

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4132707号
(P4132707)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/027 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 3 F 7/029 (2006. 01)

G 0 3 F 7/027

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/029

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 2 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-97299 (P2001-97299)
 (22) 出願日 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)
 (65) 公開番号 特開2002-296768 (P2002-296768A)
 (43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)
 審査請求日 平成17年12月26日 (2005. 12. 26)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、(A)ラジカル発生剤、(B)ラジカル重合性化合物、(C)赤外線吸収剤、および(D)下記一般式(1)で表され、ラジカル重合可能な官能基を有する化合物、を含有する画像記録層を有し、該画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数が、0.50より小さいことを特徴とするネガ型画像記録材料。



(式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい総炭素数8~32の炭化水素基を示す。 X は、 $CO - Y - R^2$ 、 $Y - CO - R^2$ 、 $NH - CO - Y - R^2$ 、 $O - CO - NH - R^2$ 、 $NH - CO - NH - R^2$ 、 $SO_2 - Y - R^2$ 、 $Y - SO_2 - R^2$ 、 $O - SO_2 - R^2$ 、 $CO - O - CO - R^2$ 、または、 $Y - R^3$ を示す。ここで、 Y は、 O 、 S 、 NR^4 、または単結合を示す。ただし、 X が $Y - R^3$ の時は、 Y は単結合ではない。また、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ水素原子、または置換基を有していてもよい総炭素数20以下の炭化水素基を示す。)

【請求項 2】

前記(D)一般式(1)で表され、ラジカル重合可能な官能基を有する化合物におけるラジカル重合可能な官能基が、アリル基、(メタ)アクリロイル基およびスチリル基から選択される基であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外光線、可視光線、又は赤外光線に感応性を有する平版印刷版原版に関し、詳しくは、コンピュータ等のデジタル信号からレーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型画像記録材料に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年におけるレーザの発展は目ざましく、紫外線領域、可視光領域、及び、赤外線領域のいずれにおいても、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらのレーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する（Computer to Plate：以下、適宜、CTPと省略する）際の記録光源として非常に有用である。特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、他の波長領域に比べて出力が高いために非常に有用である。従って、このような赤外線レーザに対し、感応性の高い画像記録材料、即ち、赤外線レーザ照射により現像液に対する溶解性が大きく変化する画像記録材料への要望が近年高まっている。

10

【0003】

このような平版印刷版原版は、通常、複数を積層して、保存、搬送され、その際に、画像記録層表面と支持体裏面とが密着する。ネガ型の画像記録層は露光により硬化するタイプのものは、架橋或いは重合により硬化する前の画像記録層では強度が比較的低く、重合性の低分子量化合物を含むものでは、支持体と画像記録層とが密着し易く、いずれにおいても、積層体がずれたとき、或いは、積層体の一番上の版から順次、処理のために搬出される際に、こすれによりキズが付き易いという問題がある。

20

【0004】

汎用の可視光による書込み方式では、レーザー露光、ランプ露光のいずれにおいても光を利用した画像形成反応であり、画像記録層中では支持体近傍の深部まで十分な光反応が起こる。従って、たとえ画像記録層の表面のみにキズが付いた場合でも画像ヌケは起こらず、深部に至る大きな傷がついた場合のみ画像ヌケのような画像故障が起こる。

一方、本発明の如き赤外線レーザを用いた書込み方式では、赤外線を熱に変換し、画像記録層を高温化することにより画像形成を行う。この方式では特にアルミニウムのような汎用の支持体を用いた場合、熱伝導性の高い支持体への熱拡散のため、画像記録層の深部では十分な高温化が達成できず、画像記録層の表面近傍では十分な高温化が達成され、熱反応が効率よく行われる。このような画像形成機構の場合には、画像記録層の表面のみに浅い傷がついた場合でも、硬化反応し、さらには、耐現像剤領域となる表面近傍での硬化反応領域に欠陥が生じるため、画像ヌケが生じやすくなる。また、従って、本発明の如き赤外線記録方式を用いた画像形成材料では、可視光書込み方式に比較してキズによって画質が著しく低下するなど、キズによる影響を受けやすい。

30

【0005】

さらに、本発明者らの検討により、擦れた部分が現像後、非画像部に残膜するという問題が生じることが明らかになった。これは、画像記録層表面と支持体裏面とが擦れる際の摩擦により摩擦熱が発生し、この摩擦熱により画像記録層中のラジカル重合性化合物が重合を起こし、結果として、非画像部領域において、硬化した記録層が現像しても除去できずに残膜として残るためと推測される。

40

このような現象は、赤外線吸収剤などの光吸収剤を含有するネガ型画像記録材料に著しい。これは、画像記録層が赤外線を熱に変換し、画像形成反応を起こす機構を有するため、他の画像形成機構を有するものよりも、摩擦により発生する熱にも敏感に反応し残膜しやすいためと考えられる。

【0006】

このような傷つき、残膜の発生を防止するため、平版印刷版原版を積層する際に保護紙（合紙）を挟み込むなどの対策をとることも考えられるが、平版印刷版原版を連続的に製版するような場合には、保護紙を取り除く作業が必要となり、作業効率が悪くなる。

特に、前述したCTP出力システムにおいては、装置価格の低減、および単位時間当たり

50

の露光版数の増大が強く要望されており、このため、出力システム中の版材供給装置の保護紙を取り除く機構を不要化することが装置の簡素化に有用であり、保護紙の無い形態で材料供給し、出力装置内で搬送することが望まれる。

このため、保護紙の挟み込みを行わない状態で、積層、搬送した場合においても、傷つきや残膜の発生のないネガ型画像記録材料が切望されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、C T P出力システムで記録すること、なかでも、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、保護紙などを挟むことなく、重ねて保存したり、画像形成装置に供給する場合にも、画像記録層の非画像部における所望されない残膜の発生を抑制することができ、優れた画質の画像を形成しうるネガ型画像記録材料を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明者は、ネガ型平版印刷版原版同士を積層した場合の物性に着目し、鋭意検討の結果、ネガ型画像記録材料の該画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数を所定の範囲に制御することによって上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明のネガ型画像記録材料は、支持体上に、(A)ラジカル発生剤、(B)ラジカル重合性化合物、(C)赤外線吸収剤、および(D)下記一般式(1)で表され、ラジカル重合可能な官能基を有する化合物、を含有する画像記録層を有し、該画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数が、0 . 5 0 より小さいことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】



(式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい総炭素数 8 ~ 3 2 の炭化水素基を示す。X は、 $CO - Y - R^2$ 、 $Y - CO - R^2$ 、 $NH - CO - Y - R^2$ 、 $O - CO - NH - R^2$ 、 $NH - CO - NH - R^2$ 、 $SO_2 - Y - R^2$ 、 $Y - SO_2 - R^2$ 、 $O - SO_2 - R^2$ 、 $CO - O - CO - R^2$ 、または、 $Y - R^3$ を示す。ここで、Y は、O、S、 NR^4 、または単結合を示す。ただし、X が $Y - R^3$ の時は、Y は単結合ではない。また、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ水素原子、または置換基を有していてもよい総炭素数 2 0 以下の炭化水素基を示す。)

【 0 0 1 0 】

本発明のネガ型平版印刷版原版では、画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数を、0 . 5 0 未満に制御しているため、表面エネルギーが低く、密着した平版印刷版原版を搬送する際に生じる摩擦熱の発生を抑制することができ、擦れに起因する発熱により、画像記録層が硬化して残膜が発生するのを効果的に防止することができる。

また、このような静止摩擦係数を低く制御するひとつの態様として、前記一般式(1)で表される化合物を画像記録層中に含有させる手段を提案しているが、このような化合物を画像記録層塗布液中に配合すると、塗布液の塗布、乾燥工程において、この化合物が画像記録層表面に偏在化し、静止摩擦係数を低下させる機能を発現するため、残膜の発生防止に有用であると考えられる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のネガ型画像記録材料は、支持体上に、画像記録層を設けてなる構成を有し、該画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数が、0 . 5 0 より小さいことを特徴とする。

静止摩擦係数の測定方法は、常法によるが、本発明においては、静止摩擦係数は、温度 2 5 、湿度 5 0 % の環境下で、H E I D O N 静止摩擦角測定器(新東化学(株) 製) を用いて、測定した値を採用している。

画像記録層表面と該支持体裏面との静止摩擦係数を 0 . 5 0 未満に制御する手段には特に

制限はなく、例えば、画像記録層表面に記録感度に影響を与えない低表面エネルギーのオーバーコート層を形成する方法、画像記録層の構成成分に、表面に局在化して表面の摩擦係数を低減させる化合物を含有させる方法、支持体裏面に低表面エネルギーのバックコート層を形成する方法などを採用することができる。

【 0 0 1 2 】

上記の各手段のなかでも、画像形成能に提供を与えず、また、平版印刷版原版の製造工程を簡易に行えるという観点からは、画像記録層に表面の静止摩擦係数を低く制御する化合物を含有させる方法が好ましい。

以下に、そのひとつの態様を具体例を挙げて説明する。

本態様においては、画像記録層として、(A) ラジカル発生剤、(B) ラジカル重合性化合物、(C) 赤外線吸収剤、および(D) 下記一般式(1) で表され、ラジカル重合可能な官能基を有する化合物を含有するものを用いる。

10

【 0 0 1 3 】

$R^1 - X$ 一般式(1)

(式中、 R^1 は、置換基を有していても良い総炭素数8 ~ 32の炭化水素基を示す。 X は、 $CO - Y - R^2$ 、 $Y - CO - R^2$ 、 $NH - CO - Y - R^2$ 、 $O - CO - NH - R^2$ 、 $NH - CO - NH - R^2$ 、 $SO_2 - Y - R^2$ 、 $Y - SO_2 - R^2$ 、 $O - SO_2 - R^2$ 、 $CO - O - CO - R^2$ 、または、 $Y - R^3$ を示す。ここで、 Y は、 O 、 S 、 NR^4 、または単結合を示す。ただし、 X が $Y - R^3$ の時は、 Y は単結合ではない。また、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ水素原子、または置換基を有していても良い総炭素数20以下の炭化水素基を示す。)

20

【 0 0 1 4 】

[(D) 一般式(1) で表される化合物]

前記一般式(1) 中、 R^1 は、総炭素数8 ~ 32の炭化水素基を示すが、具体的には、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基等の置換基を有するものが好ましく挙げられる。また、炭化水素基中に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合を有していても良い。

ただし、これらの置換基および結合を含めて、 R^1 中の総炭素数は8 ~ 32であることを要する。総炭素数が8未満であると非画像部の残膜抑制効果が低下し、総炭素数が32を超えると、画像記録層の現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

好ましい R^1 の具体例としては、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基、14 - メチルペンタデシル基、16 - メチルヘプタデシル基等の分岐アルキル基、9 - オクタデセニル基等の二重結合を含むアルキル基、ノニルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

30

【 0 0 1 5 】

また、 X は、 $CO - Y - R^2$ 、 $Y - CO - R^2$ 、 $NH - CO - Y - R^2$ 、 $O - CO - NH - R^2$ 、 $NH - CO - NH - R^2$ 、 $SO_2 - Y - R^2$ 、 $Y - SO_2 - R^2$ 、 $O - SO_2 - R^2$ 、 $CO - O - CO - R^2$ 、または、 $Y - R^3$ を示す。ここで、 Y は、 O 、 S 、 NR^4 、または単結合を示す。ただし、 X が $Y - R^3$ の時は、 Y は単結合ではない。

なお、 R^2 、 R^3 、及び、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を有していても良い総炭素数20以下の炭化水素基を示すが、導入可能な好ましい置換基としては、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。

40

また、前記炭化水素基中には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合を有していても良い。

ここで、 R^2 、 R^3 、及び、 R^4 の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n - ブチル基、 i - ブチル基、 sec - ブチル基、 t - ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ドデシル基等の炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

一般式(1) で表される化合物の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

カルボン酸(一般式(1) において X が $COOH$) としては、エナント酸、カプリル酸、

50

ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸等が挙げられる。

また、前記例示したカルボン酸のエステル類（XがCOOR）例えば、カルボン酸メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ドデシルエステル、フェニルエステル、ナフチルエステル、アリルエステル、及び（メタ）アクリル酸または4-スチレンカルボン酸のドデシルエステル、ヘキサデシルエステル、ノニルフェニルエステル等も好ましく挙げられる。

10

【0017】

チオカルボン酸エステル（XがCOSR）、例えば、前記例示したカルボン酸のメチルチオエステル、エチルチオエステル、プロピルチオエステル、ブチルチオエステル、ベンジルチオエステル等が挙げられる。

カルボン酸アミド（XがCONH₂或いはCONHR）、例えば、前記例示したカルボン酸のアミド、メチルアミド、エチルアミド、アリルアミド、および（メタ）アクリル酸または4-スチレンカルボン酸のドデシルアミド、ヘキサデシルアミド、ヘキサデシルアニリド等が挙げられる。

ウレタン、ウレア誘導体（XがO-CO-NH-R或いはNH-CO-NH-R）、例えば、オクタデシルアミンと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートとヘキシルアミンとの反応生成物等が挙げられる。

20

【0018】

アルコール（XがOH）としては、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、1-ドコサノール、1-ヘキセニルフェノール、（2-メチル-1-ヘプテニル）フェノール、（2-エチルヘキシル）オキシフェノール、ドデシルオキシフェノール、ドデカノイルオキシフェノール、オレオイルアミノフェノール、ドデカノイルアミノフェノール、2-ヘキシルシクロヘキサノール、N-オクチル-2-ヒドロキシニコチン酸アミド、1-S-オクチル-β-D-チオグルコピラノシド、ソルビタンモノラウレート、N-ドデカノイル-3-ピロリジノール等が挙げられる。

30

スルホン酸誘導体（XがSO₂-O-R或いはSO₂-NH-R）としては、ドデシルベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ノナンスルホン酸アニリド等が挙げられる。

その他、さらに、γ-ドデカノラクトン、1-ドデシル-2-ピロリジノン等のラクトン及びラクタム（XがCO-O-R或いはCO-NH-R）、2-ドデセン-1-イルコハク酸無水物等の環状酸無水物（XがCO-O-CO-R）、1-ドコサナール等のアルデヒド（XがCO-H）が挙げられる。

これらの化合物のなかでも、室温で固体である化合物が、すべり摩擦係数低下の点で好ましい。

また、アリル基、（メタ）アクリロイル基及びスチリル基のようなラジカル重合可能な官能基を有することが、画像記録層の膜性向上の観点から、さらに好ましい。

40

【0019】

これらの一般式（1）で表される化合物の添加量としては、画像記録層固形分中、0.001～10重量%が好適であり、より好ましくは0.01～5重量%の範囲である。含有量が0.001重量%より少ないと非画像部の残膜を抑制できない。また、10重量%より多いと画像記録層の現像液に対する溶解性が低下する可能性があり、いずれも好ましくない。

【0020】

本発明のネガ型画像記録層としては、（A）ラジカル発生剤（ラジカル重合開始剤）と、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する（B）ラジカル重合性化合物と、（C）赤外線吸収剤と、（D）前記一般式（1）で表され、ラジカル重合可能な官能基を

50

有する化合物と、好ましくは (E) バインダーポリマーと、を含有する。この画像記録層では、加熱或いは露光領域で、熱により、(A) オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルを発生する。(B) 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し、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、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生起し、硬化して画像部が形成される。

以下、他の画像記録層の構成成分について説明する。

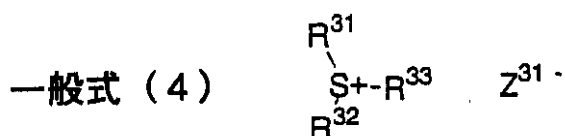
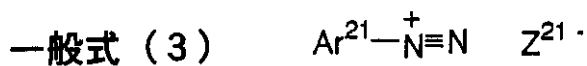
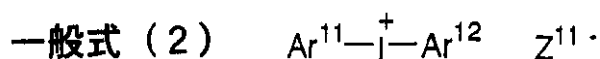
【0021】

[(A) ラジカル発生剤]

本発明において好適に用いられるラジカル発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。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、後述するラジカル重合性化合物と併用する際には、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 (2) ~ (4) で表されるオニウム塩である。

【0022】

【化 1】



【0023】

式 (2) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} 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 個以下のアリール基を示す。このアリー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、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 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} 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、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0024】

式 (3) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、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 個以下のアリールオキシ基、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 個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【 0 0 2 5 】

式(4)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} 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、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個以下のアリアルコキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{1-} と同義の対イオンを表す。

【 0 0 2 6 】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0030]～[0033]に記載されたものを挙げる
ことができる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明において用いられるオニウム塩は、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、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【 0 0 2 8 】

これらのオニウム塩は、画像記録層塗布液の全固形分に対し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%の割合で画像記録層塗布液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%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩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。

20

【 0 0 2 9 】

〔 (B) ラジカル重合性化合物 〕

本発明に係る画像記録層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。この様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などの化学的形態をもつ。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、イソシアナ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。

30

40

【 0 0 3 0 】

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であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特願平11-310623号明細書の段落番号[0037]～[0042]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。

【 0 0 3 1 】

50

その他のエステル例として、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。

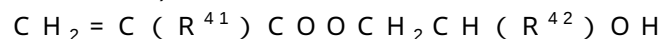
【0032】

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 (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。

10

【0033】

一般式 (5)



(ただし、 R^{41} および R^{42} は、 H または CH_3 を示す。)

【0034】

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。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、画像記録層中の他の成分（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、ラジカル重合化合物の選択・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 種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることもある。また、支持体、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。画像記録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、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。

20

30

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、組成物全成分に対して 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。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0035】

40

〔(C) 光吸収剤〕

本発明は、紫外光線、可視光線、又は赤外光線に感応して画像形成を行うことから、画像記録層中に光吸収剤を含有する。本発明において用いられる光吸収剤は紫外線、可視光、又は赤外線を吸収する化合物であり、ラジカル発生剤と組合せることによりラジカルを発生する。

このような組合せとしては、例えば、紫外域に感度を示す開始剤としてはアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサノン系などが挙げられる。

【0036】

また、可視光域に感度を示す開始剤としては、有機過酸化物とクロロフィルとの組合せ、有機過酸化物とエオシン G との組合せ、有機過酸化物とリボフラビンとの組合せ、有機過

50

酸化物とメチレンブルーとの組合せ、有機過酸化物と(チオ)ピリリウム塩との組合せ、有機過酸化物とメロシアニンとの組合せ、有機過酸化物とキノリンとの組合せ、有機過酸化物とスチリルキノンとの組合せ、有機過酸化物と(チオ)キサントゲン系色素との組合せ、有機過酸化物とリボフラビントトラブチレートとの組合せ、有機過酸化物と(ケト)クマリン系色素との組合せ、有機過酸化物とN - フェニルグリシンとチオキサントゲン系色素との組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とメロシアニン色素との組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とローダニン誘導体ポリマーとの組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とケトクマリン系色素との組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とテトラフェニルボルフィリン系色素との組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とテトラベンゾボルフィリンとの組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とスピロピランとの組合せ、

10

【 0 0 3 7 】

ジフェニルヨードニウム塩とN - フェニルグリシンとチオキサントゲン系色素との組合せ、ジフェニルヨードニウム塩とN - フェニルグリシンとメロシアニン系色素との組合せ、シアニン系色素、シアニン系色素のアルキルほう酸塩、ローダミン系色素のアルキルほう酸塩、メチレンブルー系色素のアルキルほう酸塩、鉄アレーン錯体、鉄アレーン錯体とケトクマリン系色素との組合せ、鉄アレーン錯体とチオキサントゲン系色素との組合せ、フッ素置換チタノセン、ビスイミダゾールとアリーリリデンアリールケトンとの組合せ、ビスイミダゾールとケトクマリン系色素との組合せ、N - フェニルグリシンとケトクマリン系色素との組合せ、N - フェニルグリシンと(チオ)キサントゲン系色素との組合せ、トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体、トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体とメロシアニン系色素との組合せ、トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体とケトクマリン系色素との組合せ、トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体とチオピリリウム塩との組合せ、トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体とチオキサントゲン系色素との組合せ、アミノ安息香酸エステルとリボフラビントトラブチレートとの組合せ、2 - メルカプトベンゾイミダゾールとチオピリリウム塩との組合せ等が挙げられる。

20

さらに、近赤外光に感度を有する開始剤は例えば、近赤外域吸収性カチオン染料の塩、近赤外域吸収性カチオン性染料とアンモニウム塩の組み合わせ、近赤外域吸収性カチオン染料とトリアジン化合物とアンモニウム塩の組み合わせ等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

30

本発明に係る画像記録材料の画像記録層を、赤外線を発するレーザで記録する場合には、露光に使用された赤外光を熱に変換する機能を有する光吸収剤を添加することが感度向上の観点から好ましい。このような光吸収剤としては、特に波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料が好ましい。以下に、赤外域に吸収を有する光吸収剤(赤外線吸収剤)について詳述する。

【 0 0 3 9 】

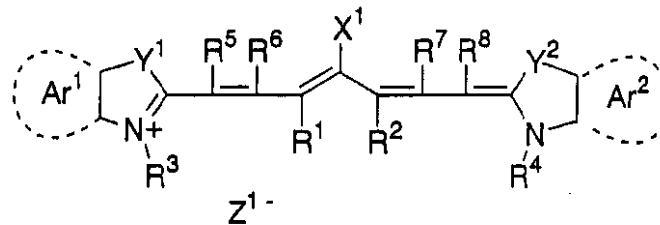
染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、例えば、特開平10 - 39509号公報の段落番号[0050] ~ [0051]に記載のものを挙げることができる。

40

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(6)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【 0 0 4 0 】**【 化 2 】**

一般式 (6)



【0041】

一般式(6)中、X¹は、ハロゲン原子、X²-L¹またはNL²L³を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、L²及びL³はそれぞれ独立に炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。R¹およびR²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、R¹およびR²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、R¹とR²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。

Ar¹、Ar²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。Y¹、Y²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。R³、R⁴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。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸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、Z¹⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹~R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹⁻は必要ない。好ましいZ¹⁻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。

【0042】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(6)で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]~[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0043】

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。

【0044】

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。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0045】

画像記録層中における、上述の染料又は顔料の含有量としては、画像記録層の全固形分量に対し、0.01~50重量%が好ましく、0.1~10重量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5~10重量%が最も好ましく、顔料の場合には、1.0~10重量%が最も好ましい。

前記含有量が、0.01重量%未満であると、感度が低くなることがあり、50重量%を

超えると、平版印刷用原版とした場合の非画像部に汚れが発生することがある。

【 0 0 4 6 】

[(E) バインダーポリマー]

本発明においては、画像記録層にさらにバインダーポリマーを添加することが膜性向上の観点から好ましい。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、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特開昭 5 4 - 9 2 7 2 3 号、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

10

【 0 0 4 7 】

特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシ基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

20

【 0 0 4 8 】

また、特公平 7 - 1 2 0 0 4 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 1 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 2 号、特公平 8 - 1 2 4 2 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 7 号、特開平 1 - 2 7 1 7 4 1 号、特願平 1 0 - 1 1 6 2 3 2 号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【 0 0 4 9 】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや 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のポリエーテル等も有用である。

30

【 0 0 5 0 】

本発明で使用される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。

【 0 0 5 1 】

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。

40

【 0 0 5 2 】

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、画像記録層塗布液の全固形分に対し 2 0 ~ 9 5 重量 %、好ましくは 3 0 ~ 9 0 重量 % の割合で画像記録層中に添加される。添加量が 2 0 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 9 5 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。

【 0 0 5 3 】

[その他の成分]

50

本発明では、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。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。

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、画像記録層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0054】

また、本発明においては、画像記録層は光重合層である場合、塗布液の調製中あるいは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画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

【0055】

また、本発明における画像記録層塗布液中には、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。

【0056】

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、ソルビタンモノアルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0057】

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。

【0058】

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層塗布液中に占める割合は、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。

【0059】

さらに、本発明に係る画像記録層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、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。

【0060】

本発明の画像記録材料を製造するには、通常、画像記録層塗布液に必要な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。

【0061】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5 ~ 5.0 g / m²が好ましい。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。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、画像記録の機能を果たす画像記録層の皮膜特性は低下する。

10

【0062】

〔支持体〕

本発明の画像記録材料において前記画像記録層及びバックコート層を塗布可能な支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、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。

20

【0063】

本発明の画像記録材料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。

【0064】

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、画像記録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。

30

【0065】

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。

【0066】

次いで支持体と画像記録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。

40

【0067】

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

50

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。

【0068】

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。

【0069】

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1.0 g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0 g/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。

【0070】

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、画像記録層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0071】

なお支持体と画像記録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、上層の画像記録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1～100 mg/m²の塗布割合がよく、5～40 mg/m²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、30～100%、好ましくは60～100%である。

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、先に述べたバックコート層が設けられる。

【0072】

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0.10～1.2 μmである。0.10 μmより低いと画像記録層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。1.2 μm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。

【0073】

以上のようにして、本発明の画像記録材料を作成することができる。この画像記録材料は、赤外線レーザーで記録できる。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ー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。レーザーの出力は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ー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 μ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10～300 mJ/cm²であることが好ましい。

【0074】

赤外線レーザーにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同力

10

20

30

40

50

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等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、トリエチルアミン、*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、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

10

これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0075】

さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、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ことなく、多量の平版印刷版原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。

【0076】

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等を添加できる。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挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

20

【0077】

さらに、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、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0078】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理されたのち、本発明の特有の工程である後加熱工程に付される。

30

【0079】

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、印刷用版材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、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、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等によって印刷用版材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、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

40

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。

【0080】

以上のようにして画像形成された画像記録材料は平版印刷版として、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。

本発明の方法により、所定の工程を経て画像形成された平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0081】

【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

50

ない。

<実施例 1>

[支持体の作製]

厚さ 0.30 mm のアルミニウム板（材質 1050）を、トリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 400 メッシュのパミストン - 水懸濁液を用い、その表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。

このアルミニウム板を 25 % 水酸化ナトリウム水溶液（45）中に 9 秒間浸漬し、エッチングを行い水洗した後、さらに 2 % HNO_3 水溶液中に 20 秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は、約 3 g/m^2 であった。

次いで、電解質溶液に 7 % 硫酸を用い、電流密度 15 A/dm^2 により、前記アルミニウム板上に 3 g/m^2 の直流陽極酸化被膜を設け、さらに水洗、乾燥した後、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80 雰囲気下で 30 秒間乾燥した。乾燥塗布量は、 10 mg/m^2 であった。

10

【0082】

[下塗り層用塗布液]

下記組成の化合物を混合し、下塗り層用塗布液を調製した。

- ・ 2 - アミノエチルホスホン酸 0.2 g
- ・ エチルアクリレートと 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 0.3 g
- ・ メタノール 40 g
- ・ イオン交換水 60 g

20

【0083】

[画像記録層の形成]

下記記録層塗布液を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 120 で 45 秒間乾燥して画像記録層（記録層）を形成し、実施例 1 の平版印刷版原版 [P - 1] を得た。乾燥後の塗布量は 1.4 g/m^2 であった。

なお、記録層用塗布液の調製に用いた赤外線吸収剤などの構造は以下に示す通りである。

【0084】

(記録層用塗布液 [P - 1])

- ・ ベヘン酸〔(D)成分〕 0.02 g
- ・ N - アリルステアリン酸アミド〔(D)成分〕 0.01 g
- ・ 赤外線吸収剤 (IR - 1)〔(C)成分〕 0.08 g
- ・ オニウム塩 (KO - 1)〔(A)成分〕 0.05 g
- ・ オニウム塩 (KO - 2)〔(A)成分〕 0.15 g
- ・ ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート〔(B)成分〕 0.80 g
- ・ アリルメタクリレートとメタクリル酸の
モル比 80 : 20 の共重合体〔(E)成分〕

30

(重量平均分子量 14 万)

1.20 g

- ・ ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04 g
- ・ p - メトキシフェノール 0.001 g
- ・ フッ素系界面活性剤 0.03 g

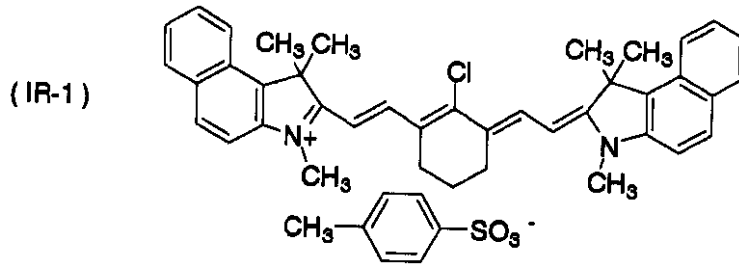
40

(メガファック KF 309、大日本インキ化学工業(株)製)

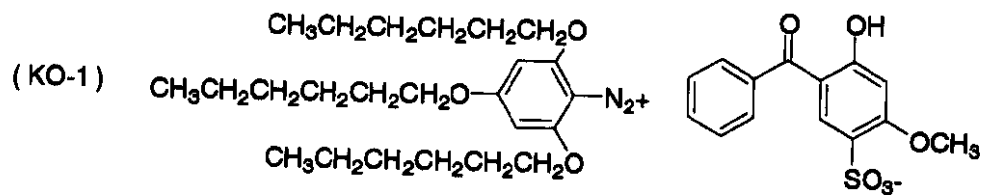
- ・ メチルエチルケトン 10 g
- ・ γ - ブチロラクトン 5 g
- ・ メタノール 7 g
- ・ 1 - メトキシ - 3 - プロパノール 5 g

【0085】

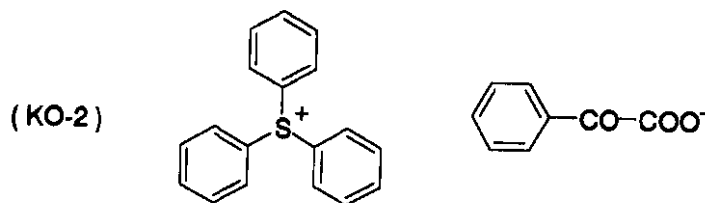
【化 3】



10



20



30

【 0 0 8 6 】

[静止摩擦係数の測定]

記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、温度 25 、湿度 50 % の環境下で、HEIDON 静止摩擦角測定器（新東化学（株）製）を用い、測定した。静止摩擦係数は、0.37 であった。

【 0 0 8 7 】

[平版印刷版原版の評価]

版材供給装置（SA-L8000）、露光装置（Luxel T-9000CTP）、コンベア（T-9000 Conveyor）、自動現像機（LP-1310H）、ストッカー（ST-1160）より成る富士写真フィルム（株）CTP出力システムを用いた。自動現像機の現像処理槽に、下記組成の現像液を仕込み、30 に保温した。自動現像機の第二浴目には、水道水を仕込み、第三浴目には、FP-2W（富士写真フィルム（株）製）：水 = 1 : 1 希釈したフィニッシングガム液を仕込んだ。

【 0 0 8 8 】

[現像液]

- ・ 亜硫酸ナトリウム 0.1 重量 %
- ・ 水酸化カリウム 0.06 重量 %

50

- ・炭酸カリウム・・・・・・・・・・・・・0.2重量%
- ・エチレングリコールモノナフチルエーテル・・4.8重量%
- ・EDTAの4Na塩・・・・・・・・・・・・・0.13重量%
- ・シリコン系界面活性剤・・・・・・・・・・0.01重量%
- ・水・・・・・・・・・・・・・94.7重量%

【0089】

次に、平版印刷版原版[P-1]の30枚を、版材供給装置に装填し、全自動で連続して、露光、現像処理し、ストッカーへ排出した。装置の運転中、平版印刷版原版同士の密着による搬送不良などの事故はなく、また、排出された印刷版30枚における画像を目視で評価したところ、30枚すべてにおいて、非画像部に残膜の発生はなく、優れた画質の画像が形成された。

10

【0090】

<比較例1>

実施例1において、記録層用塗布液[P-1]中のベヘン酸およびN-アリルステアリン酸アミド〔(D)成分〕を除いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷版原版[Q-1]を作成した。

【0091】

得られた平版印刷版原版[Q-1]について、記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、実施例1と同様にして測定したところ、静止摩擦係数は、0.51であった。

また、平版印刷版原版[Q-1]を実施例1と同様にして、画像形成し、評価した。排出された印刷版30枚における画像を目視にて評価したところ、最初に搬出された1枚を除き、残り29枚すべてについて、非画像部に筋状の残膜が認められた。

20

【0092】

<実施例2>

[支持体の作製]

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ベラーにかけた。

30

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5030秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で5030秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0093】

次いで支持体と画像記録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5030秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で5030秒間中和、スマット除去処理を行った。

40

【0094】

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

50

質中に通搬しながら、間接給電セルにより $14 \text{ A} / \text{dm}^2$ の直流で電解処理を行うことで $2.5 \text{ g} / \text{m}^2$ の陽極酸化皮膜を作成した。

【0095】

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 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 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 $0.25 \mu\text{m}$ であった。

【0096】

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体の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 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。

【0097】

[下塗り層用塗布液]

下記組成の化合物を混合し、下塗り層用塗布液を調製した。

・メチルアクリレートとスチレンスルホン酸ナトリウム塩の
モル比75:15の共重合体 $\dots 0.2 \text{ g}$

・4-ジアゾ-3メトキシジフェニルアミンとフェノキシ酢酸

とパラホルムアルデヒドの縮合物の

ジブチルナフタレンスルホン酸塩 $\dots 0.3 \text{ g}$

・メタクリロイルオキシエチルホスホン酸 $\dots 0.05 \text{ g}$

・メタノール $\dots 40 \text{ g}$

・イオン交換水 $\dots 60 \text{ g}$

【0098】

[記録層の形成]

下記記録層塗布液を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120 で45秒間乾燥して記録層を形成し、実施例2の平版印刷版原版[P-2]を得た。乾燥後の塗布量は $2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

なお、記録層用塗布液の調製に用いた赤外線吸収剤などの構造は以下に示す通りである。また、ポリマー(RP-1)は、メチルアクリレートとメタクリル酸の共重合体を合成した後、メタクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチルと反応させることにより合成した。組成モル比は、約40:40:20であり、重量平均分子量は10万であった。

【0099】

(記録層用塗布液[P-2])

・1-ドコサノール[(D)成分] 0.02 g

・アクリル酸ドコサニル[(D)成分] 0.01 g

・赤外線吸収剤(IR-2)[(C)成分] 0.06 g

・オニウム塩(KO-3)[(A)成分] 0.25 g

・トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート[(B)成分] 0.40 g

・ポリマー(RB-1)[(E)成分] 1.60 g

・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04 g

・重合禁止剤 0.005 g

(イルガノックス1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

・ケイ素系界面活性剤 0.03 g

(TEGO GLIDE 100、テゴケミーサービス社製)

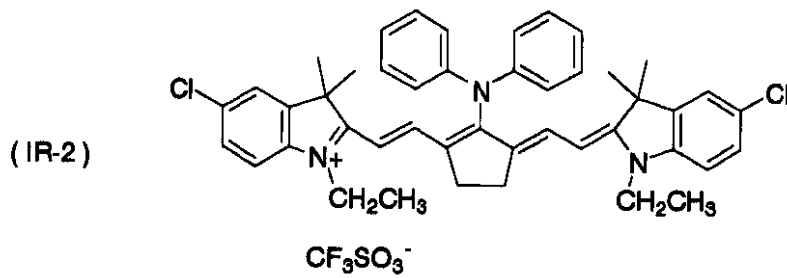
・メチルエチルケトン 10 g

・メタノール 7 g

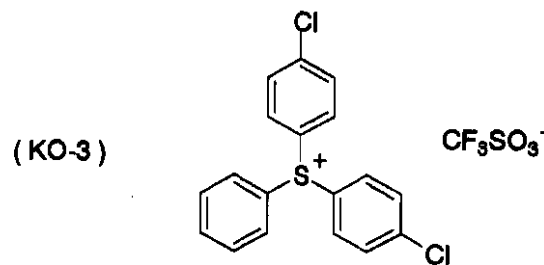
・1-メトキシ-2-プロパノール 5 g

【0100】

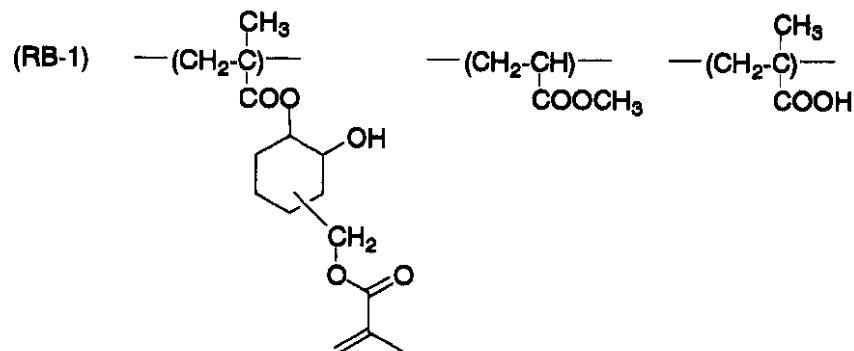
【化4】



10



20



30

【 0 1 0 1 】

得られた平版印刷版原版 [P - 2] について、記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、実施例 1 と同様にして測定したところ、静止摩擦係数は、0 . 3 9 であった。

また、平版印刷版原版 [P - 2] を実施例 1 と同様にして、画像形成し、評価した。排出された印刷版 3 0 枚における画像を目視で評価したところ、3 0 枚すべてにおいて、非画像部に残膜の発生はなく、優れた画質の画像が形成された。

40

【 0 1 0 2 】

< 比較例 2 >

実施例 2 において、記録層用塗布液 [P - 2] 中の 1 - ドコサノールおよびアクリル酸ドコサニル [(D) 成分] を除いた以外は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版原版 [Q - 2] を作成した。

【 0 1 0 3 】

得られた平版印刷版原版 [Q - 2] について、記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、実施例 1 と同様にして測定したところ、静止摩擦係数は、0 . 6 0 であった。

また、平版印刷版原版 [Q - 2] を実施例 1 と同様にして、画像形成し、評価した。排出された印刷版 3 0 枚における画像を目視にて評価したところ、最初に搬出された 1 枚を除

50

き、残り 29 枚すべてについて、非画像部に筋状の残膜が認められた。

【0104】

<実施例 3>

[支持体の作製]

実施例 1 で作成した支持体に、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80 雰囲気下で 30 秒間乾燥した。乾燥塗布量は、 15 mg/m^2 であった。

【0105】

[下塗り層用塗布液]

下記組成の化合物を混合し、下塗り層用塗布液を調製した。

・ β - アラニン	・・・	0.3 g	10
・ γ - メタクリロイルオキシトリメトキシシラン	・・・	0.3 g	
・ フェニルホスホン酸	・・・	0.1 g	
・ メタノール	・・・	80 g	
・ イオン交換水	・・・	20 g	

【0106】

[記録層の形成]

下記記録層塗布液を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 120 で 45 秒間乾燥して記録層を形成し、実施例 3 の平版印刷版原版 [P-3] を得た。乾燥後の塗布量は 1.5 g/m^2 であった。

なお、記録層用塗布液の調製に用いた赤外線吸収剤などの構造は以下に示す通りである。
また、ポリマー (RP-2) は、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートと 2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸の共重合体を合成した後、p - ビニルベンジルクロリドと塩基存在下反応させることにより合成した。組成モル比は、約 20 : 30 : 30 : 20 であり、重量平均分子量は 15 万であった。

【0107】

(記録層用塗布液 [P-3])

・ オクタデシルアミンと 2 - ヒドロキシエチル

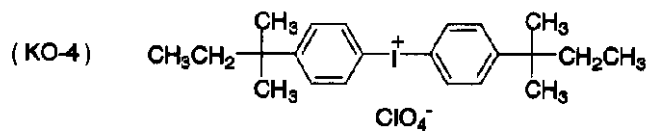
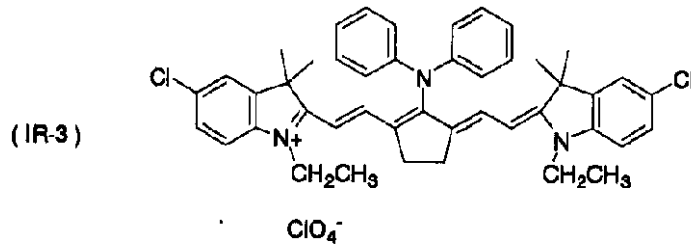
アクリレートとの反応生成物 [(D) 成分]	0.02 g	
・ ドデシルベンゼンスルホン酸フェニルエステル [(D) 成分]	0.01 g	
・ 赤外線吸収剤 (IR-3) [(C) 成分]	0.08 g	30
・ オニウム塩 (KO-4) [(A) 成分]	0.05 g	
・ 多官能モノマー (TM-1) [(B) 成分]	0.80 g	
・ ポリマー (RB-2) [(E) 成分]	1.20 g	
・ 銅フタロシアニン顔料着色剤	0.1 g	
・ p - メトキシフェノール	0.001 g	
・ フッ素系界面活性剤	0.03 g	

(メガファック F-475、大日本インキ化学工業 (株) 製)

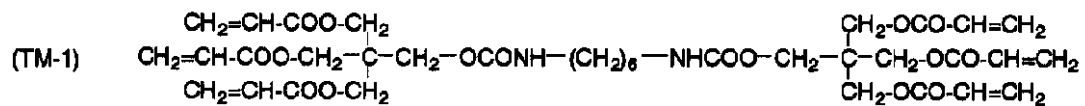
・ メチルエチルケトン	10 g	
・ γ - ブチロラクトン	5 g	
・ メタノール	7 g	40
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	5 g	

【0108】

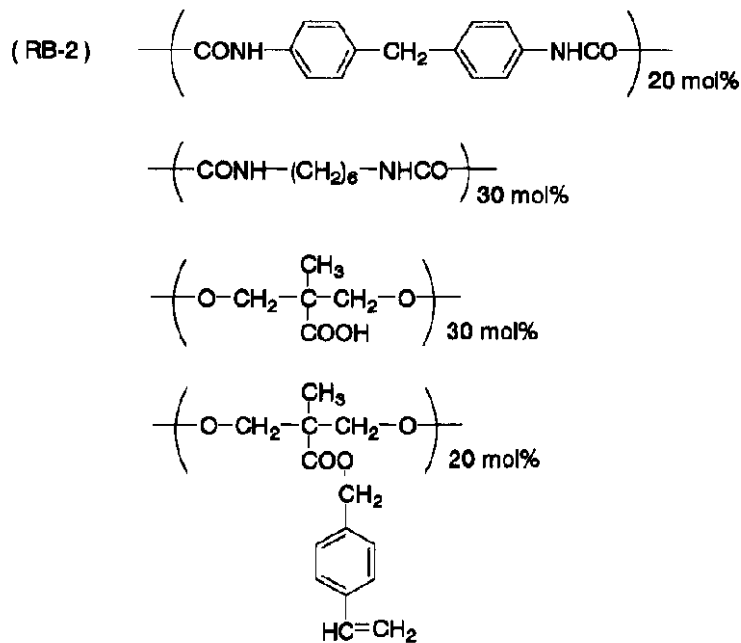
【化 5】



10



20



30

【 0 1 0 9 】

40

得られた平版印刷版原版 [P - 3] について、記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、実施例 1 と同様に測定したところ、静止摩擦係数は、0 . 4 7 であった。

また、平版印刷版原版 [P - 3] を実施例 1 と同様に、画像形成し、評価した。排出された印刷版 3 0 枚における画像を目視で評価したところ、3 0 枚すべてにおいて、非画像部に残膜の発生はなく、優れた画質の画像が形成された。

【 0 1 1 0 】

< 比較例 3 >

実施例 3 において、記録層用塗布液 [P - 3] 中のオクタデシルアミンと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物およびドデシルベンゼンスルホン酸フェニルエステル [(D) 成分] を除いた以外は、実施例 3 と同様に、平版印刷版原版 [Q - 3] を作

50

成した。

【 0 1 1 1 】

得られた平版印刷版原版 [Q - 3] について、記録層表面と支持体裏面の静止摩擦係数を、実施例 1 と同様にして測定したところ、静止摩擦係数は、0 . 5 5 であった。

また、平版印刷版原版 [Q - 3] を実施例 1 と同様にして、画像形成し、評価した。排出された印刷版 3 0 枚における画像を目視にて評価したところ、最初に搬出された 1 枚を除き、残り 2 9 枚すべてについて、非画像部に筋状の残膜が認められた。

【 0 1 1 2 】

【 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及び半導体レーザ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、保護紙などを挟むことなく、重ねて保存したり、画像形成装置に供給する場合にも、画像記録層の非画像部における所望されない残膜の発生を抑制し、優れた画質の画像形成しうるネガ型画像記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 4 1 N 1/14

(72)発明者 菊池 敬

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

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 3 5 6 6 6 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 6 8 3 4 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 6 7 2 9 2 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 4 1 5 0 3 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 6 3 0 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00-7/42