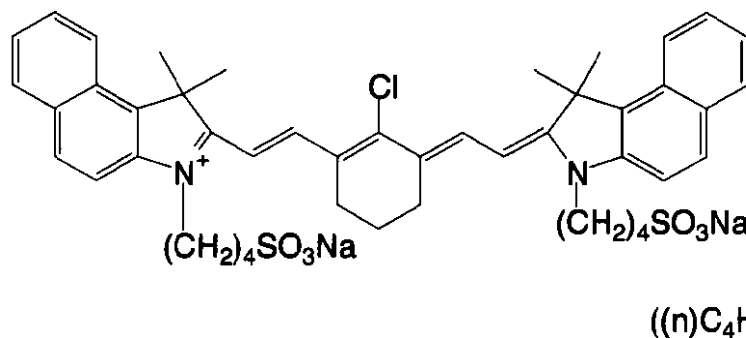


OB-3



20

OB-4



30

【0038】

本発明において用いられるラジカル重合開始剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0039】

40

これらのラジカル重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。ラジカル重合開始剤は、画像記録材料全固形分に対し0.1~50重量%、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは1~20重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると画像部の強度が弱くなり、耐刷性が低下する傾向にある。

【0040】

[(C)ラジカル重合性化合物]

本発明に使用され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ラジカル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

50

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事ができる。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、或いは、後述する(D)バインダーに例示された化合物に架橋性官能基を導入したポリマーなどを用いることができる。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、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、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、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またはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類および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、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0041】

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であるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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

10

20

30

40

50

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

その他のエステル为例として、例えば、特公昭46-27926、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。

10

【0048】

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。

【0049】

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あげる事ができる。

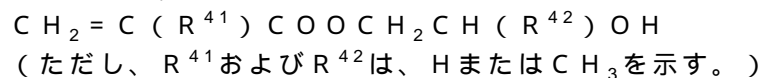
20

【0050】

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、下記式(5)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。

【0051】

一般式(5)



30

【0052】

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、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。

【0053】

さらに、特開昭63-277653、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ラジカル重合性化合物類を用いても良い。

40

【0054】

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あげることができる。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あげることができる。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。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984

50

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。

【0055】

これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料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官能以上がこのましい。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官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物(例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等)を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。

10

【0056】

本発明においては、感光層が水可溶性であることを要するため、感光層の物性に関するラジカル重合性化合物もまた、水溶性のものを用いることが好ましい。水溶性のラジカル重合性化合物としては、主鎖、側鎖、或いは末端に親水性の官能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーなどが挙げられる。

以下に、本発明に好適に用い得る水溶性のラジカル重合性化合物([M-1]~[M-4])を例示するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0057】

20

【化10】



30



【0058】

ラジカル重合性化合物は、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、ラジカル重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、その選択・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種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させることがある。

40

感光層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良)等を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、感光層を構成する全成分(固形分)に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0059】

本発明においては、感光層にさらにバインダーポリマーを含有することで、膜性が向上

50

する。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。本発明の平版印刷版原版は、感光層が水可溶性であることを要するため、バインダーとしては水に可溶性または膨潤性である親水性樹脂が選択される。バインダーに親水性樹脂を用いると水現像が可能になり、優れた機上現像性を発現し得る。

本発明に用いる親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基、スルホン基などの親水基を有するものが好ましい。

【0060】

バインダーの具体例として、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、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%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等を挙げることができる。

【0061】

バインダーは、架橋性を有していることが好ましい。バインダー成分に架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン、天然および合成ゴムを挙げることができる。

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。

【0062】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記のR)の例としては、 $-(CH_2)_n-CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_n-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ ($R^1\sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、 R^1 と R^2 または R^3 は互いに結合して環を形成してもよく、nは1~10の整数であり、そしてXはジシクロペンタジエニル残基である)を挙げることができる。

エステル残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ (特公平7-21633号公報記載)、 $CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ および $-CH_2CH_2O-X$ (Xはジシクロペンタジエニル残基)が含まれる。

アミド残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-1-Y$ (Yはシクロヘキセン残基)および $CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ が含まれる。

以上のような架橋性ポリマーは、その不飽和結合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、または重

10

20

30

40

50

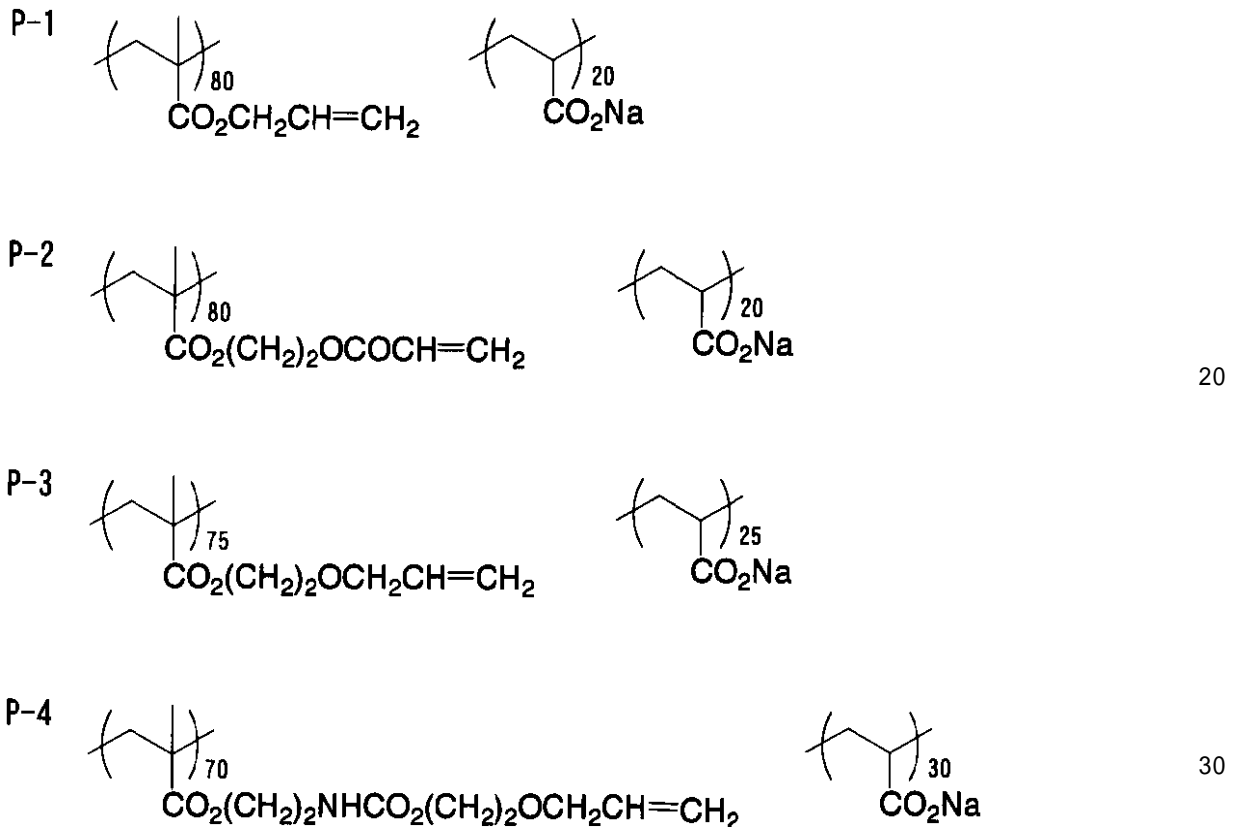
合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、ポリマー中の原子（例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【 0 0 6 3 】

以下に、本発明に好適に用い得る水溶性のバインダーポリマー（ [P - 1] ~ [P - 4] ）を例示するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 1 】



【 0 0 6 5 】

本発明で使用されるバインダーポリマーの重量平均分子量については好ましくは 5 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは 1 万 ~ 3 0 万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは 1 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは 2 0 0 0 ~ 2 5 万の範囲である。多分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）は 1 以上が好ましく、さらに好ましくは 1 . 1 ~ 1 0 の範囲である。

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明で使用されるポリマーは従来公知の方法により合成できる。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、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は 2 種以上混合して用いられる。

【0067】

本発明で使用される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、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0068】

本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光層全固形分に対し20～95重量%、好ましくは30～90重量%の割合で添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

10

【0069】

[その他の成分]

本発明では、感光層にさらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

20

【0070】

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

【0071】

また、本発明においては、感光層の製造中あるいは平版印刷版原版の保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、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、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

30

40

【0072】

また、本発明における画像記録材料中には、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号や特開平3-208514号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、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0073】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、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。

【0074】

50

両性界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、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(株)製)等が挙げられる。

【0075】

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0076】

さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、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等が用いられる。

【0077】

本発明の平版印刷版原版で感光層を形成するには、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。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。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0078】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

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

【0079】

本発明における感光層塗布液には、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、全画像記録材料固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0080】

[支持体]

本発明の平版印刷版原版において前記感光層を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、必要な強度、可撓性を有する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)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又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又はアルミニウム板が挙げられる。

【0081】

本発明の平版印刷版原版に使用する支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性

10

20

30

40

50

に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0082】

アルミニウム板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、感光層を塗布して平版印刷版原版とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0083】

以下に支持体の表面処理について説明する。

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じ、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液で中和、スマット除去などの処理を行ってもよい。

【0084】

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト等の機械的砂目立て方法があり、またアルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法がある。また、電気化学的砂目立て方法、支持体材料に、粒状体を接着剤またはその効果を有する方法で接着させて表面を粗面化する方法や、微細な凹凸を有する連続帯やロールを支持体材料に圧着させて凹凸を転写する粗面化方法等公知の方法を適用できる。

【0085】

これらのような粗面化方法は複数を組み合わせて行ってもよく、その順序、繰り返し数などは任意に選択することができる。前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているので、このスマットを除去するために適宜水洗あるいはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。

【0086】

本発明に用いられるアルミニウム支持体の場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0087】

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ものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはこ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%溶液、液温は5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m²未満である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」が生じ易くなる。

【0088】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで0.10~1.2μmである。0.10μmより低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。1.2μmより大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であり、0.15より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、0.65より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものになってしまう。

10

20

30

40

50

【0089】

このようなアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0090】

[中間層]

支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布割合がよく、 $5 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、 $30 \sim 100\%$ 、好ましくは $60 \sim 100\%$ である。

10

【0091】

支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機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ましく用いられる。

【0092】

以上のようにして、本発明の平版印刷版原版を作成することができる。

次に、本発明の平版印刷方法について説明する。前記本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザで画像様に露光され、露光部における感光層が硬化する。一方、本発明に係る感光層はそれ自体が水可溶性の特性を有するため、未露光部は水性成分に容易に溶解、分散するため、水或いはアルカリ現像液による湿式の現像処理を行わなくても、印刷の過程で供給される水性成分によって容易に未露光部が除去され、製版が完了するものである。

20

【0093】

[露光]

この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は 100 mW 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は $20 \mu\text{秒}$ 以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは $10 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましい。

30

【0094】

[印刷]

赤外線レーザによる露光工程の後、本発明の平版印刷版原版は何らの湿式現像処理を経ることなく、印刷機に装着してそのまま印刷を行うことができる。或いは、本発明の平版印刷版原版を印刷機に装着して、机上露光を行い、そのまま印刷を行うこともできる。

赤外線レーザで画像様に露光された印刷版原版を、湿式現像処理工程などの現像工程を経ることなく印刷機に装着し、水性成分と油性インクとを供給して印刷を開始すると、感光層の露光部（加熱部）においては、熱により硬化した感光層が親油性表面を有する油性インク受容部を形成する。未露光部では、版上に供給された水性成分により、水可溶性である感光層が溶解あるいは分散除去され、その部分において親水性表面が露出する。水性成分は、露出した親水性表面（未露光領域）上に付着し、油性インキ成分は、露光領域の感光層に着肉し印刷が開始される。

40

ここで、供給される水性成分と油性インクとしては、通常は湿し水と印刷用油性インクが挙げられる。

このような処理によって平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、そのまま多数枚の印刷に用いることができる。

【0095】

50

【実施例】

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。

(実施例 1 ~ 6)

[支持体の作成]

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550で10時間均質化処理を行った。次いで、400で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500 60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレバーにかけた。

10

【0096】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50 30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50 30秒間中和、スマット除去処理を行った。

20

【0097】

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50 30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50 30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0098】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.5g/m²の陽極酸化皮膜を作成した。

30

【0099】

この後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m²であった。以上により作成した支持体のRa(中心線表面粗さ)は0.25μmであった。

【0100】

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m²であった。

40

【0101】

<下塗り液>

・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体	0.1g
・2-アミノエチルホスホン酸	0.1g
・メタノール	50g
・イオン交換水	50g

【0102】

50

〔感光層〕

次に、下記溶液〔P〕を調整し、この溶液を調整後ただちに、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115で45秒間乾燥してネガ型平版印刷用版材〔P-1〕～〔P-6〕を得た。乾燥後の被覆量は1.3g/m²であった。

この際用いた赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤を表1に示す。なお、ラジカル重合開始剤〔OB-4〕は、ポレートアニオンの対イオンであるカチオン部にシアニン色素骨格を有し、このカチオン部が赤外線吸収剤としての機能を果たすものである。これらの平版印刷版原版の感光層の赤外線領域での吸収極大における反射濃度を測定したところ、いずれも0.6～1.2の間であった。

10

【0103】

<溶液〔P〕>

・赤外線吸収剤（表1に記載の化合物）	0.10g
・ラジカル重合開始剤（表1に記載の化合物）	0.30g
・モノマー（表1に記載の化合物）	1.00g
・バインダー（表1に記載の化合物）	1.00g
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g
・フッ素系界面活性剤	0.01g
（サーフロンS-113、旭硝子（株）製）	
・水	27.0g

20

【0104】

【表1】

	赤外線吸収剤	ラジカル重合開始剤	ラジカル重合性化合物	バインダー
実施例1	IR-7	OI-1	M-1	P-1
実施例2	IR-7	ON-1	M-1	P-1
実施例3	IR-7	OS-1	M-4	P-1
実施例4	IR-7	OB-1	M-4	P-1
実施例5	IR-9	ON-1	M-4	P-2
実施例6	OB-4		M-1	P-2

30

【0105】

〔露光〕

得られたネガ型平版印刷用版材〔P-1〕～〔P-6〕を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。

40

【0106】

〔印刷〕

露光後、現像処理することなしに平版印刷版〔P-1〕～〔P-6〕を、ハイデルベルグ（株）製印刷機ハイデルSOR-Mに取り付けて、市販の油性インキ（GEOS-G墨N）を湿し水EU-3（富士写真フイルム（株）製）の1容量%水溶液を用いて印刷を行った。はじめに湿し水を供給し、次いでインキを供給して印刷を開始した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価したところ、いずれの平版印刷版も

50

汚れは認められなかった。さらに、5万枚まで印刷汚れがなく、着肉性良好な高品質な印刷物が得られた。

【0107】

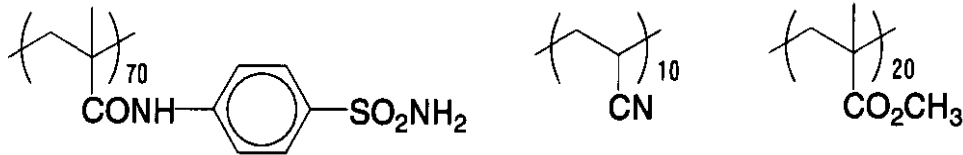
(比較例1)

前記実施例1で用いた溶液[P]において、バインダーポリマー[P-1]に代えて、水不溶性且つアルカリ水溶液に可溶な下記構造を有するポリマーを用いた他は実施例1と同様にして平版印刷版原版[Q]を得た。平版印刷版原版[Q]の感光層はアルカリ水溶液可溶性ではあるが、水可溶性或いは水分散性ではない。得られた平版印刷版原版[Q]を、実施例1と同様にして露光、印刷を行ったところ、非画像部が完全に除去されず、地汚れが発生し、良好な印刷物を得ることができなかった。

10

【0108】

【化12】



【0109】

このように、水可溶性或いは水分散性の感光層を備えた本発明の平版印刷版原版は、いずれも優れた機上現像性を有し、良好な印刷物が得られ、且つ、耐刷性にも優れていたが、バインダーポリマーに水不溶性のものを用い、水に可溶性ではない感光層を形成した比較例の平版印刷版原版は、機上現像性に劣り、現像不良の残膜に起因する非画像部の汚れが発生し、良好な印刷物を得られなかった。

20

【0110】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られ、且つ、露光後に現像処理を行なうことなくそのまま印刷機に装着して印刷できる機上現像性に優れた平版印刷版原版を提供することができる。また、本発明の平版印刷版原版を用いた平版印刷方法によれば、露光後に現像処理を行なうことなくそのまま印刷機に装着して印刷が実施できる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2000-122271(JP,A)

特開2000-035661(JP,A)

特開平09-054429(JP,A)

特開平11-235882(JP,A)

特開2001-322363(JP,A)

特表2004-512192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/18