

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4610237号
(P4610237)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)**G 0 3 F** 7/00 (2006. 01)**G 0 3 F** 7/004 (2006. 01)

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/00 5 0 3

G 0 3 F 7/004 5 0 2

G 0 3 F 7/004 5 0 5

請求項の数 5 (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2004-181139 (P2004-181139)
 (22) 出願日 平成16年6月18日 (2004. 6. 18)
 (65) 公開番号 特開2006-1182 (P2006-1182A)
 (43) 公開日 平成18年1月5日 (2006. 1. 5)
 審査請求日 平成19年2月13日 (2007. 2. 13)

(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2番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 因埜 紀文
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士写真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 國田 一人
 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 東 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および (C) 加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有する画像記録層を有し、該画像記録層が250nm～420nmの範囲に感光性を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

該画像記録層が印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記 (C) 加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物が、熱により分解可能な基で保護したフェノール性水酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版を画像様に露光した後、加熱処理を施すことを特徴とする画像様露光後の画像記録層の重合反応を抑制する方法。

【請求項 5】

画像様露光の光源がレーザーであることを特徴とする請求項4記載の画像様露光後の画像記録層の重合反応を抑制する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、白灯安全性の改良された画像記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、平版印刷分野では、リスフィルムを介することなく直接平版印刷版原版に、コンピュータ等のデジタルデータに基づいてレーザー露光して製版するコンピュータ・トゥ・プレート技術が開発され、それに用いる高感度レーザー記録方式の平版印刷版が開発されてきた。

【0003】

しかしながら、従来の高感度レーザー記録方式平版印刷版は、市場で最も一般的に用いられているAr(488、514、5nm)やFD-YAG(532nm)レーザーインナードラム型プレートセッターで露光するとカブリを生じやすいという問題があった。すなわち、例えば感材としてネガ型の版を使用した場合、版の片側に全面ベタのような画像を露光すると、その反対側が非画像部の場合薄く現像不良ぎみのカブリが生じ、またその反対側(光源に対して反対側を180°とすると140°~220°程度)が網の場合、網点が多くなるような不具合が生じるという問題があり、改良が望まれていた。

10

【0004】

また、ArレーザーやFD-YAGレーザー対応の従来のレーザー製版用途の高感度印刷版は、赤灯下で段ボール包装から版を取り出したり、プレートセッターのカセットに装填したり、時には手でプレートセッターに版を挿入する事があり、すべて暗い赤灯下で作業しなければならず作業性が著しく悪かった。それに比べ通常のジアゾ型印刷版は、黄灯下またはUVカット白色灯下で取り扱え作業性が良く、高感度レーザー記録平版印刷版に対しセーフライト適性の向上は作業性の観点より市場からの大きな要求であった。

20

【0005】

これに対して、特許文献1(特開2000-35673号公報)には、少なくとも順次(A)アルミニウム支持体、(B)レーザー感光性記録層からなる平版印刷版を、紫外から可視光領域(360~450nm)の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法が記載されている。また、この製版方法によれば、黄灯下での取り扱いが可能であり、インナードラム型プレートセッターによる露光においても、カブリが発生しないことが記載されている。

30

【0006】

一方、従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、画像記録層の不要部分を現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、近年、このような付加的に行われる湿式処理を不要化または簡易化することが課題の一つに挙げられている。

これに代る簡易な製版方法の一つとして、例えば、印刷インキおよび/または湿し水に溶解または分散できる画像記録層を有する平版印刷版原版を用いて、印刷機に装着された露光済みの版に印刷インキおよび/または湿し水を供給して画像記録層の未露光部を除去し平版印刷版を得る機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

【0007】

例えば、特許文献2(特開昭47-8657号公報)には、ポリビニルピロリドン、重合体ポリカルボン酸、オレフィン性不飽和モノマー、場合により光開始剤および重合禁止剤を含有した感光性組成物により露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる印刷板が得られることが記載されている。

40

【0008】

しかしながら、このような現像液による現像処理が不要な無処理刷版に紫外から可視領域の光を利用する画像記録方式を用いた場合は、画像記録層が定着せず、露光後も室内光に対して感光性を有するため、平版印刷版原版を包装から出した後、機上現像が完了するまでの間、完全に遮光状態にするか、セーフライトの環境下での取り扱いが必要であった。そうでない場合、例えば露光後、自灯下で取り扱うと、画像記録層の不要部分がかぶりを生じて残膜してしまうため、印刷汚れの原因となる。従って、従来はセーフライトを必

50

要としない印刷機作業までセーフライトの環境下にする必要があり、色調整などの印刷作業に支障があった。そのため、白灯下で作業できる無処理刷版システムが要望されている。

【特許文献1】特開2000-35673号公報

【特許文献2】特開昭47-8657号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記要望に応えるものである。すなわち、本発明の目的は、画像露光時の感度を低下させることなく、白灯安全性に優れた画像記録材料を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は以下のとおりである。

【0012】

1. 支持体上に、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有する画像記録層を有し、該画像記録層が250nm～420nmの範囲に感光性を有することを特徴とする平版印刷版原版。

2. 該画像記録層が印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

20

3. 前記(C)加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物が、熱により分解可能な基で保護したフェノール性水酸基を有する化合物であることを特徴とする前記1または2に記載の平版印刷版原版。

【0013】

4. 前記1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版を画像様に露光した後、加熱処理を施すことを特徴とする画像様露光後の画像記録層の重合反応を抑制する方法。

5. 画像様露光の光源が、レーザー光であることを特徴とする前記4記載の画像様露光後の画像記録層の重合反応を抑制する方法。

【0014】

重合反応を利用した画像記録材料が画像露光後に白灯に曝された場合、未露光部が重合反応を起こしカブリを生じる。それを抑制するために重合禁止剤を画像記録材料に添加すると、白灯カブリは抑止可能であるが、一方で、画像形成(重合反応)の感度低下も引き起こす。本発明者は、例えば平版印刷版原版などの画像記録材料に、加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有させ、画像露光後に加熱して重合禁止剤を生成させることによって非画像部の白灯カブリと画像部の感度を両立させることを見出し、上記発明に至った。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、画像露光時の感度を低下させることなく、白灯安全性に優れた画像記録材料を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、前記1～5に係る発明であるが、以下、他の事項についても含めて記載している。

本発明の画像記録材料は、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有することを特徴とする。

また、好適に使用可能な画像記録材料としては、支持体上に、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版である。これにより、画像露光後、加熱することで画像記録材料(画像記録層)に重合禁止剤を発生させ、画像露光時の感度を

50

低下させることなく、それ以後の画像記録材料（平版印刷版原版）の取り扱いにおける白灯安全性を向上できる。

さらにまた、本発明にかかる画像記録層は、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることが好ましい。このような画像記録層によって、白灯安全性に優れた機上現像可能な平版印刷版原版が得られる。

本発明の画像記録材料は、（Ａ）重合開始剤、（Ｂ）重合性化合物、および（Ｃ）加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有することを特徴とする。

また、好適に使用可能な画像記録材料としては、支持体上に、（Ａ）重合開始剤、（Ｂ）重合性化合物、および（Ｃ）加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版である。これにより、画像露光後、加熱することで画像記録材料（画像記録層）に重合禁止剤を発生させ、画像露光時の感度を低下させることなく、それ以後の画像記録材料（平版印刷版原版）の取り扱いにおける白灯安全性を向上できる。

10

さらにまた、本発明にかかる画像記録層は、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることが好ましい。このような画像記録層によって、白灯安全性に優れた機上現像可能な平版印刷版原版が得られる。

【００１７】

＜（Ｃ）加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物＞

本発明の、（Ｃ）加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物は、熱の作用により分解して、ラジカル重合禁止剤を発生する化合物（以下では、この化合物を重合禁止剤前駆体ともいう。）である。

20

ここでいうラジカル重合禁止剤とは、ラジカル重合反応を停止あるいは抑制する化合物である。好ましいラジカル重合禁止剤としては、（１）酸素、（２）フェノール類およびキノン類、（３）アミン類、（４）Ｎ－オキシド類およびニトロソ類、（５）トリアリールメタン類などが挙げられる。

【００１８】

（２）フェノール類およびキノン類としては、フェノール、ｐ－メトキシフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メトキシフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－クレゾール、ヒドロキノン、カテコール、ｔ－ブチルカテコール、ピロガロール、レゾルシノール、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）、フェニルヒドロキノン、ヒドロキノン、ｔ－ブチルヒドロキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルヒドロキノン、ベンゾキノン等が挙げられる。

30

【００１９】

（３）アミン類としては、アニリン、メトキシアニリン、アミノフェノール、２，４，６－トリ－ｔ－ブチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、２，２，６，６－テトラメチルピペリジンおよびその誘導体等が挙げられる。

【００２０】

（４）Ｎ－オキシド類およびニトロソ類としては、ジ－ｔ－ブチルニトロキシド、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシドおよびその誘導体等、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンおよびその金属塩等が挙げられる。

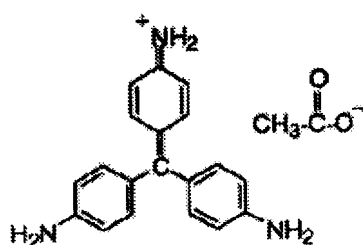
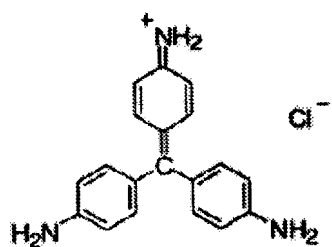
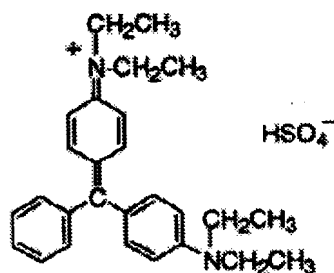
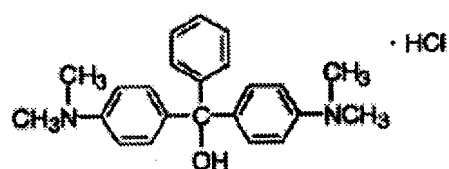
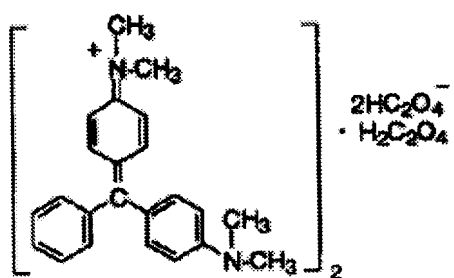
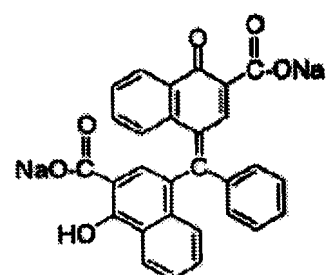
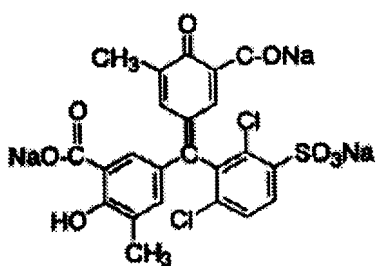
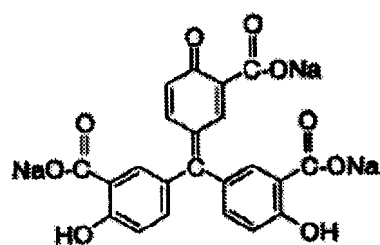
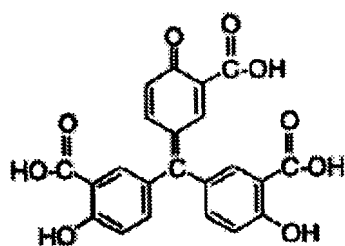
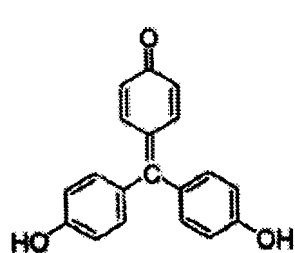
40

【００２１】

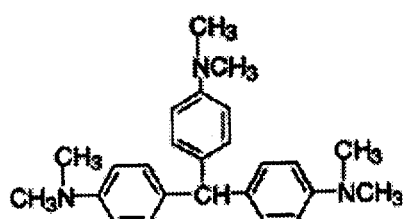
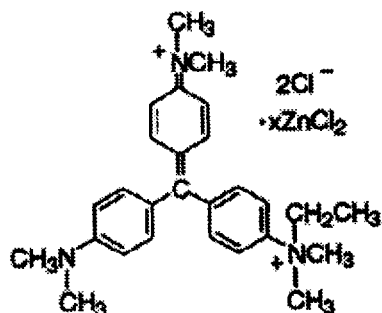
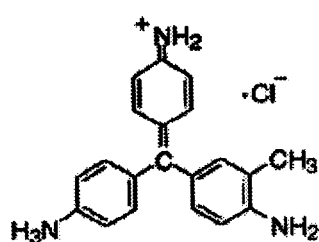
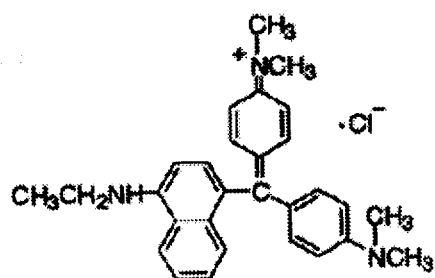
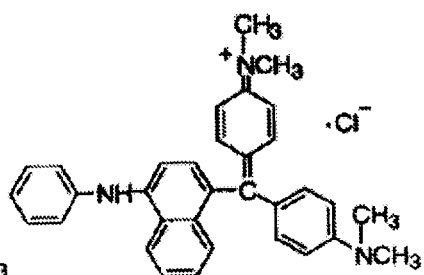
（５）トリアリールメタン類としては、特に限定されないが、具体的には以下の構造のものが挙げられる。

【００２２】

【化 1】

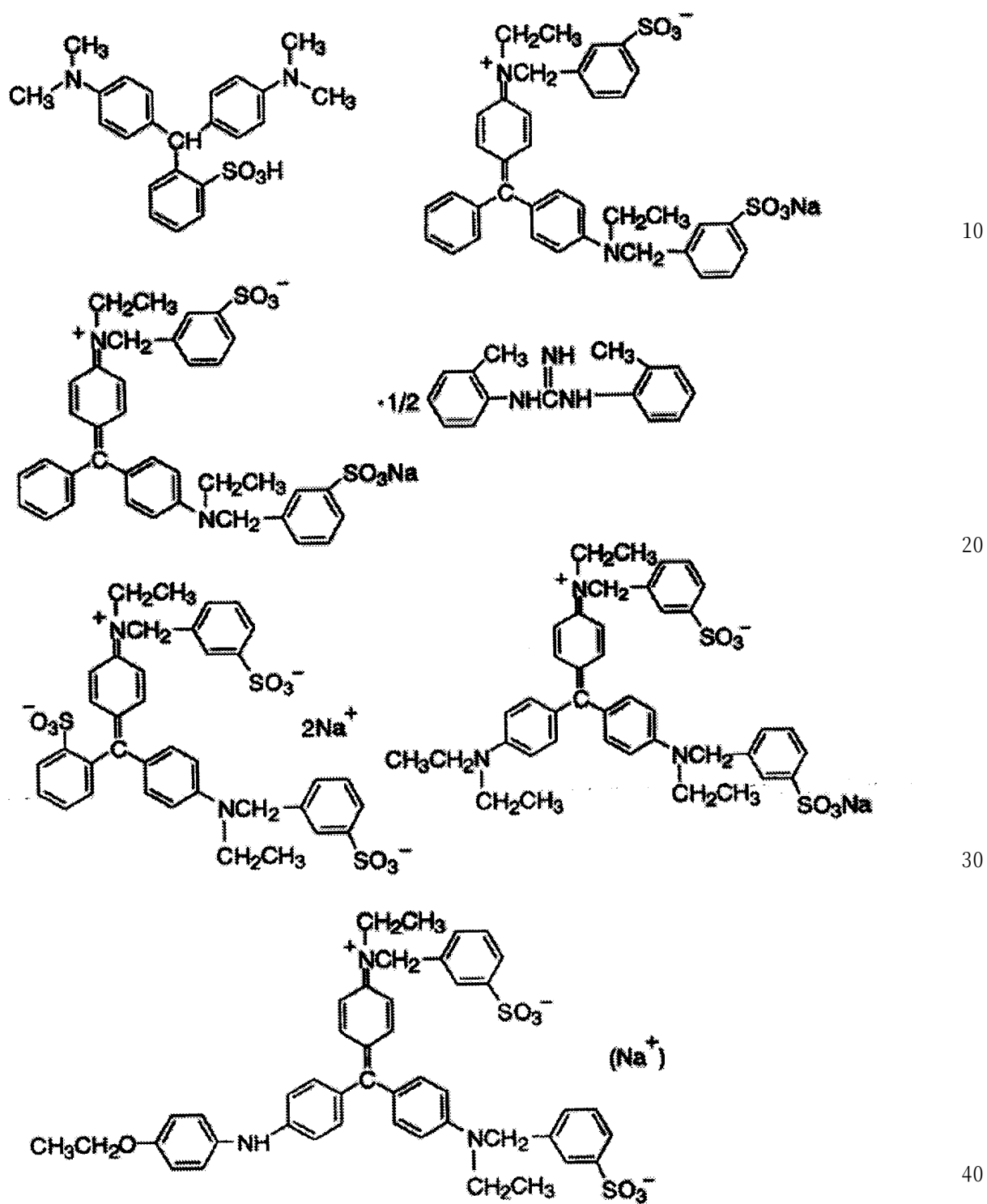


【 0 0 2 3 】

CN(C)C1=CC=C(C=C1)C(=C2C=CC(=C2)C(=C3C=CC(=[N+](C)C)C=C3)C4=CC=C(C=C4)N(C)C)C5=CC=C(C=C5)N(C)C.[Cl-]CN(C)c1ccc(cc1)C(=C2C=CC(=C2C)N(C)C)C(=C3C=CC(=C3)N(C)C)CCCN(CC)C1=CC=C(C(=C1)C(=C2C=CC(=C2)C(=CC3=CC=C(C=C3)N(CC)CC)CC)CC)CC · Cl⁻Cc1cc(N)cc(Cc2ccc(N)cc2C)c1.[Cl-]CCNc1ccc2c(c1)ccc(cc2)C(=C3C=CC(=CC3[N+](CC)CC)C=C4C=CC(=CC4N(CC)CC)C=C5C=CC(=CC5)N(CC)CC.[Cl-]

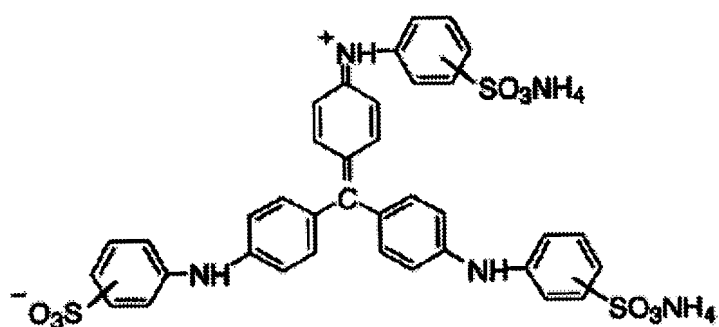
【 0 0 2 4 】

【化 3】

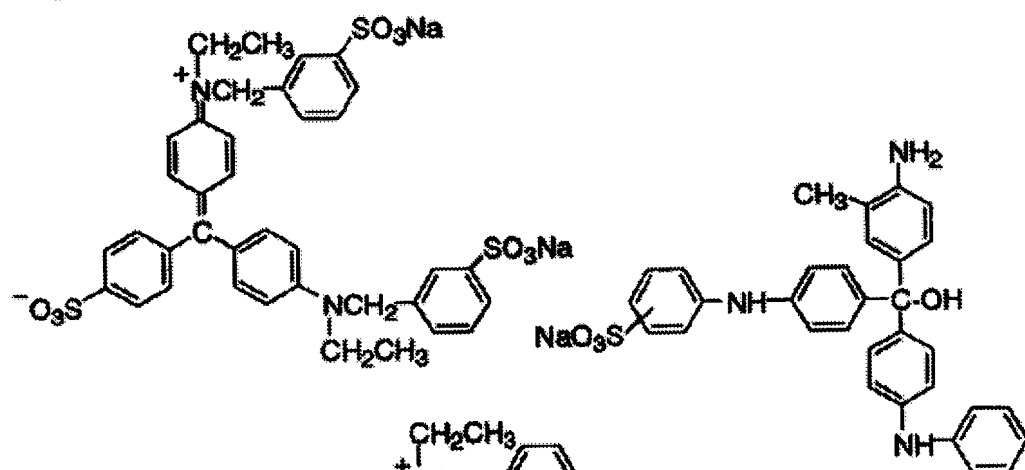


【 0 0 2 5 】

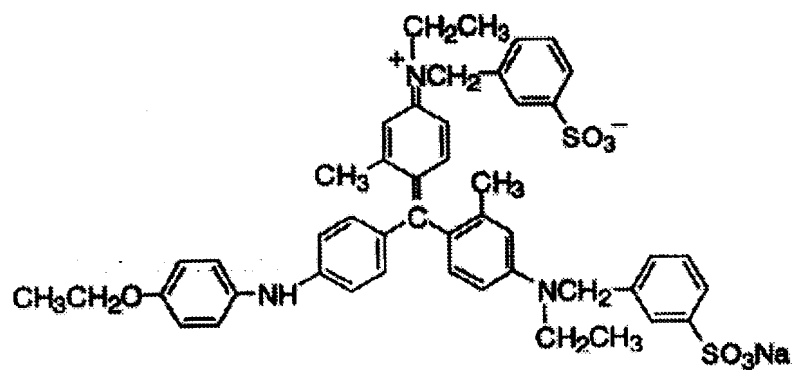
【化 4】



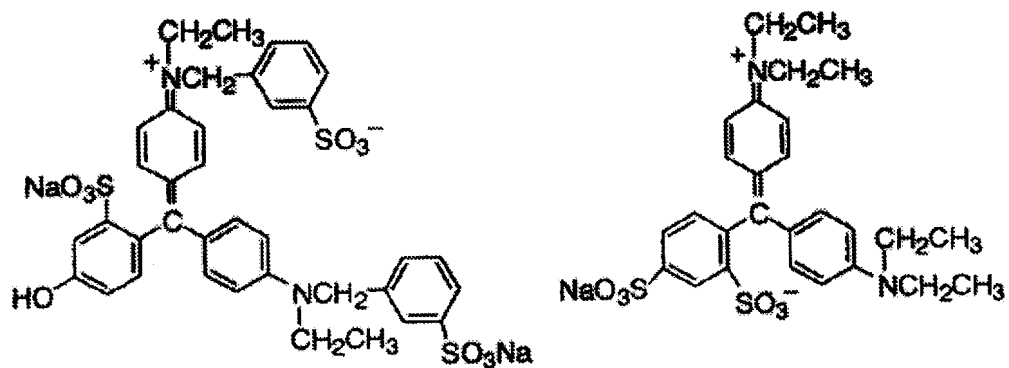
10



20



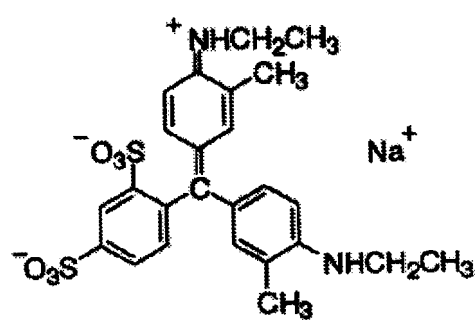
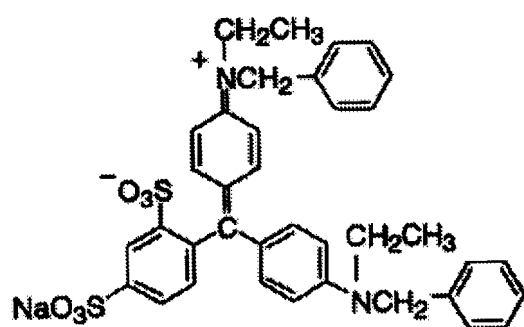
30



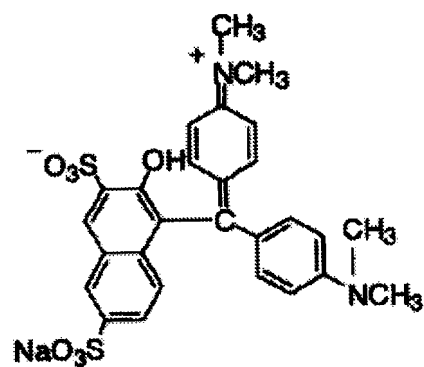
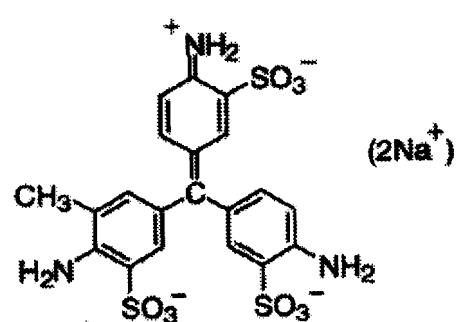
40

【 0 0 2 6 】

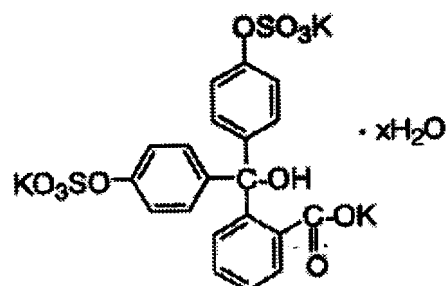
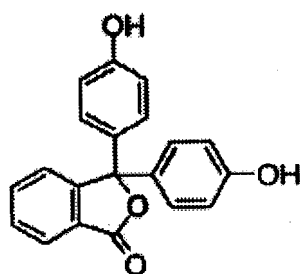
【化 5】



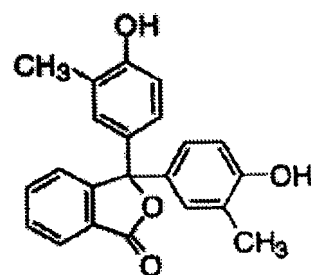
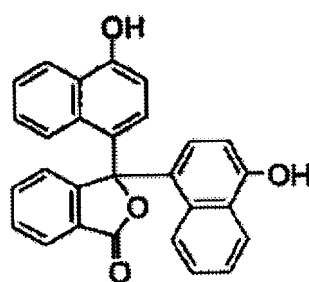
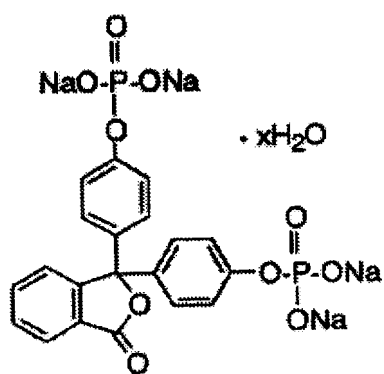
10



20



30



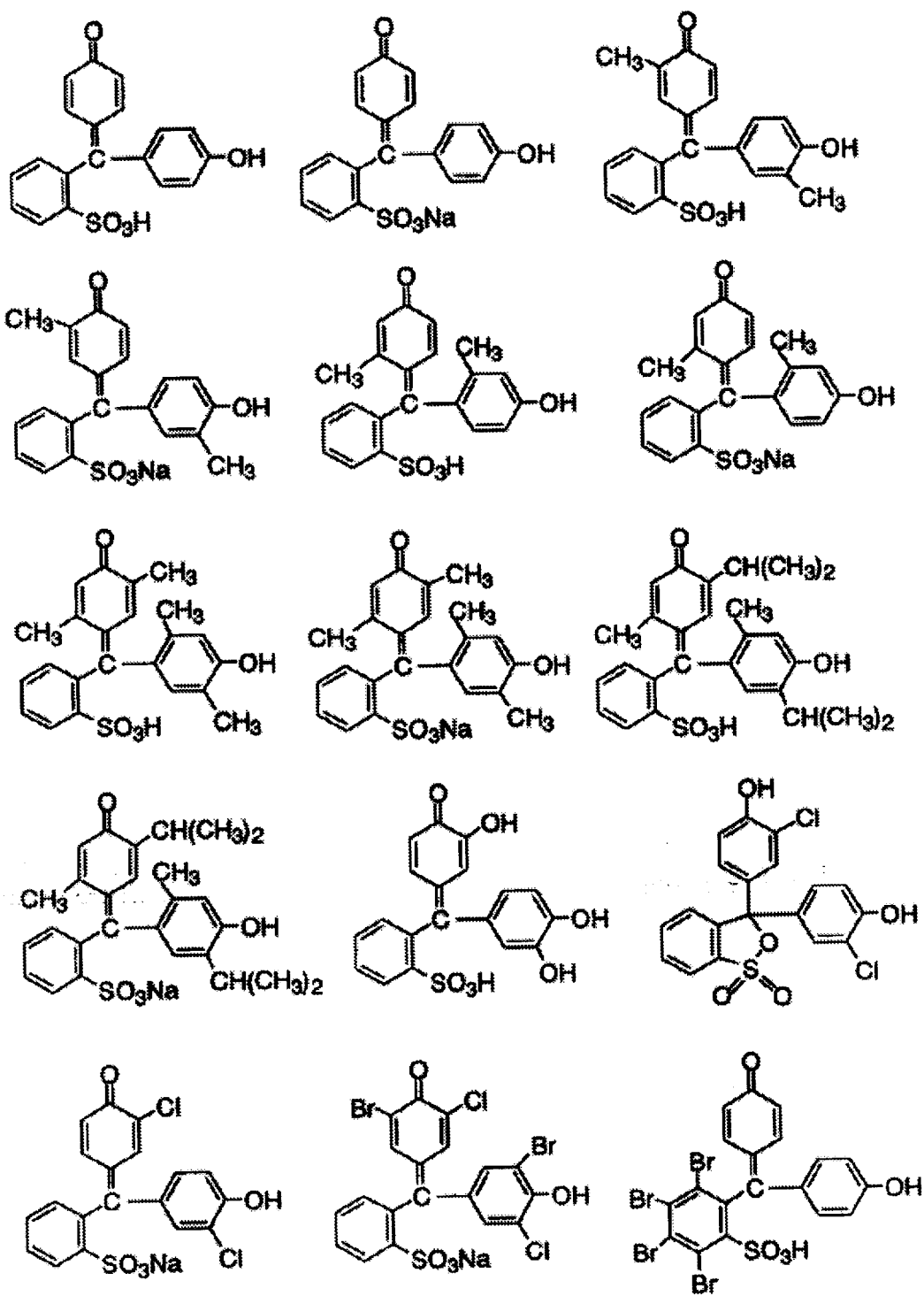
40

【 0 0 2 7 】

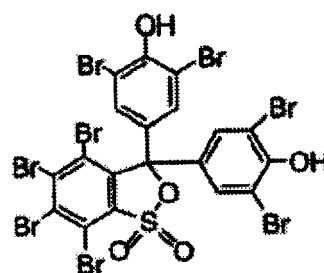
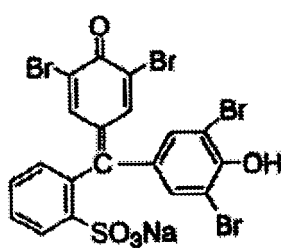
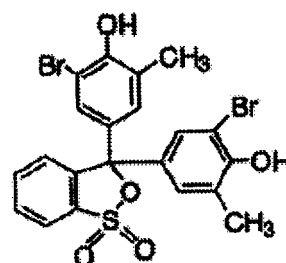
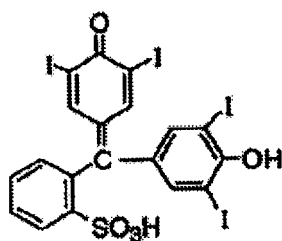
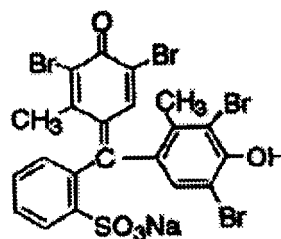
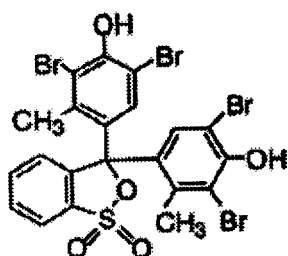
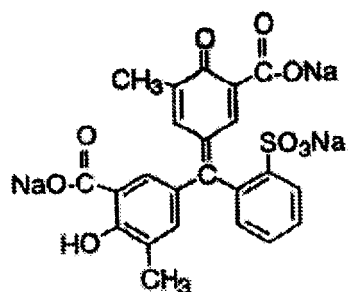
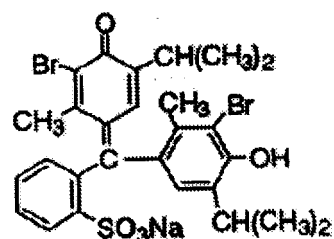
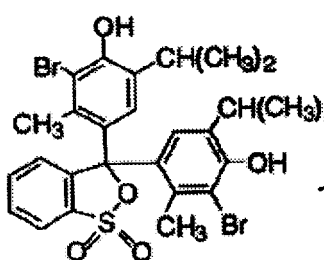
Cc1cc(C)c(cc1C(=O)Oc2ccc(O)c(C(C)C)c2)OP(=O)([O-])[O-].[Mg+2]Oc1cc(Br)cc(Br)cc1C2C(=O)Oc3ccccc3O2c4cc(Br)cc(Br)cc4OCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)c2cc(O)c(Br)c(Br)c2C3=CC(=O)C(Br)=CC(Br)=C3CCOC(=O)c1ccccc1C(=O)c2cc(=O)c(Br)c(Br)c2-c3cc(Br)c(O)c(Br)c3Oc1cc(I)c(O)c(I)c1Oc1ccccc1C(=O)Oc2cc(I)c(O)c(I)c2O=C1C(=O)c2cc(I)c(I)c2C(=O)c3cc(I)c(ONa)c3C(=O)O1CC1=C(C)C(=C(C=C1C2=C(C)C(=C(C=C2)C(=O)OCC[NH+]([O-])C(=O)O)C3=C(C)C(=C(C=C3)OC(=O)CC[NH+]([O-])C(=O)O)C4=CC=CC=C4C5=CC(=O)OC5=C1)O

【 0 0 2 8 】

【化 7】

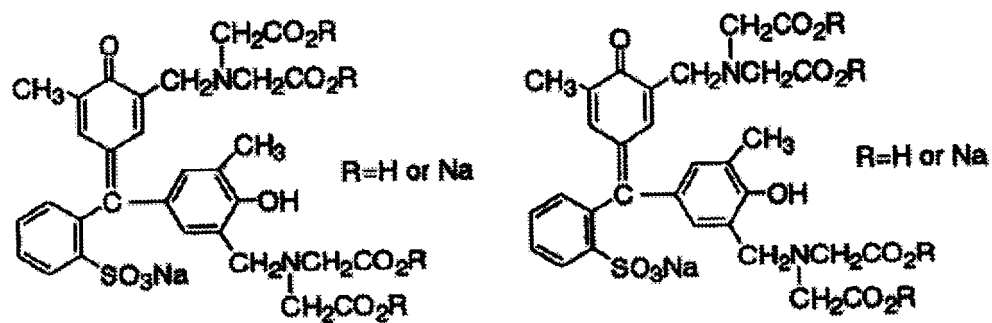


【 0 0 2 9 】

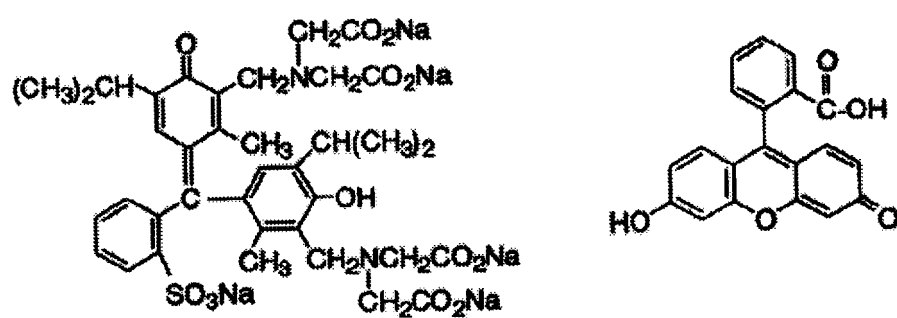
Oc1cc(Br)cc(C(=O)c2cc(Br)cc(Br)c2=O)c1C(=O)c3cc(Br)cc(Br)c3S(=O)(=O)[Na]CC1=C(Br)C(=O)C(=C1)C(=C2C=CC(=C2)S(=O)(=O)[Na])C3=C(C)C(=C(C(=C3)O)Br)Cc1cc(O)c(C2(Cc3ccccc3S(=O)(=O)C2)c4cc(C)c(Br)cc4O)c(Br)c1C

【 0 0 3 0 】

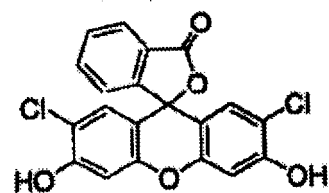
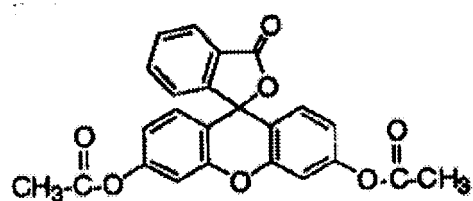
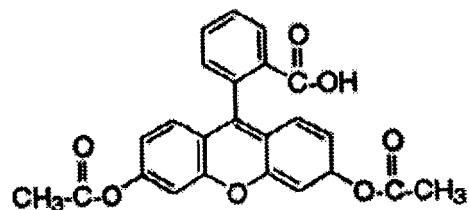
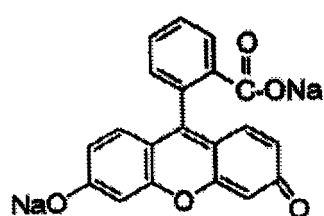
【化 9】



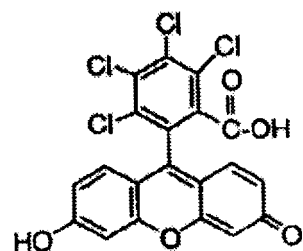
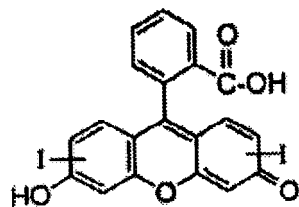
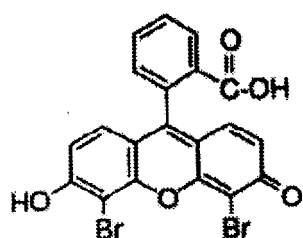
10



20

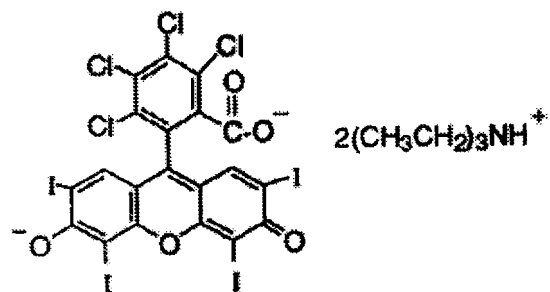
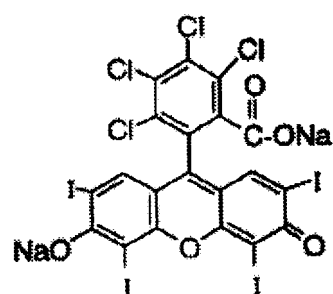
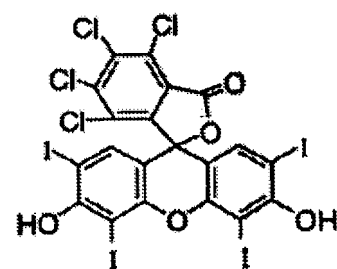
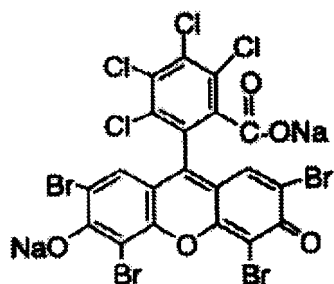
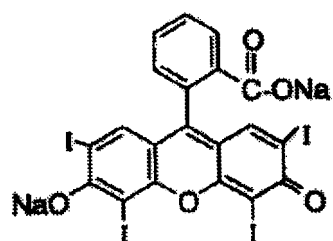
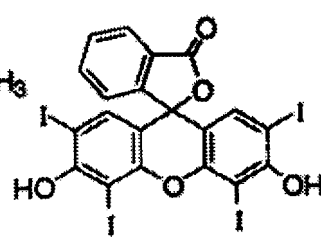
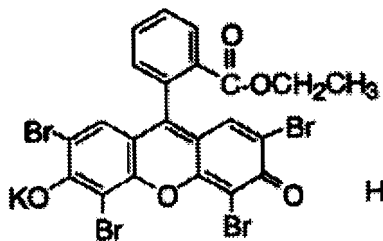
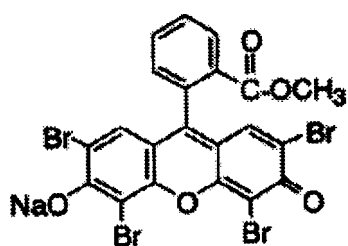
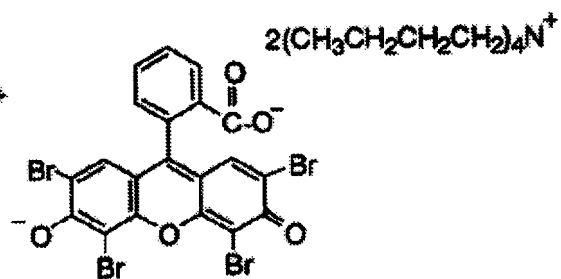
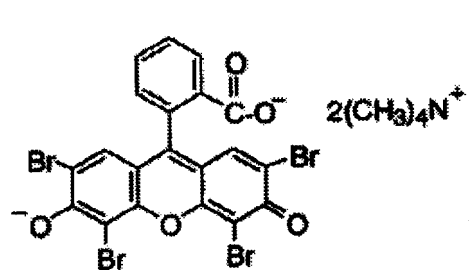
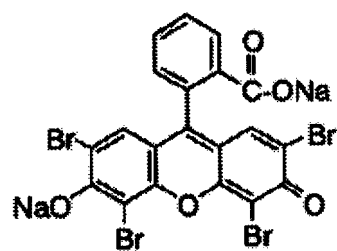


30



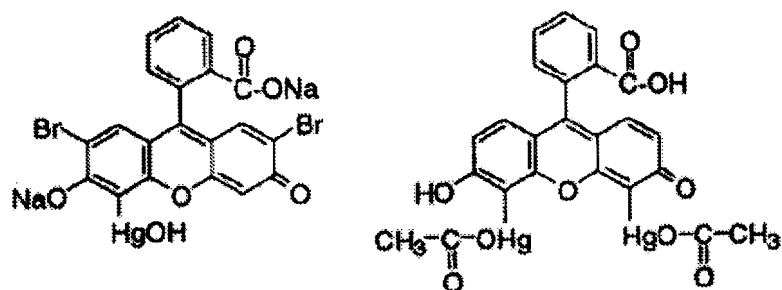
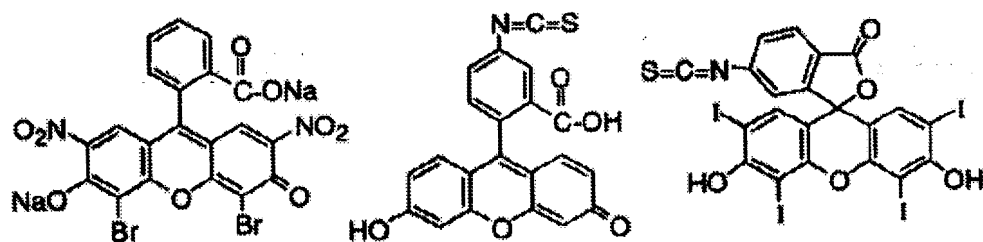
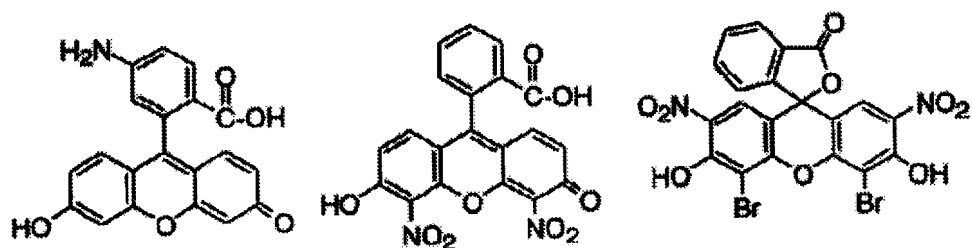
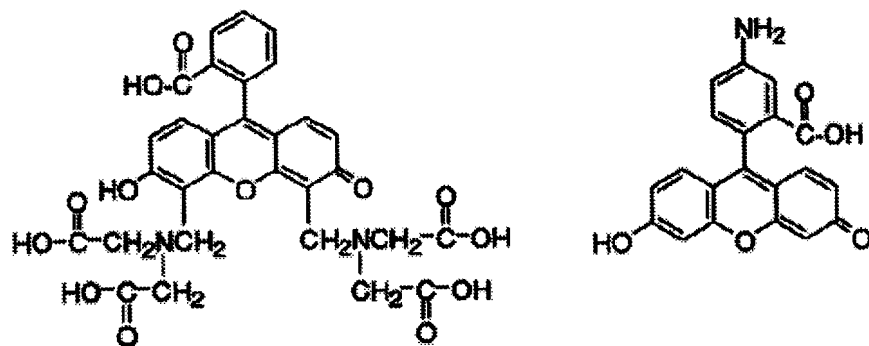
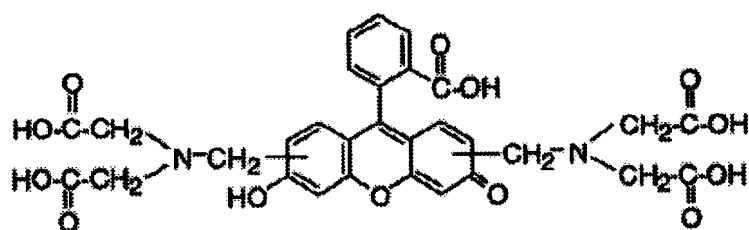
40

【 0 0 3 1 】

O=C(O)c1ccccc1C2=C(Br)C(=O)C(Br)=C3C(=C2)OC4=C(Br)C(=C(C(=O)O)C(Br)=C4O)C3

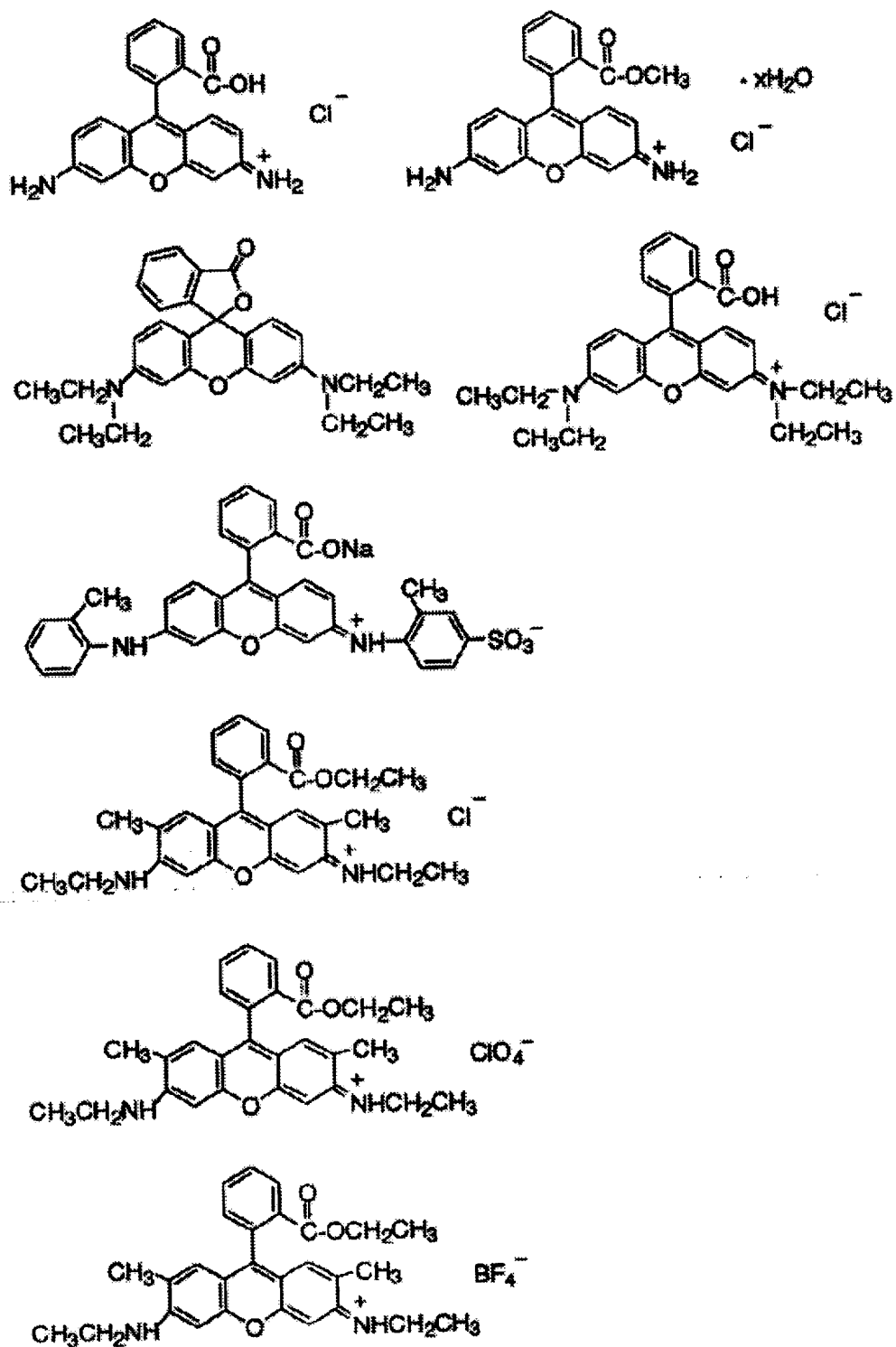
【 0 0 3 2 】

【化 1 1】



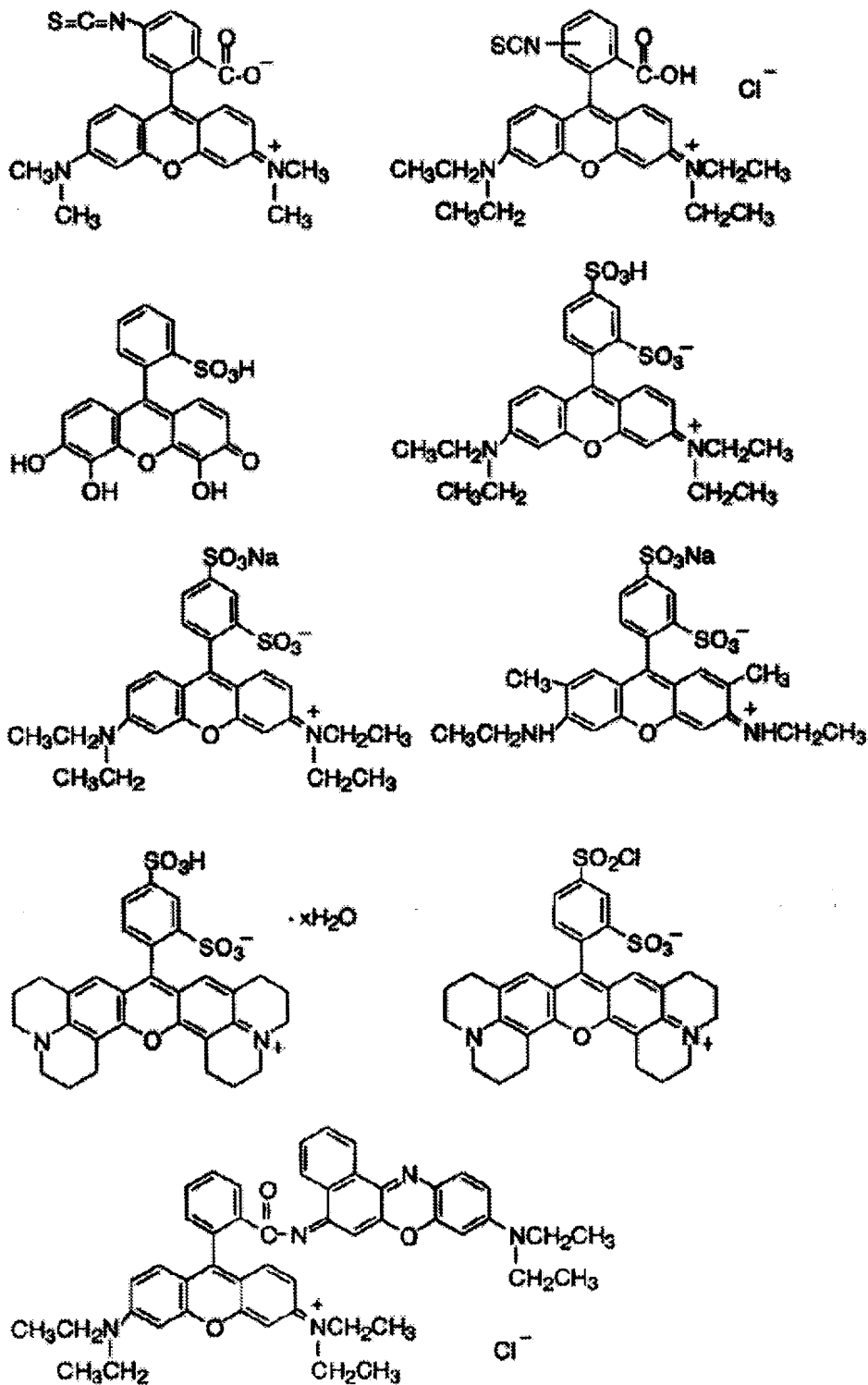
【 0 0 3 3】

【化 1 2】



【 0 0 3 4】

【化 1 3】



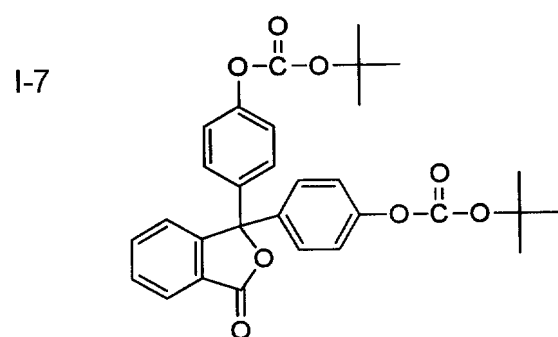
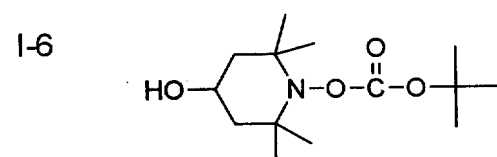
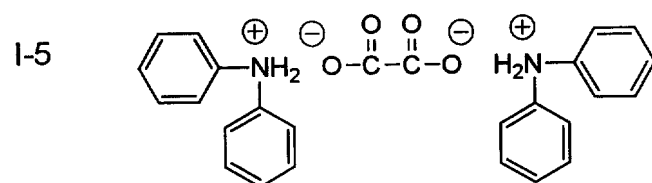
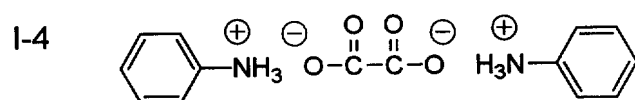
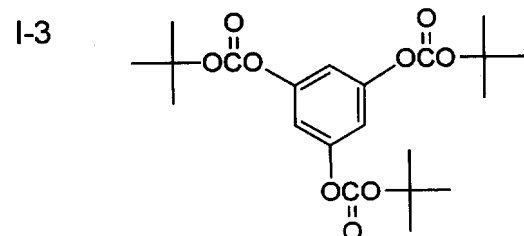
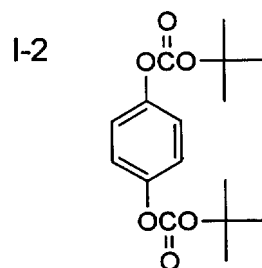
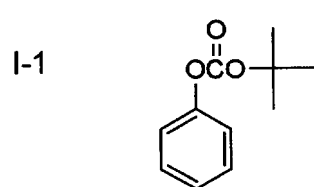
【0035】

本発明の重合禁止剤前駆体は、加熱により分解して上記のごとき熱重合開始剤を生成する化合物である。好ましくは熱により分解可能な基で保護したフェノール性水酸基を有する化合物である。

本発明の重合禁止剤前駆体の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0036】

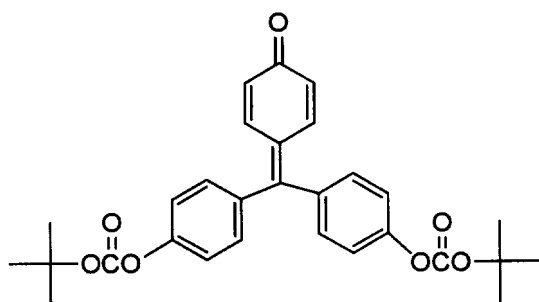
【化 1 4】



【 0 0 3 7 】

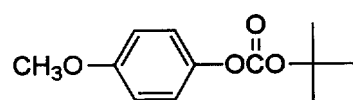
【化 1 5】

I-8

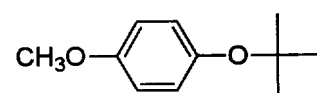


10

I-9

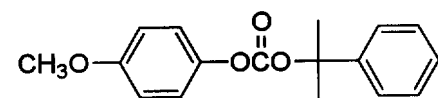


I-10

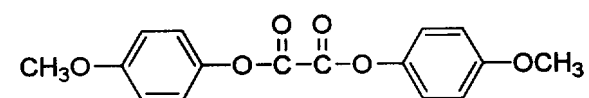


20

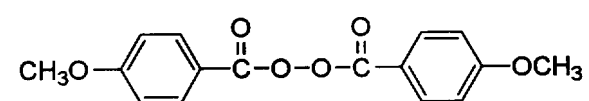
I-11



I-12

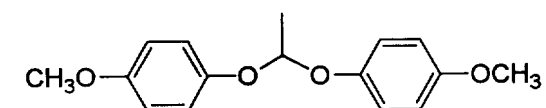


I-13

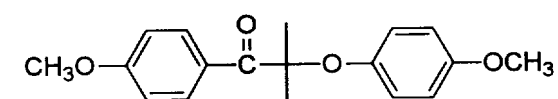


30

I-14



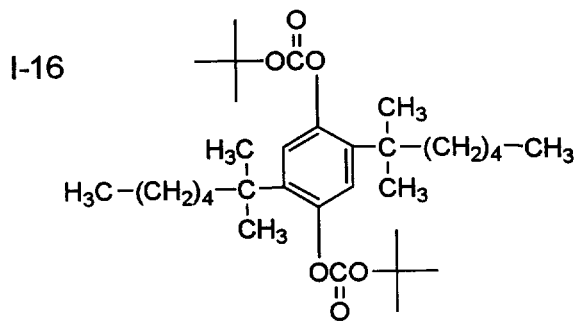
I-15



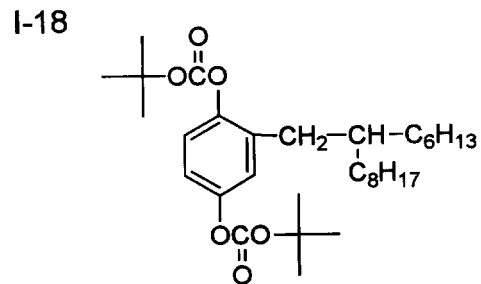
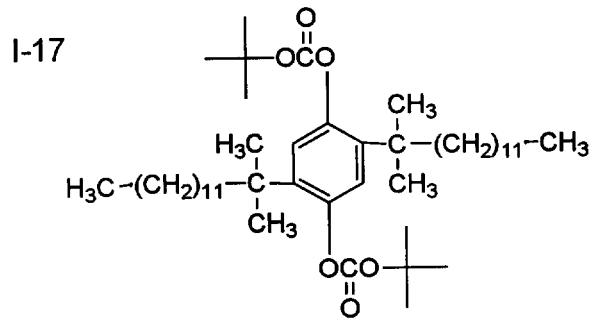
40

【 0 0 3 8 】

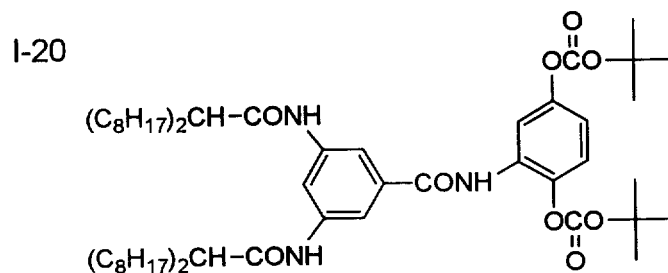
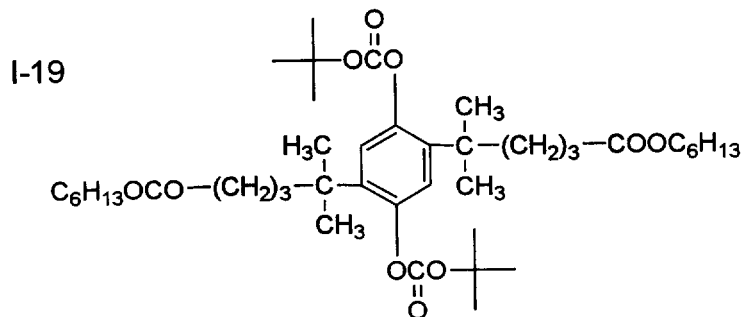
【化 1 6】



10



20



30

【0039】

40

上記重合禁止剤前駆体の好ましい添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01～1.5質量%、より好ましくは0.1～1.0質量%、もっとも好ましくは0.5～5質量%である。

【0040】

また、上記の重合禁止剤前駆体と強酸または酸発生剤との併用は、熱分解効率が向上し、好ましい。強酸の例としては、pKa 3以下の酸が好ましく、より好ましくはスルホン酸、もっとも好ましくはハロゲン原子を含有するスルホン酸が挙げられる。また、酸発生剤の例としては、上記pKa 3以下の酸を発生する化合物が好ましく、より好ましくはジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホン酸エステルが挙げられる。

【0041】

50

＜加熱方法＞

画像露光後の平版印刷版原版を加熱する方法としては、特に限定なく公知の加熱方法が使用可能である。例えば、ヒートローラー等の熱源に接触させて直接過熱する方法、熱風を吹き付けて加熱する方法、ハロゲンヒータやセラミックヒータ等の赤外線放射体から発生する赤外線を照射し加熱する方法、マグネトロンにより発生させた所定波長の電磁波を照射し、画像記録層中に含有される水分等の物質を共振させて電磁波加熱する方法、電磁コイルからの高周波磁界を金属製の平版印刷版支持体に印加して誘導加熱する方法等が挙げられる。

【0042】

加熱温度は、好ましくは75～250℃であり、より好ましくは、90～180℃である。加熱時間は、好ましくは、1～600秒であり、より好ましくは、10～180秒である。

【0043】

次に本発明において採りうる加熱方法について図を参照して詳細に説明する。

図2、図3、図4に示されるように、露光後に加熱が施される場合に使用する画像露光装置10には、たとえばケーシング14内に加熱装置38が配置されていることが好ましい。この加熱装置38は熱風により平版印刷版原版12を局所的に加熱（スポット加熱）するものであり、図3に示されるように加熱ファンユニット140と、この加熱ファンユニット140にフレキシブルダクト142を通して接続された管状の熱風ノズル144とを備えている。加熱ファンユニット140はケーシング14に固定されており、熱風ノズル144は露光ヘッド26と共にキャリア68上に搭載されている。フレキシブルダクト142は、その先端側の部分が光ファイバの束と共にケーブルベア内を挿通している。

【0044】

ここで、キャリア68上の熱風ノズル144は、副走査方向に沿って露光ヘッド26に隣接するように配置されている。熱風ノズル144は、その基端側がレーザー光Lの進行方向と平行に延在するように支持されており、その先端部には、基端側から先端面へ向かって平版印刷版原版12上における露光領域 A_{IR} を指向するように屈曲されたベンド部45が形成されている。このベンド部45の先端面には矩形形状の吹出口が開口している。

【0045】

加熱ファンユニット140には、ケーシング14の外部から吸気した空気を加熱するハロゲンヒータ、セラミックヒータ等からなる加熱部48および、この加熱された空気をフレキシブルダクト142内へ加圧状態で送り込む送気部50が設けられている。フレキシブルダクト142内へ送り込まれた高温状態の空気は熱風ノズル144へ供給され、この熱風ノズル144の吹出口46からアウトードラム20に装着された平版印刷版原版12へ熱風として吹き付けられる。このとき、熱風ノズル144のベンド部45が平版印刷版原版12上における露光領域 A_{IR} を指向しているから、その吹出口46から吹き出される熱風は、平版印刷版原版12における露光領域 A_{IR} と重なり合う領域（これを適宜「加熱領域 A_{HT} 」という。）に吹き付けられ、この加熱領域 A_{HT} における記録層を所定の加熱温度に加熱する。

【0046】

ここで、加熱領域 A_{HT} は、その中心が露光領域 A_{IR} の中心と略一致しており、副走査方向および主走査方向に沿って露光領域 A_{IR} よりも十分に大きなサイズとされている。これにより、平版印刷版原版12上における加熱領域 A_{HT} は、露光領域 A_{IR} を含むような領域となり、吹出口46から吹き出された熱風は、レーザー光Lが平版印刷版原版12における任意の露光領域 A_{IR} に照射されると同時に、この露光領域 A_{IR} を含む加熱領域 A_{HT} に吹き付けられ、露光領域 A_{IR} がレーザー光Lにより露光開始されてから露光完了するまでの露光中に加熱領域 A_{HT} を所定の加熱温度まで加熱する。

但し、任意の露光領域 A_{IR} がレーザー光Lにより露光開始されてから露光完了するまでの露光時間は、副走査速度に応じたレーザー光Lの変調周期と略一致しており、通常、0.05秒程度の短い時間である。このような短い時間の間に、例えば、熱風により平版印

10

20

30

40

50

刷版原版を所望の加熱温度まで加熱するためには熱風の温度を著しく高温にする必要があり現実的ではない。このことから、副走査方向に沿って加熱領域 A_{HT} を露光領域 A_{IR} の50～100倍以上の長さとし、加熱領域 A_{HT} に含まれる任意の露光領域 A_{IR} に対する熱風加熱を変調周期の106～107倍以上に亘って継続できるようにすることが好ましい。これにより、任意の露光領域 A_{IR} に対する加熱時間を十分に延長できるので、熱風温度を著しく高温にしなくても、露光領域 A_{IR} を所定の加熱温度まで安定的に加熱できるようになる。

【0047】

また画像露光装置10には、加熱装置38を制御するための加熱制御部が設けられており、この加熱制御部は、加熱ファンユニット140から熱風ノズル144へ供給される熱風の温度および風量をそれぞれ制御する。なお、キャリア68上に赤外線放射温度計等の温度センサを搭載し、この温度センサにより加熱領域 A_{HT} の温度（表面温度）を測定し、加熱領域 A_{HT} 中心部の表面温度に対応する測定信号を加熱制御部へ出力するようにしてもよい。これにより、加熱制御部は、測定信号に基づいて加熱領域 A_{HT} の温度をフィードバック制御することが可能になるので、加熱領域 A_{HT} 中心部の温度を精度良く、かつ安定的に加熱温度に維持できるようになる。

【0048】

図1に示されるように、画像露光装置10には、ケーシング14内にアウトードラム20から離脱した平版印刷版原版12を排出トレイ18へ搬送するための搬出機構84が設けられている。この搬出機構84は、平版印刷版原版12の搬出経路に沿って配置された複数の搬送ローラ86およびプレート状のガイド部材88を備えている。

【0049】

画像露光装置10では、アウトードラム20へ装着された平版印刷版原版12に対する露光（画像形成）完了後に、アウトードラム20を逆転方向（図1の矢印R2方向）へ回転させると共に、チャック機構22により平版印刷版原版12の後端部および先端部をアウトードラム20から順次解放する。これに連動し、搬出機構84は、搬送ローラ86を回転させることで、アウトードラム20上から排出経路の入口部へ送り出されてきた平版印刷版原版12を排出トレイへ搬出開始し、この平版印刷版原版12を排出トレイ18上へ排出する。

【0050】

なお、本発明に係る画像露光装置10の加熱装置38は、平版印刷版原版12表面へ直接、熱風を吹き付けて平版印刷版原版12の加熱領域 A_{HT} をスポット加熱するものであるが、このような加熱装置としては、熱風を用いるものに限定されず、例えば、キャリア68にハロゲンヒータ、セラミックヒータ等の赤外線の放射体を搭載し、この放射体からの赤外線を平版印刷版原版12へ照射して加熱領域 A_{HT} をスポット加熱するようにしても、またキャリア68にマグネトロンを搭載し、このマグネトロンにより発生させた所定波長の電磁波を平版印刷版原版12の記録層へ照射し、記録層中における水等の物質を共振させてスポット加熱（電磁波加熱）するようにしても、またキャリア68に電磁コイルを搭載し、この電磁コイルからの高周波磁界を平版印刷版原版12における金属製の支持体に印加し、この支持体をスポット加熱（誘導加熱）するようにしてもよい。

【0051】

<（A）重合開始剤>

本発明に用いられる重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。特に、重合開始剤単独または重合開始剤と後述の増感色素との組み合わせで、250nm～420nmの光を吸収してラジカルを発生する化合物、および赤外線吸収剤との組み合わせでラジカルを発生する化合物が好ましい。このような光ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。

【0052】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0053】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry"1 (No3), (1970)」に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

10

【0054】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（ α , α , β -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

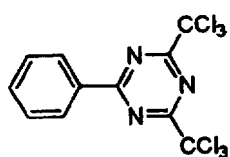
20

30

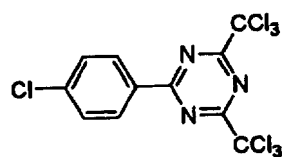
【0055】

【化 1 7】

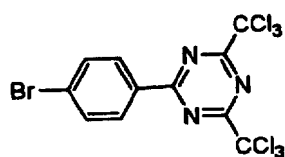
(I)-1



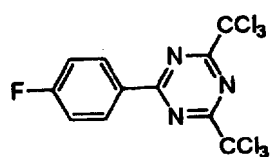
(I)-2



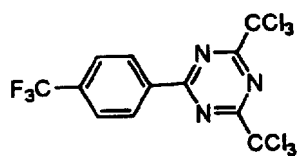
(I)-3



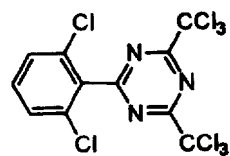
(I)-4



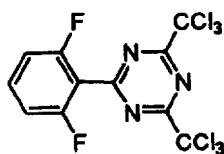
(I)-5



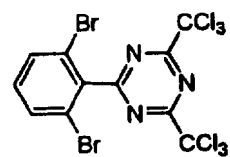
(I)-6



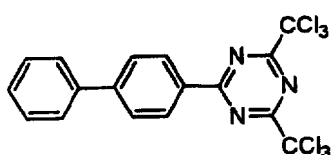
(I)-7



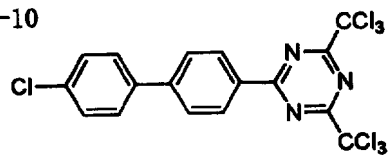
(I)-8



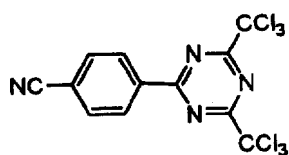
(I)-9



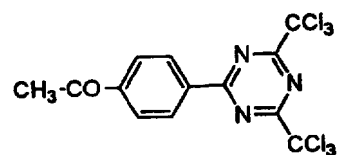
(I)-10



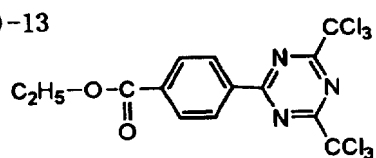
(I)-11



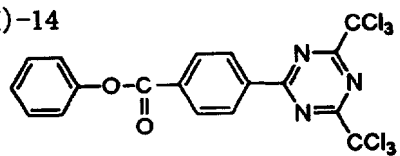
(I)-12



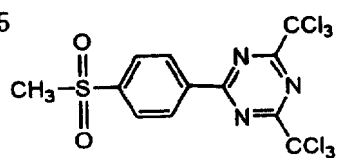
(I)-13



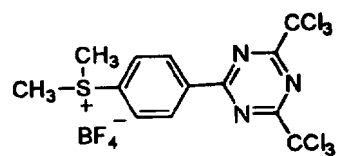
(I)-14



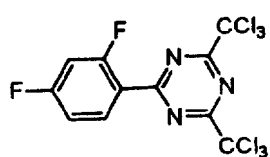
(I)-15



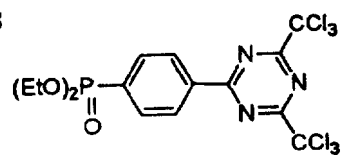
(I)-16



(I)-17

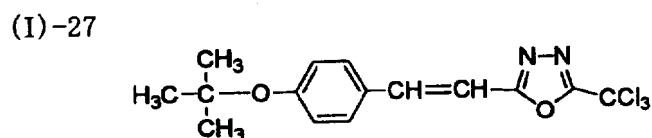
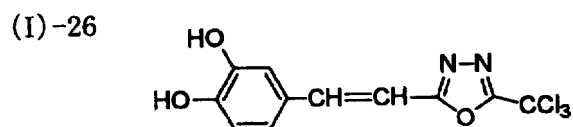
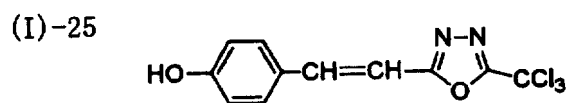
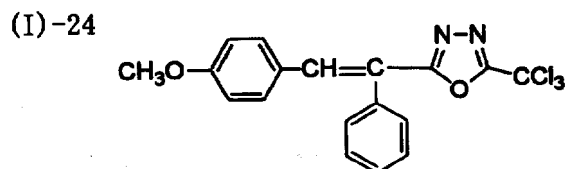
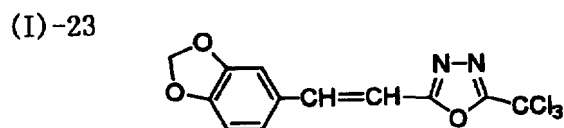
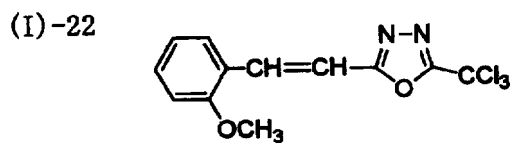
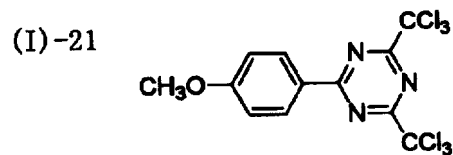
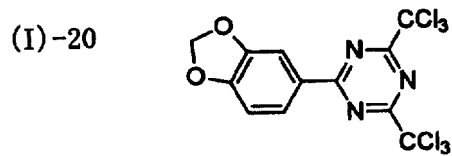
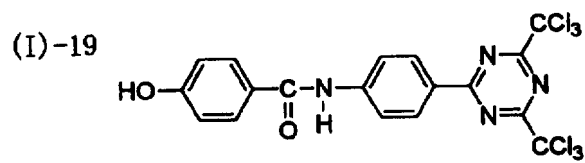


(I)-18



【 0 0 5 6 】

【化 1 8】



【0057】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル- (p-イソプロピルフェニル

10

20

30

40

50

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

【0058】

上記アゾ系化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

10

【0062】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

20

【0063】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

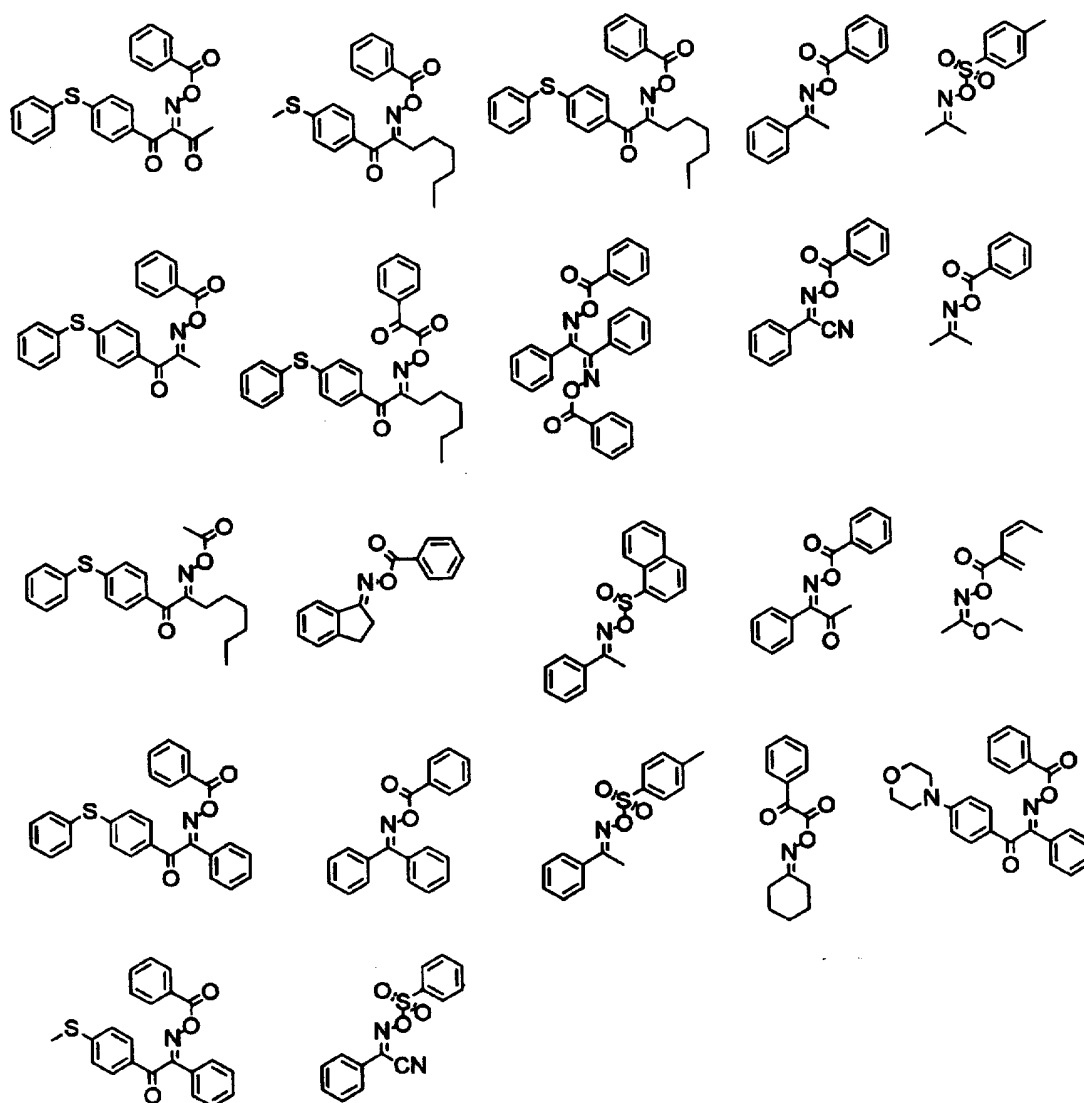
【0064】

30

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0065】

【化 19】



【0066】

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

記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

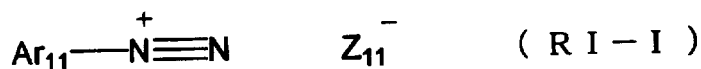
【0067】

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、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

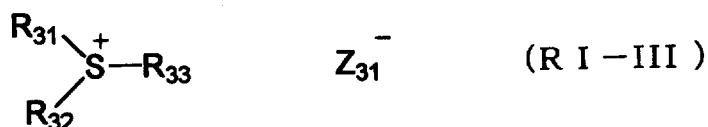
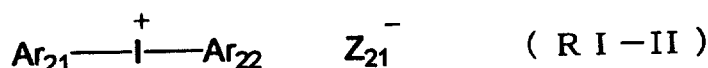
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - I II) で表されるオニウム塩である。

【0068】

【化20】



10



20

【0069】

式 (R I - I) 中、 Ar_{11} は置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11}^- は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

30

【0070】

式 (R I - II) 中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^- は 1 価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

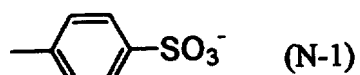
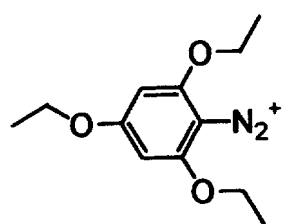
50

【0071】

式(R I-III)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

【0072】

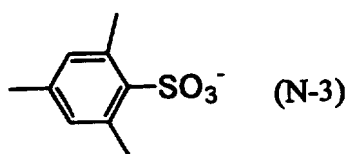
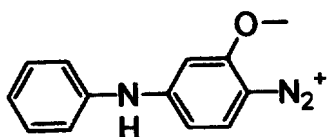
【化 2 1】



(N-1)



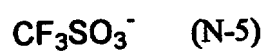
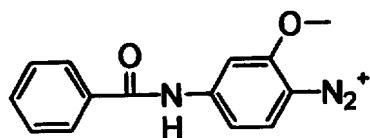
(N-2)



(N-3)



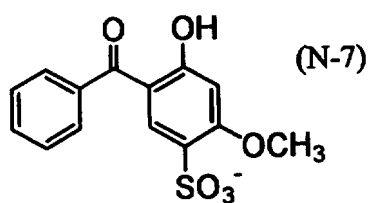
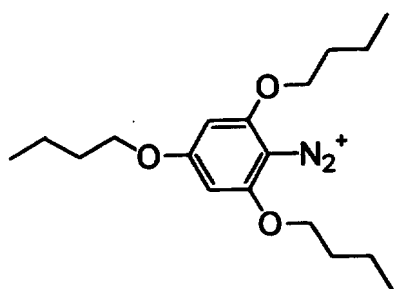
(N-4)



(N-5)



(N-6)



(N-7)



(N-8)

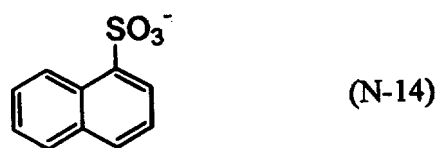
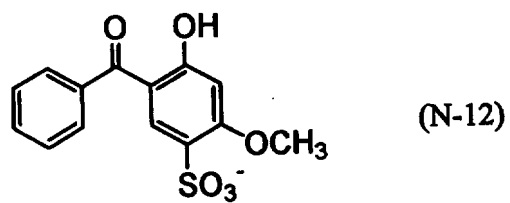
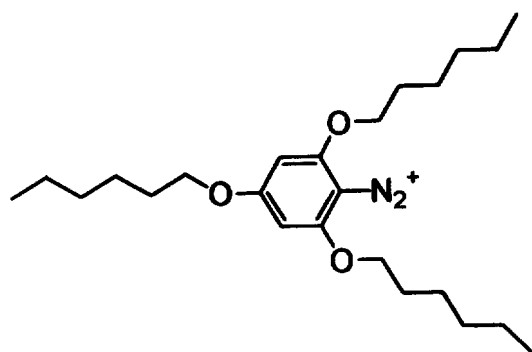
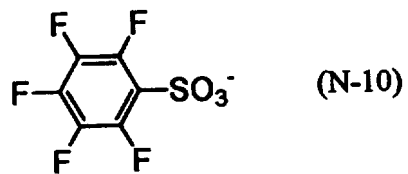
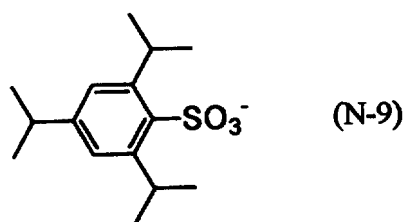
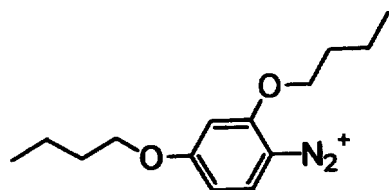
【 0 0 7 3】

10

20

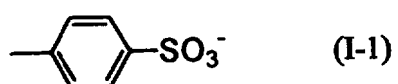
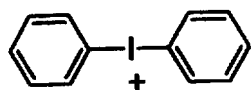
30

【化 2 2】



【0 0 7 4】

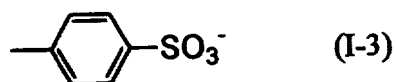
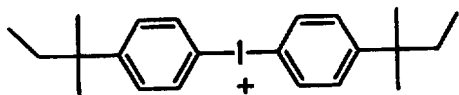
【化 2 3】



(I-1)



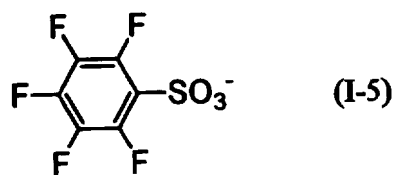
(I-2)



(I-3)



(I-4)



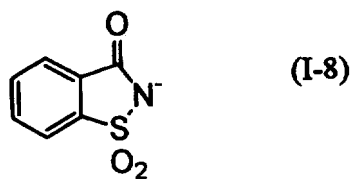
(I-5)



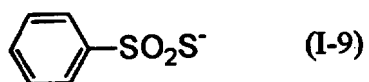
(I-6)



(I-7)



(I-8)



(I-9)

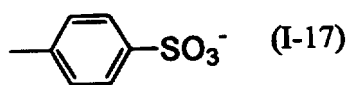
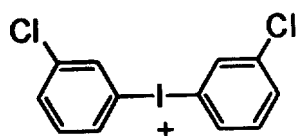
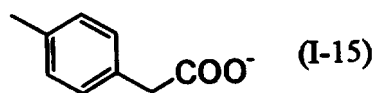
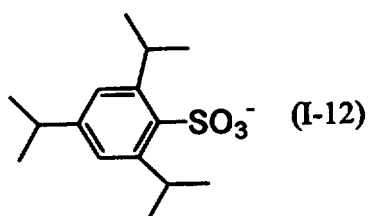
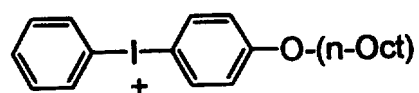
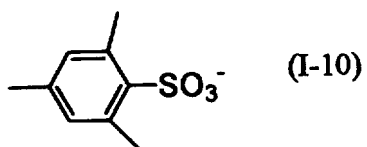
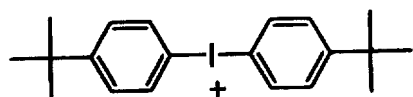
【0 0 7 5】

10

20

30

【化 2 4】



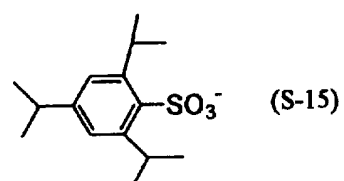
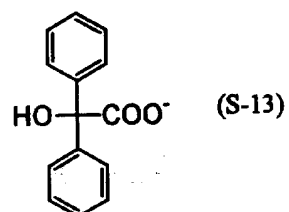
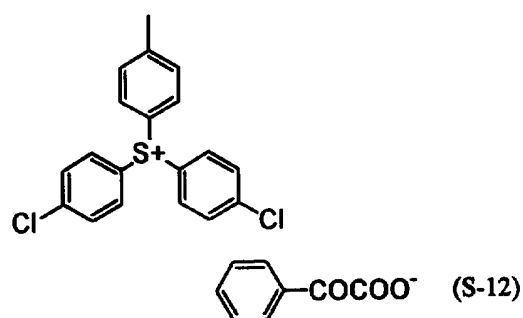
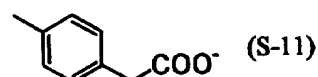
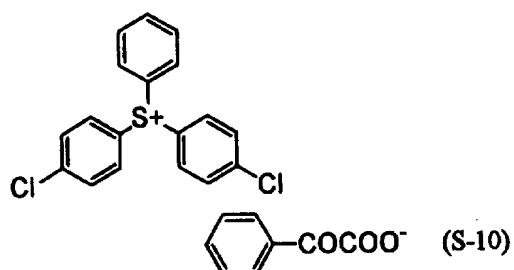
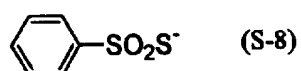
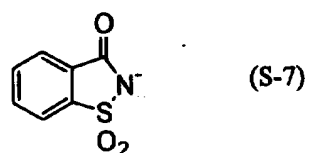
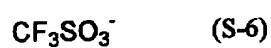
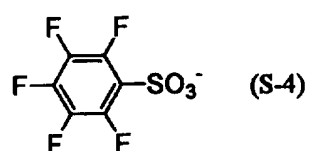
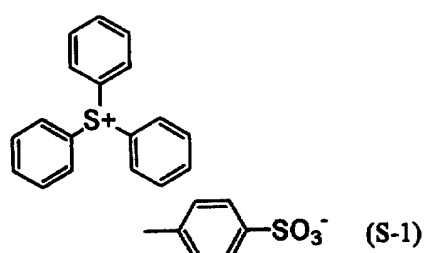
【 0 0 7 6】

10

20

30

【化 2 5】



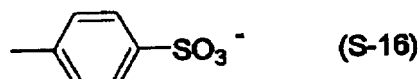
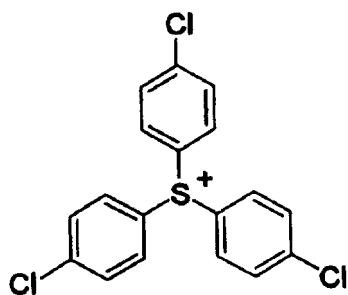
10

20

30

【 0 0 7 7 】

【化 2 6】



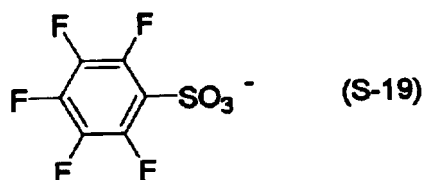
(S-16)



(S-17)



(S-18)



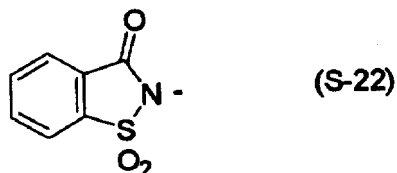
(S-19)



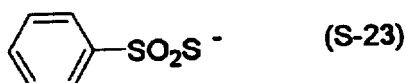
(S-20)



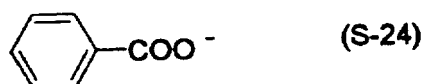
(S-21)



(S-22)



(S-23)



(S-24)

【0078】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩が、短時間露光で大量にラジカルが発生する点でより好ましい。

【0079】

さらに、これらのトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩系の重合開始剤は、増感色素と組み合わせて用いることが好ましい。増感色素と組み合わせて用いることにより、光重合速度を増大させることができる。

【0080】

10

20

30

40

50

このような増感色素の具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-テブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルp-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げるができる。

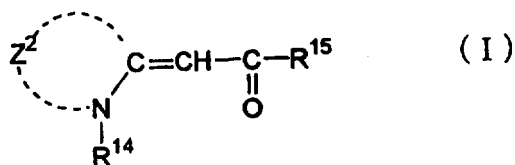
10

【0081】

さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(I)で表される化合物があげられる。

【0082】

【化27】



20

【0083】

式中、 R^{14} はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表す。 R^{15} はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表す。

【0084】

Z^2 は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(α -ナフトチアゾール、 β -ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(α -ナフトセレナゾール、 β -ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(α -ナフトオキサゾール、 β -ナフトオキサゾールなど)を表す。

30

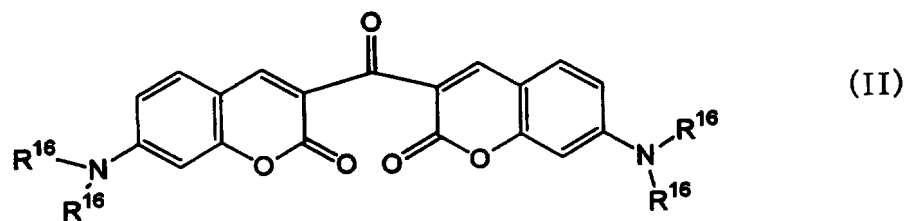
【0085】

一般式(I)で表される化合物の具体例としては、これら Z^2 、 R^{14} および R^{15} を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(II)で示されるケトクマリン系化合物も挙げるができる。

40

【0086】

【化 28】



【0087】

10

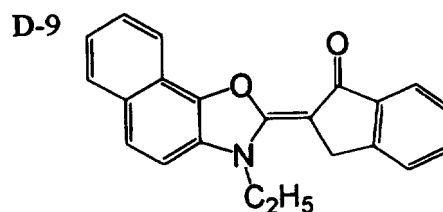
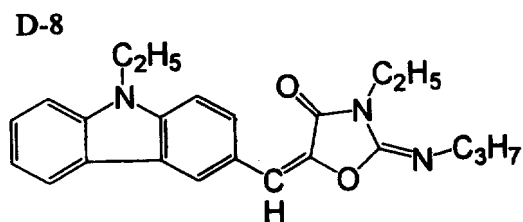
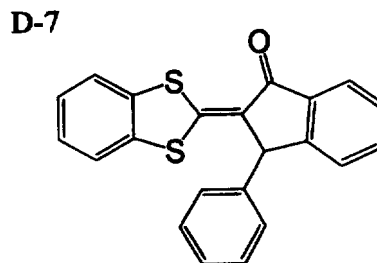
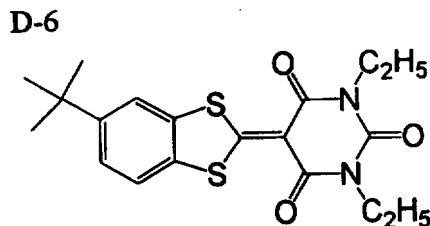
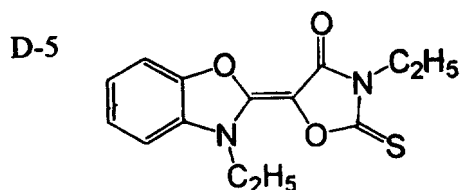
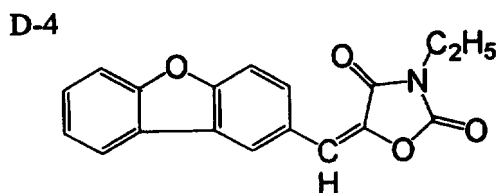
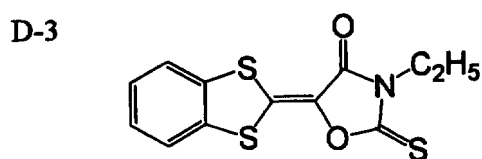
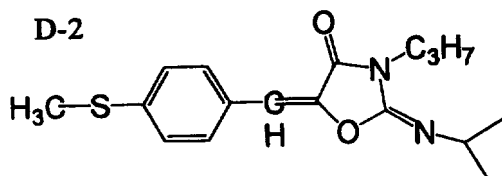
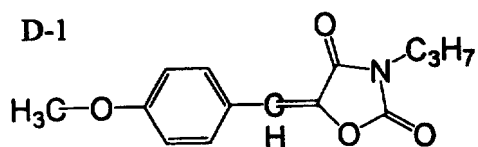
ここで R^{16} はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。

【0088】

増感色素としてはまた、特開2000-147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。具体的には、下記化合物を挙げることができる。

【0089】

【化 2 9】



【0090】

これらの重合開始剤および増感色素は、各々、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～50質量％が好ましく、より好ましくは0.5～30質量％、特に好ましくは0.8～20質量％の割合で添加することができる。この範囲内で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。

【0091】

本発明では、赤外線を放射する光源を用いて画像様露光を行う場合の平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて上記増感色素に換えて赤外線吸収剤を用いることが好ましい。一般的に、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おり、この際発生した熱により、重合開始剤が熱分解し、ラジカルを発生することが可能である。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

【0092】

染料としては、市販の染料および例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）などの文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。

【0093】

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

【0094】

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

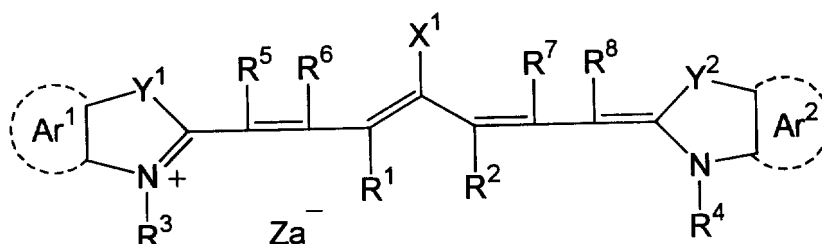
【0095】

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

【0096】

【化30】

一般式（III）



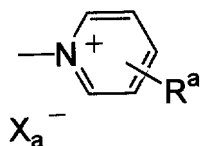
【0097】

一般式（III）中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹または以下に示す基を表す。ここで、X²は酸素原子、窒素原子、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、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン

原子、Seを示す。Xa⁻は後述するZa⁻と同様に定義され、R^aは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0098】

【化31】



10

【0099】

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、更に、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。

【0100】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、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よく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(III)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZa⁻は必要ない。好ましいZa⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

20

30

【0101】

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

また、特に好ましい他の例としてさらに、特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げることができる。

40

【0102】

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

【0103】

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

50

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

【0104】

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

10

【0105】

顔料の粒径は0.01～10 μmの範囲にあることが好ましく、0.05～1 μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1 μmの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層塗布液中での良好な安定性と画像記録層の良好な均一性が得られる。

【0106】

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

20

【0107】

これらの赤外線吸収剤の画像記録層への添加は、重合反応を阻害する副作用を抑制するため、必要最小量とすることが好ましい。

【0108】

これらの赤外線吸収剤は、画像記録層の全固形分に対し0.001～50質量%、好ましくは0.005～30質量%、特に好ましくは0.01～10質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、画像記録層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高感度が得られる。

30

【0109】

< (B) 重合性化合物 >

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和

40

50

カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0110】

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

10

【0111】

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。

20

【0112】

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

30

【0113】

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

40

【0114】

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

50

ビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0115】

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

【0116】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0117】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0118】

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号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0119】

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

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

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、重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板や後述の保護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。

【0120】

重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲内で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、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、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方

10

20

30

40

50

法も実施しうる。

【0121】

＜その他の画像記録層成分＞

本発明の画像記録層には、さらに、バインダーポリマー、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、熱重合防止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0122】

＜バインダーポリマー＞

本発明では、画像記録層の膜強度や皮膜性の向上、および機上現像性の向上のために、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

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

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基（ $-\text{COOR}$ または $-\text{CONHR}$ 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。

【0123】

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

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$ （特公平7-21633号公報に記載されている。）、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O}-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 -\text{NHCOO}-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O}-\text{X}$ （式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 -\text{Y}$ （式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。）、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 -\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0124】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0125】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和と二重結合の含有量）は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1～10.0 mmol、より好ましくは 1.0～7.0 mmol、最も好ましくは 2.0～5.5 mmol である。この範囲内で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0126】

また、画像記録層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび／又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

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

10

【0127】

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

【0128】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が 60 モル％以上、好ましくは 80 モル％以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

20

30

【0129】

バインダーポリマーは、質量平均分子量が 5000 以上であるのが好ましく、1 万～30 万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が 1000 以上であるのが好ましく、2000～25 万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～1.0 であるのが好ましい。

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

40

【0130】

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上混合して用いられる。

50

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

【0131】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

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

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

【0132】

＜界面活性剤＞

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0133】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0134】

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

【0135】

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

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

【0136】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0137】

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

【0138】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

【0139】

<着色剤>

本発明では、更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）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報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、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

【0140】

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質量%の割合が好ましい。

【0141】

<焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0142】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー

、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾブルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土ケ谷化学(株)製〕、オイルブルー#603〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルピンク#312〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルレッド5B〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルスカレット#308〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルレッドOG〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルレッドRR〔オリエン化学工業(株)製〕、オイルグリーン#502〔オリエン化学工業(株)製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土ケ谷化学工業(株)製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp, p', p"-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【0143】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

【0144】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~15質量%の割合である。

【0145】

<熱重合防止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において(C)ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、前記の重合禁止剤前駆体に加えて少量の熱重合防止剤を添加することができる。

熱重合防止剤としては、加熱することで、重合反応を抑制する化学種を発生する化合物

10

20

30

40

50

の項に記載したラジカル重合禁止剤が挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 5 質量%以下であるのが好ましい。

【0146】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で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、画像記録層の全固形分に対して、約 0.1～約 10 質量%であるのが好ましい。

【0147】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

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

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

【0148】

<無機微粒子>

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

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

無機微粒子は、平均粒径が 5 nm～10 μ mであるのが好ましく、0.5～3 μ mであるのがより好ましい。上記範囲内であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

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

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

【0149】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニ

10

20

30

40

50

ルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

【0150】

＜画像記録層の形成＞

本発明においては、上記の画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

10

【0151】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号の明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号の明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライイング法、英国特許第952807号、同第967074号の明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0152】

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

【0153】

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

40

【0154】

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、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

50

ルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【0155】

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、一般的に0.3～3.0 g/m²が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

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

【0156】

<支持体>

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

【0157】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0158】

支持体の厚さは0.1～0.6 mmであるのが好ましく、0.15～0.4 mmであるのがより好ましく、0.2～0.3 mmであるのが更に好ましい。

【0159】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0160】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に

記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0161】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0162】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1～80質量%溶液、液温5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0g/m²であるのが好ましく、1.5～4.0g/m²であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0163】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

【0164】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0165】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾルーゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0166】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマトリ剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0167】

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2 μm であるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15～0.65であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0168】

<下塗層>

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗層を設けることが好ましい。下塗層が用いられるときは、画像記録層は下塗層の上に設けられ
10

る。下塗層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着性を強化し、また、未露光部においては、画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

下塗層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。また、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基とを有する化合物も好ましい。さらにこの化合物にエチレンオキシ基などの親水性付与基を加えた化合物も好適である。

下塗層の塗布量（固形分）は、0.1～100 mg/m^2 であるのが好ましく、1～3
20

【0169】

<バックコート層>

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手し
30

【0170】

<保護層>

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、露光による画像形成は酸素の影響を受けにくい態様となっているため、酸素遮断を目的とする保護層は必ずしも必要ではないが、画像記録層における傷等の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止や、画像強度をより高めるための酸素遮断のために、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の
40

画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。従って、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0171】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セル
50

ローズ類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲内のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

【0172】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時における不要な重合反応および画像露光時における不要なカブリや画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなり過ぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$ (cc/m²・day)であることが好ましい。

【0173】

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

【0174】

また、保護層の画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。すなわち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0175】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

【0176】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる光の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【0177】

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

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3, 458, 311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0178】

<平版印刷方法>

本発明の平版印刷版原版を用いる平版印刷方法においては、本発明の平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー走査露光することにより画像様に露光される。露光光源としては、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、紫外光レーザー、可視光レーザー、赤外光レーザーが挙げられる。特にレーザーが好ましく、250～420nmの光を放射する半導体レーザー、760～1200nmの赤外線放射する固体レーザーおよび半導体レーザーなどが挙げられる。レーザーを用いる場合は、デジタルデータに従って、画像様に走査露光することが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

10

また、レーザーを用いる場合は、1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。

【0179】

本発明においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光した後、白灯安全性付与のための加熱処理工程を任意に経て、現像処理を施すか、または、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

20

【0180】

<現像処理>

現像液による現像処理を施す場合に使用される現像液としては、従来知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、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、ホウ酸ナトリウム、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、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。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、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

30

【0181】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率（一般に〔SiO₂〕／〔M₂O〕のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO₂/Na₂Oのモル比が1.0～1.5（すなわち〔SiO₂〕／〔Na₂O〕が1.0～1.5であって、SiO₂の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウム水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、〔SiO₂〕／〔M〕が0.5～0.75（すなわち〔SiO₂〕／〔M₂O〕が1.0～1.5）であって、SiO₂の濃度が1～4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液のpHとしては9～13.5の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～13の範囲である。現像液温度は15～40℃が好ましく、更に好ましくは20～35℃である。現像時間は5～60秒が好ましく、更に好ましくは7～40秒である。

40

【0182】

50

更に、自動現像機を用いて、該感光性平版印刷版を現像する場合に、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、多量の感光性平版印刷版を処理することが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。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0～1.5（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウム水溶液を使用し、しかも平版印刷版原版の処理量に応じて連続的または断続的に $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が0.5～1.5（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が0.5～1.5）のケイ酸ナトリウム水溶液（補充液）を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、 $[\text{SiO}_2]$ 10
/ $[\text{M}]$ が0.5～0.75（すなわち、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の濃度が1～4質量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.25～0.75（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が0.5～1.5）であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなる現像方法が好適に用いられる。

【0183】

このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗浄、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等を含む不感脂化液で後処理 20
される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム（株）製）等が挙げられる。

【0184】

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版の製版プロセスとしては、画像強度、耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500℃の範囲 30
である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0185】

<機上現像処理>

現像処理工程を経ることなく印刷する方法として具体的には、平版印刷版原版を露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上において露光し、そのまま印刷する方法等が挙げられる。

【0186】

画像様に露光した平版印刷版原版の画像記録層は、露光部は重合硬化により不溶性となる。この露光済み平版印刷版原版に、湿式現像処理工程等の現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、未露光部においては、油性インキおよび／または水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分 40
に親水性の支持体表面が露出する。一方、露光部においては、重合硬化した画像記録層が残存して、親油性表面を有する油性インキ受容部（画像部）を形成する。

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

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数 50

枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0187】

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。

【0188】

1. 支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

10

【0189】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【0190】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

【0191】

次いで、陽極酸化皮膜まで設けた支持体を、100℃の飽和水蒸気雰囲気中に10秒間曝露して封孔処理を行った後、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。

30

【0192】

さらに、下記下塗り液（1）を乾燥塗布質量が5mg/m²になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体（A）～（D）を作製した。

【0193】

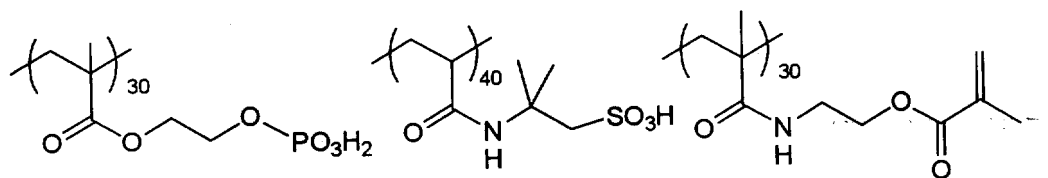
下塗り液（1）

・ 下記の下塗り化合物（1）	0.017g
・ メタノール	9.00g
・ 水	1.00g

40

【0194】

【化 3 2】



下塗り化合物 (1)

【0195】

10

得られた支持体表面の中心線平均粗さ (R a) を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.51 μm であった。

【0196】

2. 平版印刷版原版の作製

〔平版印刷版原版 (1) (フォトポリマー版材) の作製〕

上記下塗りを施した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液 (1) を乾燥塗布質量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、100 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間乾燥させ、画像記録層を形成した。その上に下記組成よりなる保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が 2.5 g/m^2 となるように塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間乾燥して平版印刷版原版 (1) を得た。

【0197】

20

<画像記録層塗布液 (1)>

・テトラメチロールメタンテトラアクリレート	20 g
・下記バインダーポリマー (1) (平均分子量 5 万)	30 g
・下記重合開始剤 (1)	1 g
・下記増感色素 (1)	0.5 g
・重合禁止剤前駆体 (本明細書例示化合物 I-17)	1 g
・ ϵ -フタロシアニン/バインダーポリマー (1) 分散物	2 g
・フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F177 (大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.5 g
・メチルエチルケトン	200 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	200 g

30

【0198】

【化 3 3】

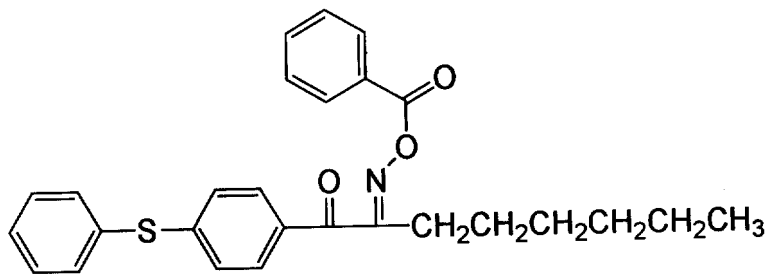


バインダーポリマー (1)

40

【0199】

【化 3 4】

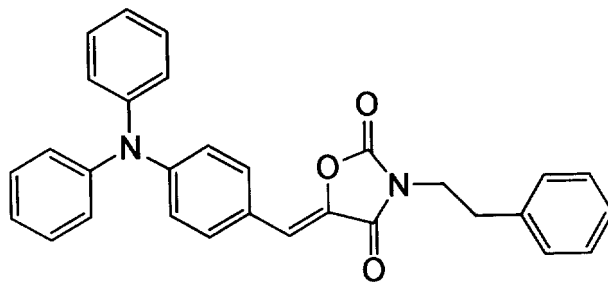


重合開始剤 (1)

10

【0 2 0 0】

【化 3 5】



増感色素 (1)

20

【0 2 0 1】

<保護層塗布液 (1)>

・ポリビニルアルコール (ケン化度 95 モル%、重合度 800)	40 g
・ポリビニルピロリドン (分子量 5 万)	5 g
・ポリ (ビニルピロリドン/酢酸ビニル (1/1)) 分子量 7 万	5 g
・水	950 g

30

【0 2 0 2】

〔平版印刷版原版 (2) (機上現像版材) の作製〕

上記下塗りを施した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布質量 1.0 g/m²の画像記録層を形成し、この上に上記の保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が 0.5 g/m²となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版 (2) を得た。

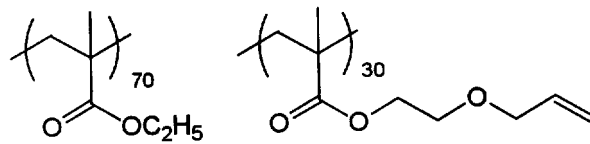
【0 2 0 3】

<画像記録層塗布液 (2)>

・上記重合開始剤（１）	0． 2 g	40
・上記増感色素（１）	0． 1 g	
・重合禁止剤前駆体（前記 I － 1 7）	0． 5 g	
・下記バインダーポリマー（２）（平均分子量 8 万）	6． 0 g	
・重合性化合物	1 2． 4 g	
イソシアヌール酸 E O 変性 トリアクリレート （東亜合成（株）製アロニックス M－ 3 1 5）		
・ロイコクリスタルバイオレット	0． 5 g	50
・テトラエチルアンモニウムクロリド	0． 1 g	
・下記のフッ素系界面活性剤（１）	0． 1 g	
・メチルエチルケトン	7 0． 0 g	

【0204】

【化36】

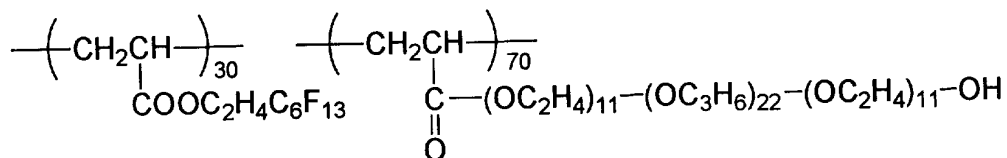


バインダーポリマー (2)

10

【0205】

【化37】



フッ素系界面活性剤 (1)

20

【0206】

〔平版印刷版原版 (3) (マイクロカプセル型機上現像版材) の作製〕

上記画像記録層塗布液 (2) を下記組成の画像記録層塗布液 (3) に変更した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (3) を得た。

【0207】

<画像記録層塗布液 (3)>

・上記重合開始剤 (1)	0. 2 g	
・上記増感色素 (1)	0. 1 g	
・重合禁止剤前駆体 (前記 I-17)	0. 5 g	
・上記バインダーポリマー (2) (平均分子量 8 万)	3. 0 g	30
・重合性化合物	6. 2 g	
イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレート		
(東亜合成 (株) 製アロニックス M-315)		
・ロイコクリスタルバイオレット	0. 5 g	
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0. 1 g	
・下記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	10. 0 g	
・メチルエチルケトン	35. 0 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	35. 0 g	
・水	10. 0 g	

【0208】

40

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアネート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D-110N) 10 g、イソシアヌール酸 EO 変性ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックス M-215) 4. 15 g、およびパイオニン A-41C (竹本油脂 (株) 製) 0. 1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液 (1) の固形分濃度を、20 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0. 25 μm であった。

50

【0209】

〔平版印刷版原版（4）の作製（平版印刷版原版（2）の比較例）〕

上記画像記録層塗布液（2）に、重合禁止剤（前記I-17）を添加しない以外は、平版印刷版原版（2）の作製と同様にして、平版印刷版原版（4）を得た。

【0210】

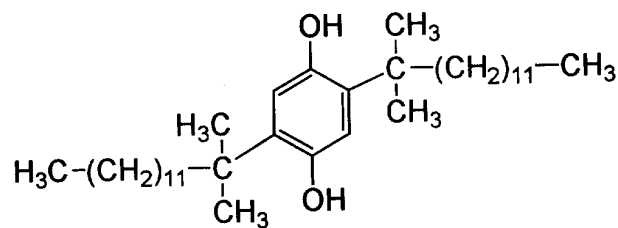
〔平版印刷版原版（5）の作製（平版印刷版原版（2）の比較例）〕

上記画像記録層塗布液（2）の重合禁止剤（前記I-17）0.5gを下記の重合禁止剤（1）0.36gに変更する以外は、平版印刷版原版（2）の作製と同様にして、平版印刷版原版（5）を得た。

【0211】

【化38】

10



重合禁止剤（1）

20

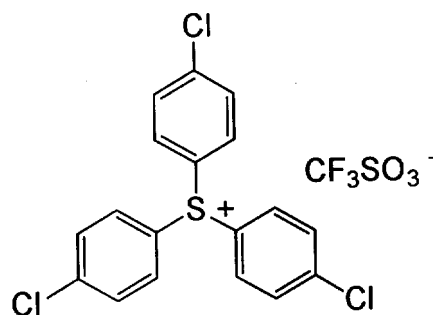
【0212】

〔平版印刷版原版（6）（機上現像版材、開始系変更）〕

画像記録層塗布液（2）の重合開始剤（1）を下記重合開始剤（2）に変更し、増感色素（1）を下記増感色素（2）に変更した以外は、平版印刷版原版（2）の作製と同様にして、平版印刷版原版（6）を得た。

【0213】

【化39】



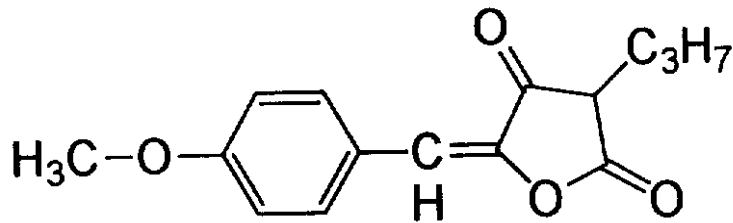
重合開始剤（2）

30

【0214】

40

【化 4 0】



増感色素 (2)

10

【0 2 1 5】

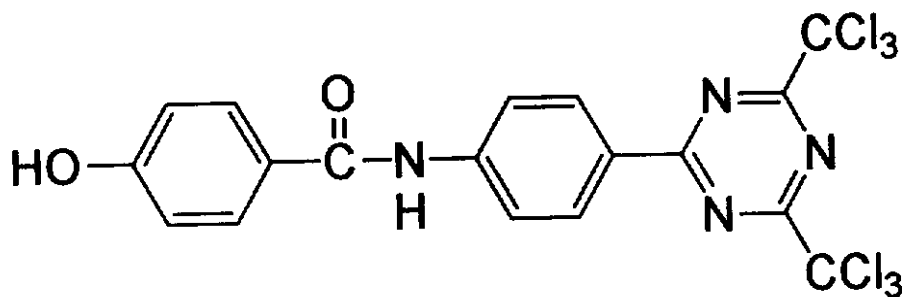
〔平版印刷版原版 (7) (機上現像版材、開始系変更) の作製〕

画像記録層塗布液 (2) の重合開始剤 (1) を下記重合開始剤 (3) に変更し、増感色素 (1) を添加しない以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (7) を得た。

【0 2 1 6】

【化 4 1】

20



重合開始剤 (3)

30

【0 2 1 7】

〔平版印刷版原版 (8) (機上現像版材、開始系変更) の作製〕

画像記録層塗布液 (2) を下記画像記録層塗布液 (4) に変更する以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (8) を得た。

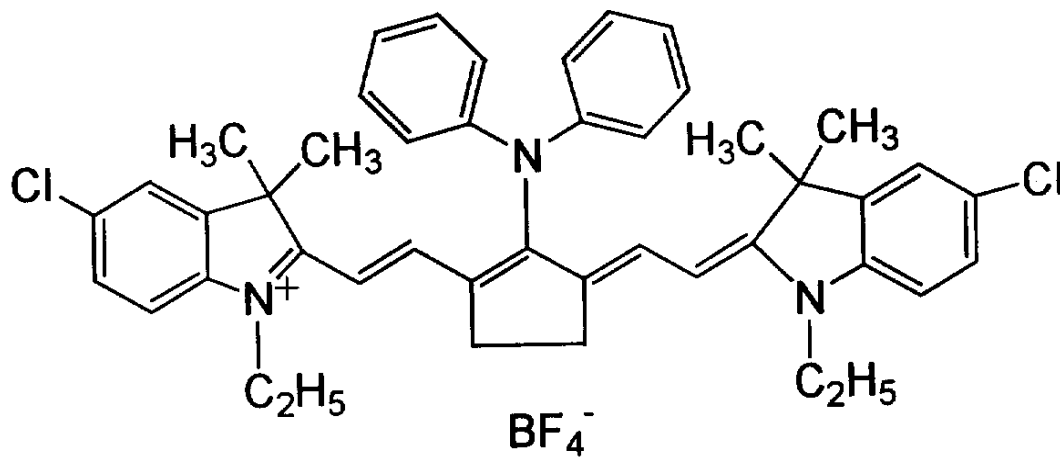
【0 2 1 8】

画像記録層塗布液 (4)

・ 下記赤外線吸収剤 (1)	0. 0 5 g	40
・ 下記重合開始剤 (4)	0. 2 0 g	
・ 重合禁止剤前駆体 (前記 I - 1 7)	0. 1 0 g	
・ 上記バインダーポリマー (2)	0. 5 0 g	
・ 重合性モノマー、アロニックス M-215 (東亜合成 (株) 製)	1. 0 0 g	
・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0. 0 2 g	
・ フッ素系界面活性剤 (1)	0. 1 0 g	
・ メチルエチルケトン	1 8. 0 g	

【0 2 1 9】

【化 4 2】



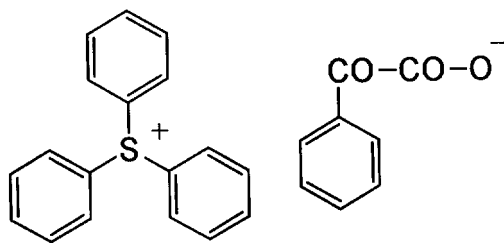
10

赤外線吸収剤 (1)

【0 2 2 0】

20

【化 4 3】



重合開始剤 (4)

30

【0 2 2 1】

〔平版印刷版原版 (9) (マイクロカプセル型機上現像版材、開始系変更) の作製〕

画像記録層塗布液 (3) を下記画像記録層塗布液 (5) に変更する以外は、平版印刷版原版 (3) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (9) を得た。

【0 2 2 2】

画像記録層塗布液 (5)

画像記録層塗布液 (5) は下記感光液 (1) およびマイクロカプセル液 (2) を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0 2 2 3】

40

感光液 (1)

・下記バインダーポリマー (3)	0. 1 6 2 g
・上記重合開始剤 (4)	0. 1 0 0 g
・下記赤外吸収剤 (2)	0. 0 2 0 g
・重合禁止剤前駆体 (前記 I - 1 7)	0. 0 5 g
・重合性化合物 (アロニックス M-215 (東亜合成 (株) 製))	0. 3 8 5 g
・上記フッ素系界面活性剤 (1)	0. 0 4 4 g
・メチルエチルケトン	1. 0 9 1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8. 6 0 9 g

【0 2 2 4】

50

マイクロカプセル液 (2)

・下記の通り合成したマイクロカプセル (2)

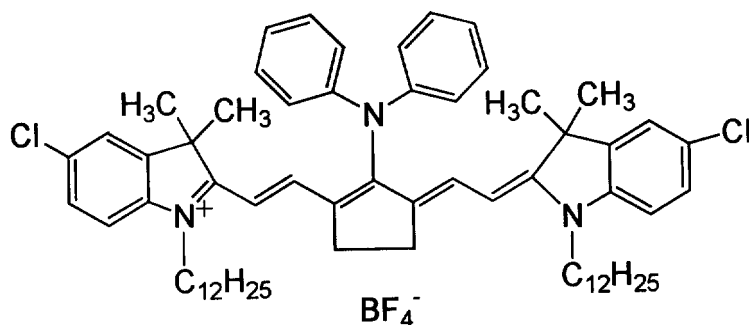
2. 640 g

・水

2. 425 g

【0225】

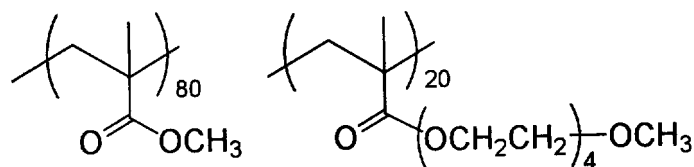
【化44】



赤外線吸収剤 (2)

【0226】

【化45】



バインダーポリマー (3)

【0227】

(マイクロカプセル (2) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬(株)製、SR444) 3.15 g、上記の赤外線吸収剤 (2) 0.35 g、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山本化成(株)製ODB) 1 g、およびパイオニンA-41C (竹本油脂(株)製) 0.1 gを酢酸エチル17 gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40 gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25 gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2 μmであった。

【0228】

[平版印刷版原版 (10) ~ (13) (機上現像版材、重合禁止剤前駆体の変更) の作製]

画像記録層塗布液 (2) の重合禁止剤前駆体 I-17 を各々本明細書記載の重合禁止剤前駆体例示化合物 I-5、I-6、I-7、I-8 に変更する以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (10) ~ (13) を各々得た。

【0229】

[平版印刷版原版 (14) (機上現像版材、保護層なし) の作製]

画像記録層上に、保護層を設けない以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして

10

20

30

40

50

、平版印刷版原版（１４）を得た。

【０２３０】

平版印刷版原版（１５）（機上現像版材、保護層なし）の作製

画像記録層上に、保護層を設けない以外は、平版印刷版原版（８）の作製と同様にして、平版印刷版原版（１５）を得た。

【０２３１】

３．画像露光方法

＜平版印刷版原版（１）～（７）、（１０）～（１４）の露光＞

平版印刷版原版を図４に示すDMD空間変調素子を用いた光学系からなる露光ヘッドを使用して、発振波長４０５nm（平版印刷版原版（１）～（５）、（１０）～（１４））または３７５nm（平版印刷版原版（６）～（７））の半導体レーザーにて、出力２mW、周長９００mmの外周ドラム、ドラム回転数８００rpm、解像度２４００dpi、１画素描画時間０．９μ秒の条件で露光した。

10

【０２３２】

＜平版印刷版原版（８）～（９）、（１５）の露光＞

水冷式４０W赤外線（８３０nm）半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力９W、外周ドラム回転数２１０rpm、解像度２４００dpiの条件で露光した。

【０２３３】

４．加熱処理方法

画像露光後の平版印刷版原版をオープンに入れ、熱風を吹き付けて加熱し、１４０℃に、１００秒間保持した。

20

【０２３４】

５．現像処理

＜平版印刷版原版（１）の現像処理＞

画像露光、加熱処理済みの原版の現像処理を、DP-4現像液（富士写真フイルム（株）製）を水で１８倍に希釈し３０℃で、１５秒間浸漬して行った。次にGU-7（富士写真フイルム（株）製）ガム液を水で２倍に希釈し版面を処理した。

【０２３５】

＜平版印刷版原版（２）～（１５）の現像処理＞

下記印刷方法に記載のとおり、画像露光、加熱処理済みの原版を現像処理することなく印刷機に装着し、機上現像を行った。

30

【０２３６】

６．印刷方法

平版印刷版原版（１）は、得られた画像露光、加熱処理済み原版の現像処理を行った後に、ハイデルベルグ社製印刷機SORMに取り付け、湿し水（EU-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝１／８９／１０（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時６００枚の印刷速度で印刷を行った。

【０２３７】

平版印刷版原版（２）～（１３）は、得られた画像露光、加熱処理済み原版を現像処理することなく、各々、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け、湿し水（IF201（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水＝４／９６（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時６０００枚の印刷速度で印刷を行った。

40

【０２３８】

７．平版印刷版原版の白灯安全性評価

露光されていない平版印刷版原版を、上記の方法で加熱処理した後、白色蛍光灯下に置き、平版印刷版原版の表面で４００luxの光量になる条件下に設置し、曝光を行った。これら白灯下に曝した平版印刷版原版を、現像処理が必要なものは現像処理を行った後、

50

上記同様、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M のシリンダーに取り付け、100枚の印刷を行った後、インキ汚れが生じない白色蛍光灯下での曝光時間を300分まで計測した。この時間が長いほど、白灯安全性が良好であるといえる。

【0239】

〔実施例1〕

平版印刷版原版(1)を上記の通り、画像露光、加熱処理、現像処理、印刷を1000枚実施し、非画像部の汚れがなく、十分な画像部のインク濃度を有する良好な印刷物を得た。

また、白灯安全性評価の結果は、表1に示す通りであった。

【0240】

10

〔実施例2～13および比較例1〕

平版印刷版原版(2)～(4)、(6)～(15)を上記の通り、画像露光、加熱処理し、現像処理することなく、印刷機に取り付け、印刷を100枚実施した。この時点で、印刷機上での画像記録層の未露光部の除去が完了しており、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られた。その後、さらに、印刷を10000枚実施し、非画像部の汚れがなく、十分な画像部のインク濃度を有する良好な印刷物を得た。

また、白灯安全性評価の結果は、表1に示す通りであった。

なお、実施例6, 7, 13は参考例である。

【0241】

〔比較例2〕

20

加熱処理をしない以外は、実施例2と同様にして、平版印刷版原版(2)を画像露光し、加熱処理および現像処理することなく、印刷機に取り付け、印刷を100枚実施した。この時点で、印刷機上での画像記録層の未露光部の除去が完了しており、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られた。その後、さらに、印刷を10000枚実施し、非画像部の汚れがなく、十分な画像部のインク濃度を有する良好な印刷物を得た。

しかしながら、白灯安全性評価の結果は、表1に示す通り、悪いものであった。

【0242】

〔比較例3〕

平版印刷版原版(5)を上記の通り、画像露光、加熱処理し、現像処理することなく、印刷機に取り付け、印刷を100枚実施した。この時点で、印刷機上での画像記録層の未露光部の除去が完了しており、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られた。その後、さらに、印刷を10000枚実施したが、非画像部の汚れはないものの、5000枚目以降から、画像部のインク濃度が低下し、良好な印刷物が得られなくなった。また、白灯安全性評価の結果は、表1に示す通りであった。

30

【0243】

【表 1】

表 1

	平版印刷版 原版	重合禁止剤 前駆体	保護層	加熱処理	画像露光 レーザー波長 [nm]	白灯安全性 [分]
実施例 1	(1)	I-17	あり	あり	405	150
実施例 2	(2)	I-17	あり	あり	405	210
実施例 3	(3)	I-17	あり	あり	405	240
実施例 4	(6)	I-17	あり	あり	375	270
実施例 5	(7)	I-17	あり	あり	375	270
実施例 6	(8)	I-17	あり	あり	830	300
実施例 7	(9)	I-17	あり	あり	830	300
実施例 8	(10)	I-5	あり	あり	405	180
実施例 9	(11)	I-6	あり	あり	405	180
実施例 10	(12)	I-7	あり	あり	405	210
実施例 11	(13)	I-8	あり	あり	405	240
実施例 12	(14)	I-17	なし	あり	405	300
実施例 13	(15)	I-17	なし	あり	830	300
比較例 1	(4)	なし	あり	あり	405	10
比較例 2	(2)	I-17	あり	なし	405	10
比較例 3	(5)	なし (重合禁止剤 添加)	あり	あり	405	210

【0244】

上記の結果から明らかなように、本発明の画像記録材料、特に好適に使用可能な平版印刷版原版では、画像露光後の加熱処理により、画像記録層の重合反応を抑止することができ、画像露光時の平版印刷版の感度を低下させることなく、良好な白灯安全性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0245】

【図 1】画像露光装置の構成を示す側面図である。

【図 2】露光後加熱方法（面で加熱）の露光装置の構成を示す側面図である。

【図 3】図 1 に示される画像露光装置における露光ヘッド（露光同時局所加熱）およびその送り機構を示す斜視図である。

【図 4】図 1 に示される画像露光装置における露光ヘッド（露光後局所加熱）およびその送り機構を示す斜視図である。

【符号の説明】

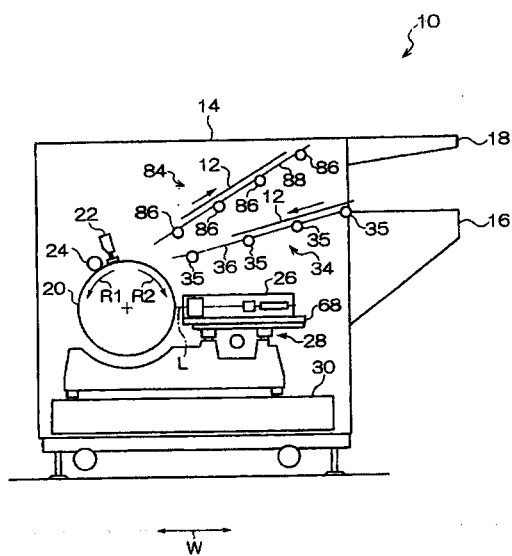
【0246】

- 10 画像露光装置
- 12 平版印刷版原版
- 14 ケーシング

1 6	給版台	
1 8	排出トレ	
2 0	アウトードラム	
2 2	チャック機構（保持部材）	
2 4	ガイドローラー	
2 6	露光ヘッド（露光手段）	
2 8	送り機構（露光手段）	
3 0	光源ボックス	
3 2	光源装置	
3 4	給送機構	10
3 5	搬送ローラー	
3 6	ガイド部材	
3 8	加熱装置	
4 0	耐熱性フィルム	
4 2	フィルムガイド	
4 4	加圧ローラー	
4 5	ベンド部	
4 6	吹き出し口	
4 8	加熱部	
5 0	送気部	20
5 2	弾性層	
5 4	励磁コイル	
5 6	温度センサー	
5 8	レンズユニット	
6 0	ファイバホルダ（露光ヘッド）	
6 2	ガイドレール	
6 4	モーターユニット	
6 6	ねじ軸	
6 8	キャリア（キャリア部材）	
6 9	雌ねじ部材	30
7 0	光ファイバ	
7 2	レーザー	
7 4	ヒートシンク	
7 6	コネクタアレイ	
7 8	ケーブルベア	
8 0	ベアガイド	
8 2	リンク片	
8 4	搬出機構	
8 6	搬送ローラー	
8 8	ガイド部材	40
1 4 0	加熱ファンユニット（加熱手段）	
1 4 2	フレキシブルダクト（加熱手段）	
1 4 4	熱風ノズル（加熱手段）	
1 4 6	加熱部材	
1 4 8	コイルユニット	
1 5 0	芯金	
L	レーザー光	
R 1、R 2	ドラム回転方向	
S	露光ヘッドの送り方向	
A I R	露光領域	50

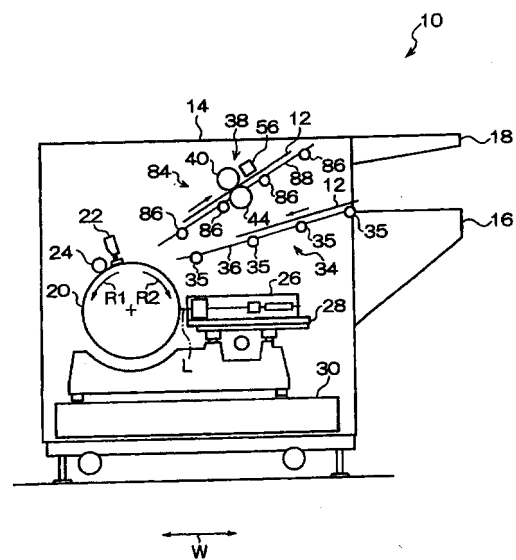
A_HT 加熱領域

【図 1】



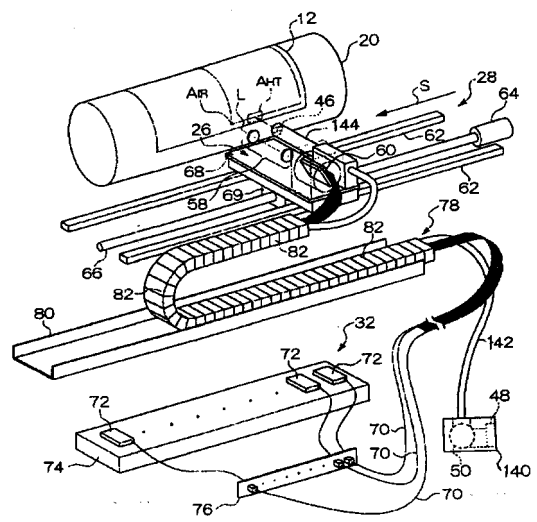
露光装置図 1 : 画像露光装置の構成を示す側面図

【図 2】



露光装置図 2：露光後加熱方法（面で加熱）による画像露光装置の構成を示す側面図

【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-202483 (JP, A)
特開昭47-008657 (JP, A)
特開2002-107916 (JP, A)
特開2002-202594 (JP, A)
特開平04-238353 (JP, A)
米国特許第04168982 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41N 1/14