

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5247261号  
(P5247261)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.

B41N 1/14 (2006.01)  
G03F 7/038 (2006.01)  
G03F 7/00 (2006.01)

F 1

B41N 1/14  
G03F 7/038 501  
G03F 7/00 503

請求項の数 7 (全 115 頁)

(21) 出願番号 特願2008-170831 (P2008-170831)  
(22) 出願日 平成20年6月30日 (2008.6.30)  
(65) 公開番号 特開2009-29124 (P2009-29124A)  
(43) 公開日 平成21年2月12日 (2009.2.12)  
審査請求日 平成23年1月28日 (2011.1.28)  
(31) 優先権主張番号 特願2007-174561 (P2007-174561)  
(32) 優先日 平成19年7月2日 (2007.7.2)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311  
富士フィルム株式会社  
東京都港区西麻布2丁目26番30号  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳  
(74) 代理人 100084995  
弁理士 加藤 和詳  
(74) 代理人 100085279  
弁理士 西元 勝一  
(74) 代理人 100099025  
弁理士 福田 浩志  
(72) 発明者 大屋 豊尚  
静岡県榛原郡吉田町川尻400番地 富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

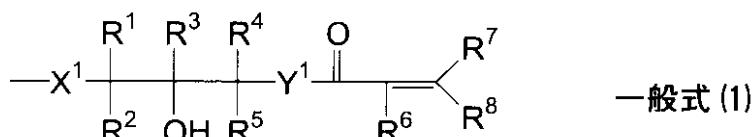
(54) 【発明の名称】平版印刷版原版、及びそれを用いた印刷方法

## (57) 【特許請求の範囲】

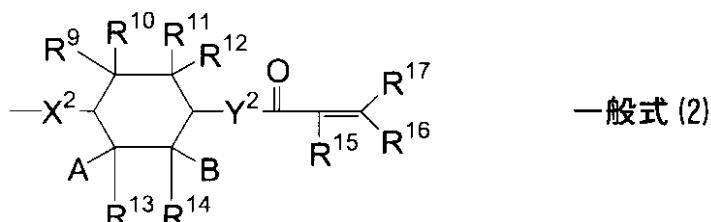
## 【請求項 1】

親水性支持体上に、(A)赤外線吸収剤、(B)重合開始剤、(C)重合性モノマー、及び、(D)アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、下記一般式(1)で表される基及び下記一般式(2)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

## 【化1】



10



20

[一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。 $X^1$ 及び $Y^1$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。一般式(2)中、 $R^9 \sim R^{17}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。A及びBは、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表すが、少なくとも一方はOH基である。 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。]

#### 【請求項2】

前記一般式(1)で表される基及び前記一般式(2)で表される基が、それぞれ、以下に示す条件を満たす構造を有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、各々独立に、-O-又は- $NR^{20}$ -を表す。

一般式(2)中、 $R^9 \sim R^{17}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、A及びBは、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表すが、少なくとも一方はOH基であり、 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、-O-又は- $NR^{21}$ -を表す。

ここで、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

#### 【請求項3】

前記(D)の高分子化合物が、アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、前記一般式(1)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

#### 【請求項4】

前記画像記録層が、マイクロカプセル又はミクロゲルを含有することを特徴する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

#### 【請求項5】

前記親水性支持体上に、8mg/m<sup>2</sup>以上のSi原子が付着していることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

#### 【請求項6】

前記画像記録層が、露光後、印刷機上で印刷インキと湿し水とが供給されて未露光部分が除去されることにより画像形成可能であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

#### 【請求項7】

請求項6に記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、印刷インキと湿し水とを供給して印刷する印刷工程と、を有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする印刷方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、レーザーによる画像記録が可能であり、且つ、機上現像が可能な平版印刷版原版、及びそれを用いた印刷方法に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版

10

20

30

40

50

印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤含有現像液によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

#### 【0003】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化又は簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心こととなっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなっている。10

#### 【0004】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で画像記録層の不要部分を除去して平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤又は湿し水とインキとの乳化物に溶解し又は分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラ類やプランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤などの浸透によって画像記録層の凝集力又は画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラ類やプランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。20

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

#### 【0005】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及ってきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トウ・プレート技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。30

#### 【0006】

上述したような製版作業の簡素化、乾式化又は無処理化では、露光後の画像記録層が現像処理によって定着されていないので感光性を有し、印刷までの間にかぶってしまう可能性があるため、明室又は黄色灯下で取り扱い可能な画像記録層及び光源が必要とされる。

そのようなレーザー光源としては、波長 760 ~ 1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザー及び YAG レーザー等の固体レーザーは、高出力かつ小型のものを安価に入手できるようになったことから、極めて有用である。また、UV レーザーも用いることができる。40

#### 【0007】

この赤外線レーザーで画像記録をする機上現像型の平版印刷版原版として、例えば、特許文献 1 には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた画像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献 1 には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水及び／又はインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現50

像性を示すものの、画像強度が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題を有していた。

#### 【0008】

また、特許文献2及び3には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が記載されている。

更に、特許文献4～5には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する感光層を設けた平版印刷版原版が記載されている。更にエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する高分子化合物を含有する感光層を設けた平版印刷版が記載されている。このように重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有するが、機上現像性が不十分であり、特に、日数経時後に機上現像性大きく低下する問題を有していた。10

一方、機上現像性改良のためには、例えば、特許文献6に記載されているように、エーテル基、エステル基及びアミド基のうち少なくとも1つを分子内に有する高分子化合物を用いる方法が挙げられるが、この方法では耐刷性が不十分であるといった問題を有していた。

なお、現像処理が施される平版印刷版原版であっても、未露光部（非画像部）の現像除去性の向上と、耐刷性の向上との両立が望まれているのが現状である。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

20

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

【特許文献5】特開2006-111860号公報

【特許文献6】特開2006-116941号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

従って、本発明は、良好な耐刷性を維持しつつ、且つ、良好な現像除去性を達成しうる平版印刷版原版、及びそれを用いた印刷方法を提供することを目的とし、この目的を達成することを課題とする。30

【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者らは、種々の高分子化合物を検討した結果、特定位置にヒドロキシル基を有する重合性官能基を有する骨格、及びアルキレンオキシ骨格を有する高分子化合物を添加した画像記録層に用いることにより、充分な耐刷性を有し、且つ、良好な現像除去性を達成しうる（機上現像型の）平版印刷版原版を達成できることを見出し、本発明に到達した。

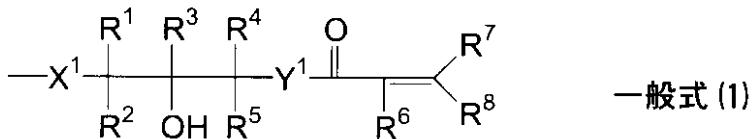
#### 【0011】

即ち、本発明は以下の通りである。

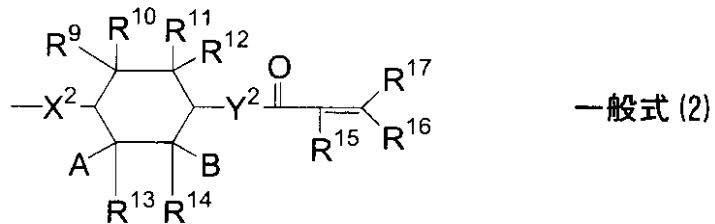
(1) 親水性支持体上に、(A)赤外線吸収剤、(B)重合開始剤、(C)重合性モノマー、及び、(D)アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、下記一般式(1)で表される基及び下記一般式(2)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。40

#### 【0012】

## 【化1】



一般式(1)



一般式(2)

10

## 【0013】

上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。  
 $X^1$ 及び $Y^1$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。上記一般式(2)中、 $R^9 \sim R^{17}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。 $A$ 及び $B$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表すが、少なくとも一方はOH基である。 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

20

## 【0014】

(2) 前記一般式(1)で表される基及び前記一般式(2)で表される基が、それぞれ、以下に示す条件を満たす構造を有することを特徴とする前記(1)に記載の平版印刷版原版。

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、各々独立に、-O-又は-NR<sup>20</sup>-を表す。

一般式(2)中、 $R^9 \sim R^{17}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 $A$ 及び $B$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表すが、少なくとも一方はOH基であり、 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、-O-又は-NR<sup>21</sup>-を表す。

ここで、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

30

## 【0015】

(3) 前記(D)の高分子化合物が、アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、前記一般式(1)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の平版印刷版原版。

## 【0016】

(4) 前記画像記録層が、マイクロカプセル又はミクロゲルを含有することを特徴する前記(1)～(3)のいずれか1に記載の平版印刷版原版。

(5) 前記親水性支持体上に、8mg/m<sup>2</sup>以上のSi原子が付着していることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1に記載の平版印刷版原版。

40

(6) 前記画像記録層が、露光後、印刷機上で印刷インキと湿し水とが供給されて未露光部分が除去されることにより画像形成可能であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか1に記載の平版印刷版原版。

(7) 前記(6)に記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、印刷インキと湿し水とを供給して印刷する印刷工程と、を有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする印刷方法。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、良好な耐刷性を維持しつつ、且つ、良好な現像除去性を達成しうる平

50

版印刷版原版、及びそれを用いた印刷方法を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0018】**

**平版印刷版原版**

本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に、(A)赤外線吸収剤、(B)重合開始剤、(C)重合性モノマー、及び(D)アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、一般式(1)で表される基及び一般式(2)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物(以下、適宜、「特定高分子化合物」と称する。)を含有する画像記録層を有することを特徴とする。特に、画像記録層が、露光後、印刷機上で印刷インキと湿し水とが供給されて未露光部分が除去される(即ち、機上現像される)ことにより画像形成可能であることが好ましい。10

また、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に設けられた画像記録層上に、更に保護層を有する構成であってもよい。

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。

**【0019】**

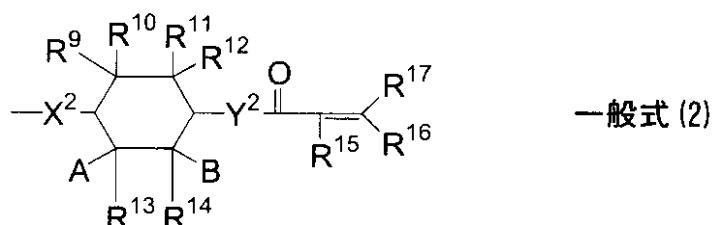
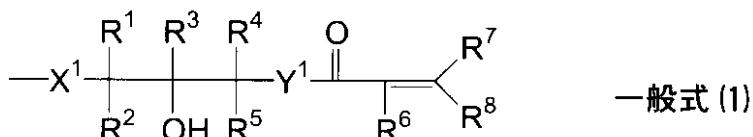
**<画像記録層>**

**[ (D) 特定高分子化合物 ]**

本発明では、画像記録層の皮膜特性や機上現像性の向上のため、バインダーポリマーとして、(D)アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、下記一般式(1)で表される基及び下記一般式(2)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物を含有する。20

**【0020】**

**【化2】**



**【0021】**

上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。上記一般式(2)中、R<sup>9</sup>～R<sup>17</sup>は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。A及びBは、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表すが、少なくとも一方はOH基である。X<sup>2</sup>及びY<sup>2</sup>は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。30

**【0022】**

本発明における特定高分子化合物は、アルキレンオキシ基を有すると共に、一般式(1)又は一般式(2)に示されるように親水性のヒドロキシル基を側鎖に有することにより、非画像部(未露光部)における現像除去性や機上現像性を高めることができる。

その一方、画像部(露光部)においては、一般式(1)又は(2)で表される基の末端の重合性基が、特定高分子化合物同士や(C)重合性モノマーと架橋反応することにより、隣接して存在するヒドロキシル基が架橋ネットワークの中に取込まれることで、親水性が発現され難くなり、親油性(疎水的)になると考えられる。一般的に、平版印刷版原版40

における耐刷性は、画像部の膜強度が十分であること、親油性であることで向上する。そのため、本発明の平版印刷版原版では、特定高分子化合物を用いることで架橋密度が高められて画像部の膜強度が向上すると共に、親油性も高くなることから、優れた耐刷性を得ることができるものと考えられる。

以上のことから、本発明の平版印刷版原版は、現像除去性や機上現像性の向上と、耐刷性の向上と、が両立できるものと推定される。

本発明における特定高分子化合物としては、現像除去性や機上現像性、耐刷の観点から、アルキレンオキシ基を分子内に含み、且つ、一般式(1)で表される基の少なくとも1種を側鎖に有する高分子化合物であることが好ましく、特に、一般式(1)で表される基を側鎖の末端に有する高分子化合物ことが好ましい。

10

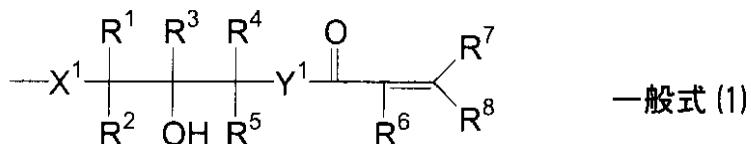
#### 【0023】

(一般式(1)で表される基)

まず、本発明における特定高分子化合物を構成する下記一般式(1)で表される基について説明する。

#### 【0024】

【化3】



20

#### 【0025】

上記一般式(1)中、R¹～R⁸は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。X¹、及びY¹は、単結合又は、2価の連結基を表す。

前記一般式(1)において、R¹～R⁸が1価の置換基である場合、該1価の置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基等が挙げられる。

30

これらの中でも、機上現像性と耐刷性とのバランスに特に優れている平版印刷版原版が得られるといった点から、R¹～R⁸は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましい。

#### 【0026】

R¹～R⁶で表されるアルキル基としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基を挙げられる。

40

#### 【0027】

R¹～R⁶で表されるアルキル基が置換基を有する場合（すなわち、置換アルキル基である場合）、置換アルキル基のアルキル部分としては、上述した炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましい炭素原子数の範囲についても上記アルキル基と同様である。

#### 【0028】

50

上記置換アルキル基の好ましい具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、*s*-ブトキシブチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、ピリジルメチル基、テトラメチルピペリジニルメチル基、N-アセチルテトラメチルピペリジニルメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基。  
10

## 【0029】

カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノブチル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、等を挙げることができる。

## 【0030】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>で表されるアルキル基に導入可能な置換基としては、上記置換アルキル基の説明中に記載された置換基の他、以下に例示する非金属原子から構成される1価の置換基も挙げられる。上述した置換基を含む好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基。  
30  
40

## 【0031】

アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、  
50

アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N , N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N , N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基基(スルホナト基と称す)、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N , N - ジアルキルスルフィイナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N , N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N , N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N , N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、

## 【0032】

ホスホノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基基(ホスホナト基と称する。)、ジアルキルホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)「alkyl=アルキル基、以下同」、ジアリールホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)「aryl=アリール基、以下同」、アルキルアリールホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナト基と称する。)、モノアリールホスホノ基(-PO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナト基と称する。)、ホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基基(ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナトオキシ基と称する。)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナトオキシ基と称する。)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基、等が挙げられる。

## 【0033】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>で表されるアルキル基に導入可能な置換基におけるアルキル部分の具体例としては、上述したR<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>が置換アルキル基である場合と同様であり、好ましい範囲も同様である。

また、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>で表されるアルキル基に導入可能な置換基におけるアリール部分の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N - フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、等を挙げることができる。

## 【0034】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>で表されるアルケニル基としては、炭素原子数2から20のアルケニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数2から10までのアルケニル基が好ましく、炭素原子数2から8までのアルケニル基がより好ましい。アルケニル基は、更に置換基を有していてもよい。導入可能な置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基を挙げることができ、ハロゲン原子、炭素原子数1から10までの直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が好ましい。アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブチニル基、シンナミル基、1 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、1 - オクテニル基、1 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - ブチニル基、2 - フエ

10

20

30

40

50

ニル - 1 - エテニル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、アリル基、2 - プテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチル - 3 - プテニル基、3 - メチル - 2 - プテニル基、等が挙げられる。

#### 【0035】

$R^1 \sim R^6$  で表されるアルキニル基としては、炭素原子数 2 から 20 のアルキニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数 2 から 10 までのアルキニル基が好ましく、炭素原子数 2 から 8 までのアルキニル基がより好ましい。その具体例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、等が挙げられる。

#### 【0036】

$R^1 \sim R^6$  で表されるアリール基としては、ベンゼン環、2 個から 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

#### 【0037】

また、 $R^1 \sim R^6$  で表されるアリール基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、非金属原子から構成される 1 価の置換基が挙げられる。導入される置換基の好ましい例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基の説明において、記載したものを持げることができます。

#### 【0038】

$R^1 \sim R^6$  で表されるヘテロ環基としては、3 員環から 8 員環のヘテロ環基が好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む 3 ~ 6 員環のヘテロ環基がより好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む 5 ~ 6 員環のヘテロ環基が更に好ましい。具体的には、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

#### 【0039】

また、 $R^1 \sim R^6$  で表されるヘテロ環基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、非金属原子から構成される 1 価の置換基が挙げられる。導入される置換基の好ましい例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基の説明において、記載したものを持げることができます。

#### 【0040】

$R^1 \sim R^6$  で表されるシリル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数 0 から 30 のシリル基が好ましく、炭素数 3 から 20 のシリル基がより好ましく、炭素数 3 から 10 のシリル基が更に好ましい。その具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、シクロヘキシリジメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基等が挙げられる。

#### 【0041】

$R^1 \sim R^6$  で表されるチオエーテル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数 0 から 30 のチオエーテル基が好ましく、炭素数 3 から 20 のチオエーテル基がよりこのま

10

20

30

40

50

しく、炭素数1から10のチオエーテル基がより好ましい。

その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシリチオ基などのアルキルチオ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基等が挙げられる。

#### 【0042】

$R^1 \sim R^6$ で表される置換オキシ基( $R^{0 \sim 6}O^-$ )としては、 $R^{0 \sim 6}$ が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、並びにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基並びに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基( $R^{0 \sim 7}CO^-$ )としては、 $R^{0 \sim 7}$ が、先の例として挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基のものを挙げができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシリオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

#### 【0043】

$R^1 \sim R^6$ で表されるアミノ基はアミド基も含む置換アミノ基であってもよい。アミド基も含む置換アミノ基( $R^{0 \sim 8}NH^-$ 、 $(R^{0 \sim 9})(R^{0 \sim 10})N^-$ )としては、 $R^{0 \sim 8}$ 、 $R^{0 \sim 9}$ 、 $R^{0 \sim 10}$ が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。なお $R^{0 \sim 9}$ と $R^{0 \sim 10}$ とは結合して環を形成してもよい。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリール、ウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキル

10

20

30

40

50

アシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基におけるアシル基( $R^{0\sim 7}CO-$ )の $R^{0\sim 7}$ は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

## 【0044】

$R^1 \sim R^6$ で表される置換スルホニル基( $R^{0\sim 1\sim 1}-SO_2-$ )としては、 $R^{0\sim 1\sim 1}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換又は未置換のスルファモイル基、を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N - アルキル-N - アリールスルファモイル基、等が挙げられる。

## 【0045】

$R^1 \sim R^6$ で表されるスルホナト基(- $SO_3-$ )は、スルホ基(- $SO_3H$ )の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンとともに使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等)が挙げられる。

## 【0046】

$R^1 \sim R^6$ で表される置換カルボニル基( $R^{0\sim 1\sim 3}-CO-$ )としては、 $R^{0\sim 1\sim 3}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル-N' - アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。これらの内、より好ましい置換カルボニル基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基並びにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ジメチルアミノフェニルエテニルカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、N - メチルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基、N, N - ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

## 【0047】

$R^1 \sim R^6$ で表される置換スルフィニル基( $R^{0\sim 1\sim 4}-SO-$ )としては、 $R^{0\sim 1\sim 4}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N, N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル-N - アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシリスルフィニ

10

20

30

40

50

ル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0048】

$R^1 \sim R^6$  で表される置換ホスホノ基とは、ホスホノ基上の水酸基の一つ若しくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、並びにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0049】

$R^1 \sim R^6$  で表されるホスホナト基 ( $-PO_3H^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ ) とは、ホスホ基 ( $-PO_3H_2$ ) の、酸第一解離若しくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、並びに金属イオン類 ( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等) が挙げられる。

【0050】

$R^1 \sim R^6$  で表される置換ホスホナト基とは、前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3H(a1kyl)$ )、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) の共役塩基が挙げられる。

【0051】

中でも、 $R^1 \sim R^6$  としては、各々独立に、水素原子、又はアルキル基であることが最も好ましく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s* - ブチル基、*t* - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基であることが好ましい。

【0052】

本発明において、一般式 (1) 中の  $R^1 \sim R^5$  は、合成原料の入手性、及び現像除去性や基上現像性の点から、全てが水素原子であるか、炭素原子数 6 以下のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s* - ブチル基、*t* - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基) であることが好ましい。

また、 $R^6$  としては、保存安定性及び、合成容易性の観点から、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s* - ブチル基、*t* - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基) が最も好ましい。

【0053】

また、一般式 (1) において、 $R^7$  及び  $R^8$  としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基などが挙げられ、中でも、耐刷性及び原料入手性の点から、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基が最も好ましく、その両方が水素原子であることが特に好ましい。

置換基を有していてもよいアルキル基の具体例としては、 $R^1 \sim R^6$  と同様のものが挙げられる。

【0054】

$R^7$ 、及び  $R^8$  で表されるアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0055】

$R^7$ 、及び  $R^8$  で表される置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル

10

20

30

40

50

基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ジメチルアミノフェニルエテニルカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

## 【0056】

R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>で表されるスルホ基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、等が挙げられる。

## 【0057】

R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>で表される置換基を有していてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基が挙げられる。

## 【0058】

R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>で表される置換基を有していてもよいアルコキシ基、及び置換基を有していてもよいアリールオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基が挙げられる。

## 【0059】

連結基X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

ここで、X<sup>1</sup>は、特定高分子化合物の主鎖骨格と一般式(1)で表される基との連結基を表す。

X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>で表される2価の連結基が2価の有機連結基である場合、その2価の有機連結基としては、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものであることが好ましい。

## 【0060】

具体的には、X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、各々独立に、-O-又は-NR<sup>2,0</sup>-であることが好ましい。ここで、R<sup>2,0</sup>は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

R<sup>2,0</sup>で表されるアルキル基として好ましくは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基を挙げられる。

## 【0061】

また、R<sup>2,0</sup>で表されるアリール基として好ましくは、ベンゼン環、2個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これら

10

20

30

40

50

の中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0062】

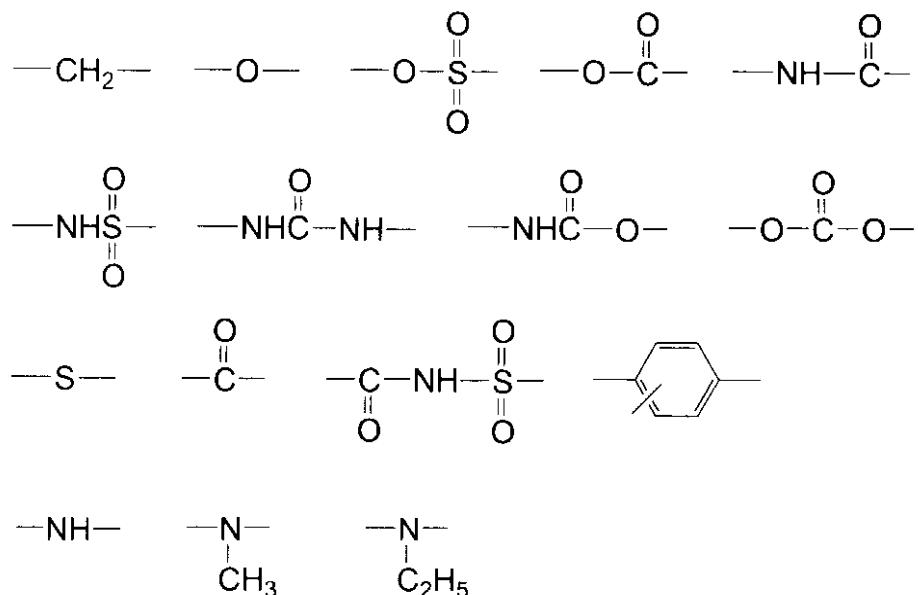
また、 $R^{2\sim 0}$ で表されるアルキル基、又はアリール基は、基を構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、非金属原子から構成される1価の置換基が挙げられる。この1価の置換基としては、前述の $R^1 \sim R^6$ で表されるアルキル基に導入可能な置換基として挙げられているものが、好ましく用いられる。

【0063】

$X^1$ 及び $Y^1$ で表される2価の連結基として、より具体的には、下記の2価の基、又は、それらが適宜組み合わさって構成される基を挙げができる。

【0064】

【化4】



【0065】

より具体的には、 $X^1$ 及び $Y^1$ で表される2価の連結基は、下記構造式で表される2価の基であることが好ましい。

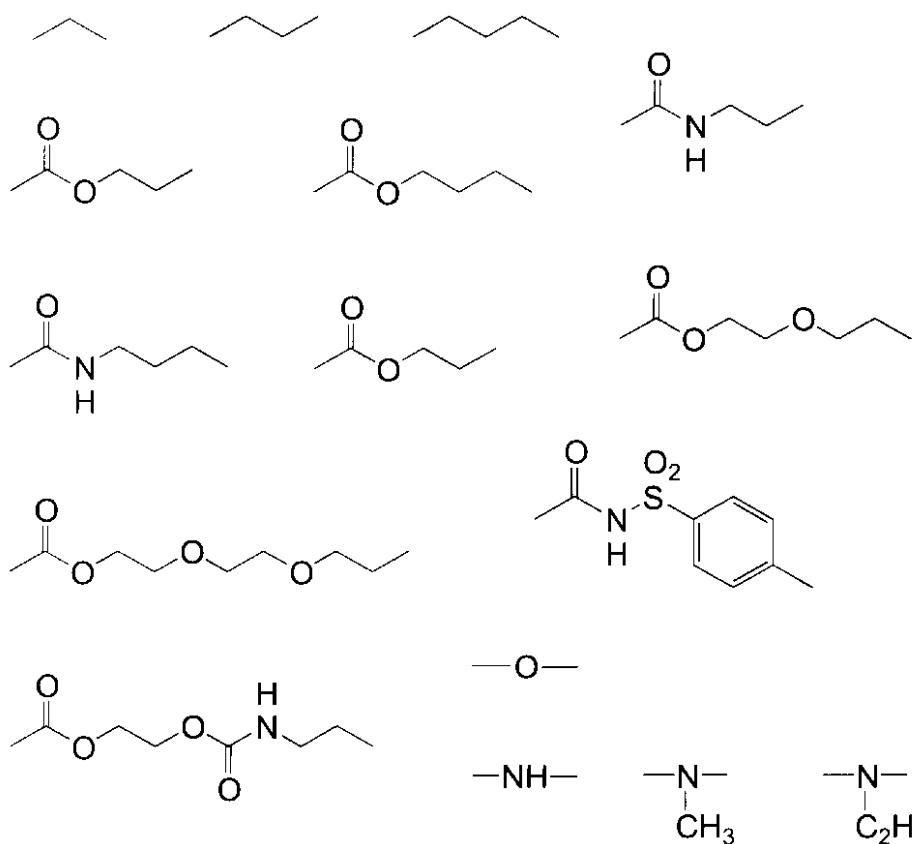
【0066】

10

20

30

## 【化5】



10

20

30

## 【0067】

本発明において、 $X^1$  及び  $Y^1$  で表される 2 倍の連結基は、 $-\text{O}-$ 、又は  $-\text{NH}-$  であることが特に好ましい。

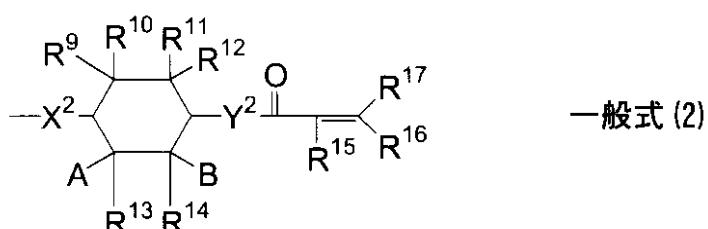
## 【0068】

(一般式(2)で表される基)

次に、本発明における特定高分子化合物を構成する下記一般式(2)で表される基について説明する。

## 【0069】

## 【化6】



40

## 【0070】

上記一般式(2)中、 $R^9 \sim R^{17}$  は、各々独立に、水素原子又は 1 値の置換基を表す。A 及び B は、各々独立に、水素原子又は 1 値の置換基を表すが、少なくとも一方は  $\text{OH}$  基である。 $X^2$  及び  $Y^2$  は、各々独立に、単結合又は 2 値の連結基を表す。

## 【0071】

一般式(2)において、 $R^9 \sim R^{15}$ 、A、及び B が 1 値の置換基である場合、1 値の置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換

50

スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基等が挙げられる。

これらの中でも、機上現像性と耐刷性とのバランスに特に優れている平版印刷版原版が得られるといった点から、 $R^9 \sim R^{15}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましい。

各置換基の具体的な態様は、上記一般式(1)における $R^1 \sim R^6$ で表される1価の置換基と同様である。

#### 【0072】

中でも、 $R^9 \sim R^{15}$ としては、水素原子、又はアルキル基が最も好ましく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基であることが好ましい。10

#### 【0073】

本発明において、一般式(2)中の $R^9 \sim R^{14}$ としては、合成原料の入手性、及び現像除去性や基上現像性の点から、全てが水素原子であるか、炭素原子数6以下のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基)であることが好ましい。

また、 $R^{15}$ としては、保存安定性及び、合成容易性の観点から、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基)が最も好ましい。20

#### 【0074】

また、本発明において、合成容易性の観点から、一般式(2)中のAがOH基であり、且つ、Bが水素原子であることが好ましい。

#### 【0075】

また、一般式(2)において、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましく、特に、機上現像性と耐刷性とのバランス、及び、原料入手性の点から、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基が最も好ましく、その両方が水素原子であることが特に好ましい。30

各置換基の具体例は、上記一般式(1)における $R^7$ 及び $R^8$ で表される1価の置換基と同様である。

#### 【0076】

連結基 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

ここで、 $X^2$ は、特定高分子化合物の主鎖骨格と一般式(2)で表される基との連結基を表す。

$X^2$ 及び $Y^2$ で表される2価の連結基が2価の有機連結基である場合、その2価の有機連結基としては、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものであることが好ましい。40

#### 【0077】

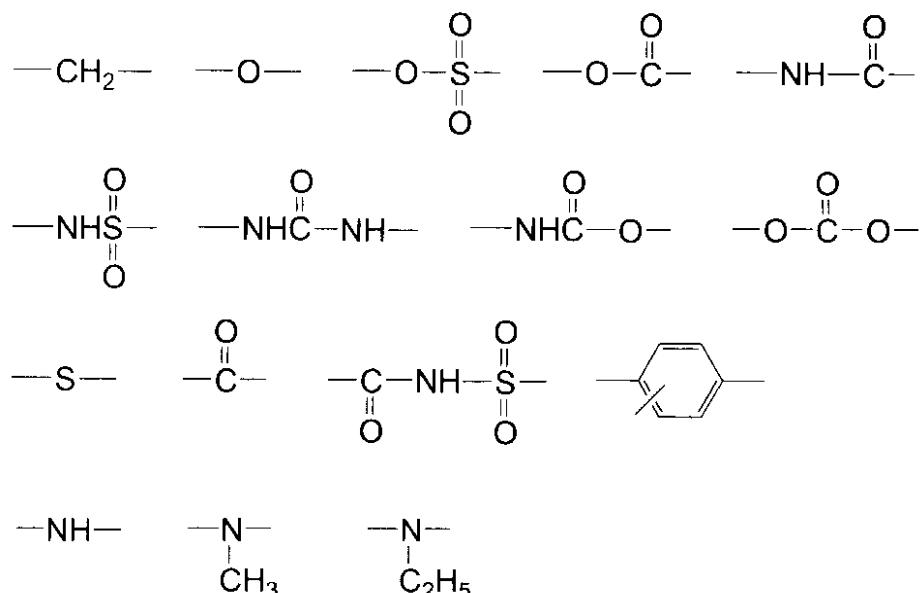
具体的には、 $X^2$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、-O-又は-NR<sup>21</sup>-であることが好ましい。ここで、 $R^{21}$ は、前述の $R^{20}$ と同義であり、好ましい例も同様である。

#### 【0078】

また、 $X^2$ 及び $Y^2$ で表される2価の連結基として、より具体的には、下記の2価の基、又は、それらが適宜組み合わさって構成される基を挙げることができる。

#### 【0079】

【化7】



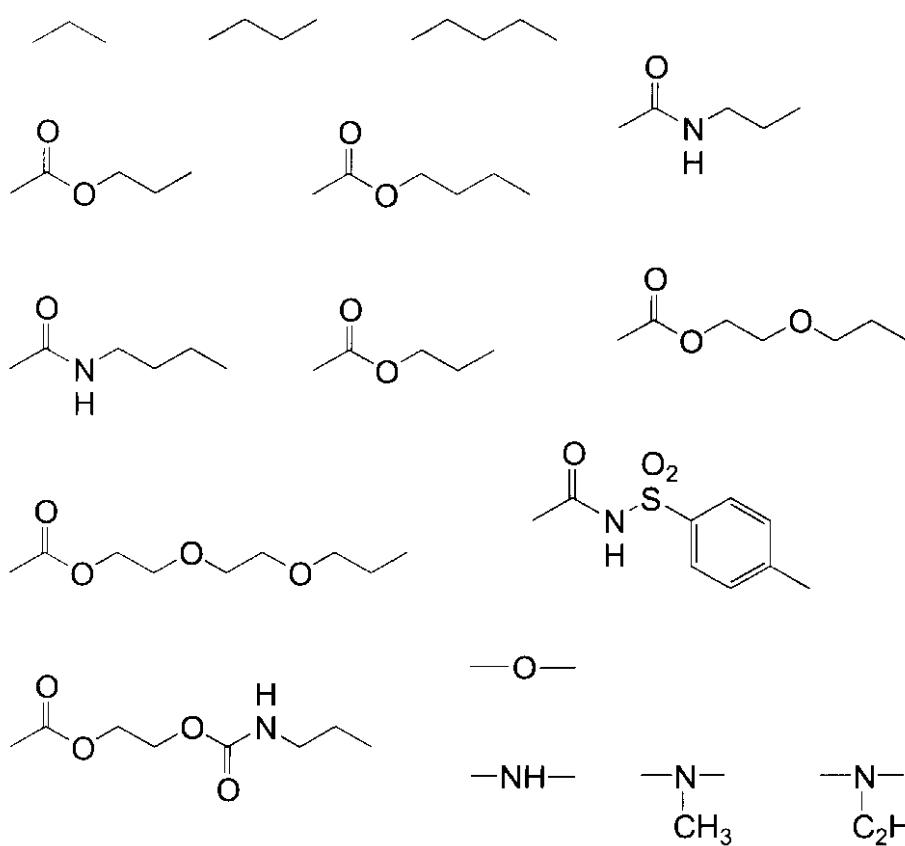
10

【0080】

より具体的には、 $\text{X}^2$  及び  $\text{Y}^2$  で表される 2 倍の連結基は、下記構造式で表される 2 倍の基であることが好ましい。 20

【0081】

【化8】



30

40

【0082】

本発明において、 $\text{X}^2$  及び  $\text{Y}^2$  で表される 2 倍の連結基は、 $-\text{O}-$ 、又は  $-\text{NH}-$  であることが特に好ましい。

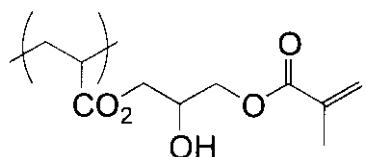
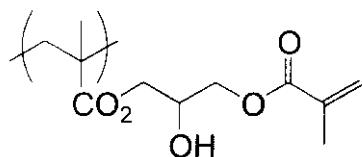
【0083】

50

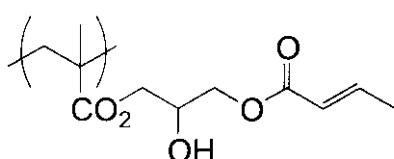
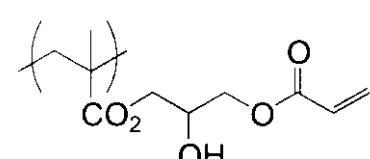
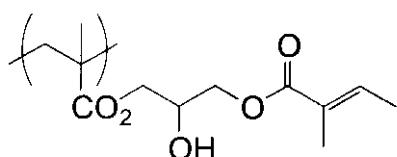
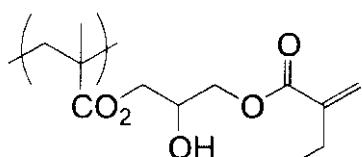
一般式(1)又は(2)で表される基を有する構造単位としては、具体的には、下記記載のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

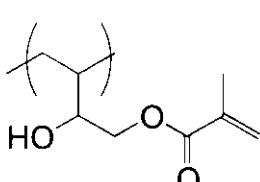
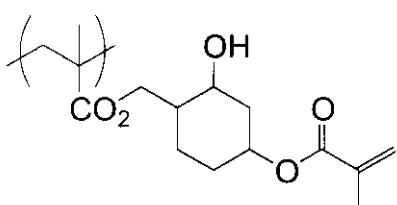
【化9】



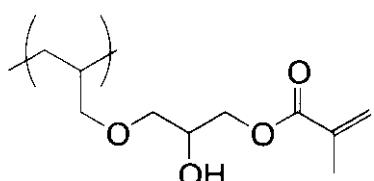
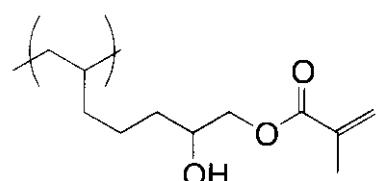
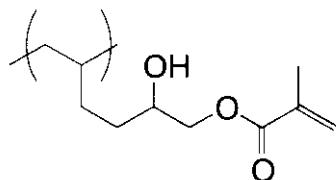
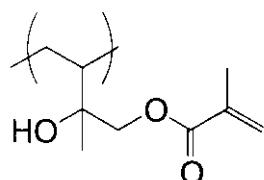
10



20



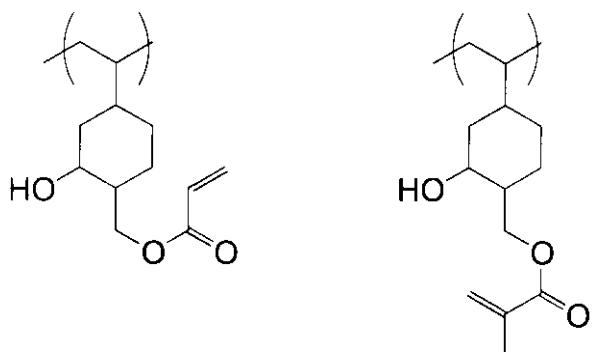
30



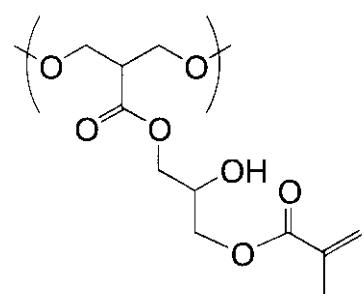
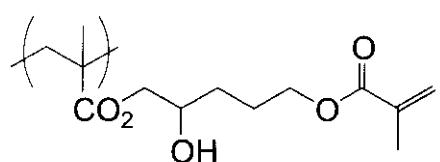
40

【0085】

【化 1 0】



10

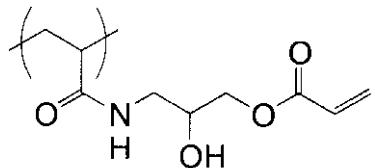
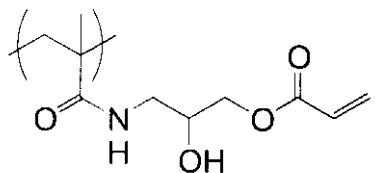
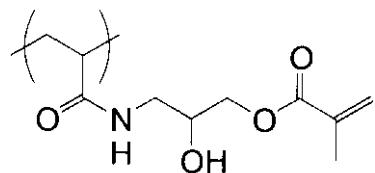
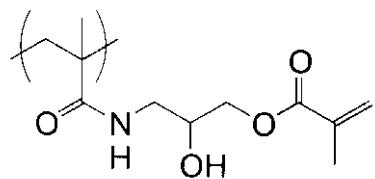


20

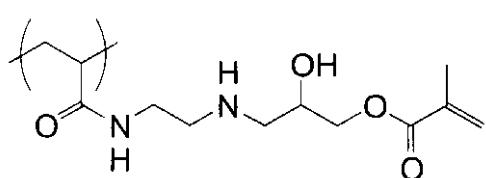
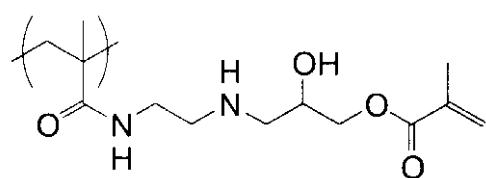
【 0 0 8 6 】

30

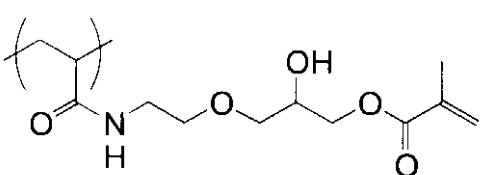
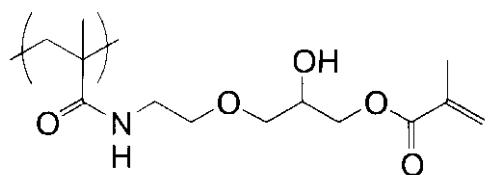
【化11】



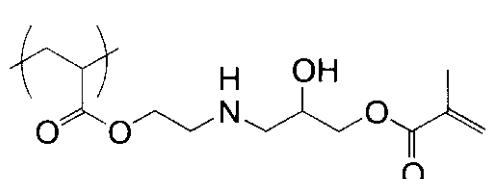
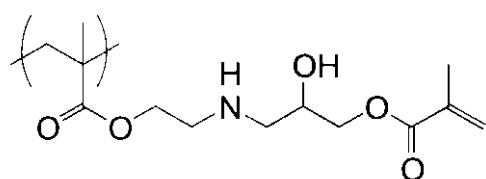
10



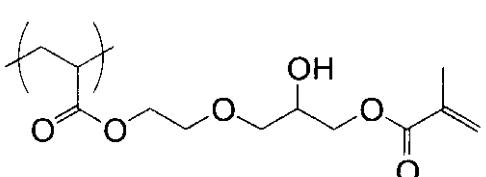
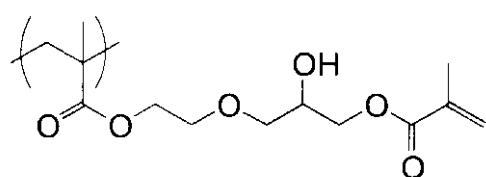
20



30

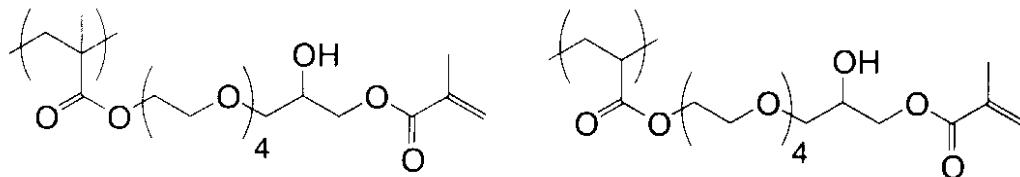
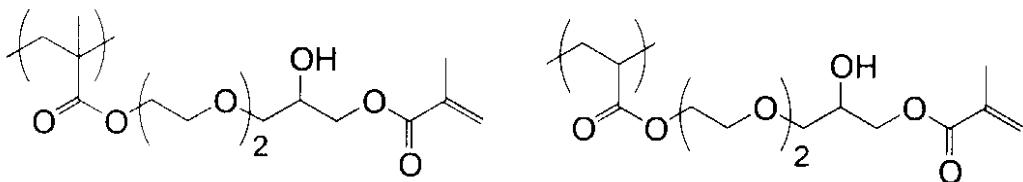


40



【0087】

## 【化12】



10

## 【0088】

本発明の特定高分子化合物は、一般式(1)又は(2)で表される基を有する構造単位を含む共重合体であることが好ましく、この共重合体中、一般式(1)又は(2)で表される基を有する構造単位の好適な含有量は、耐刷性の観点から1~80モル%であり、特に好ましくは2~40モル%であり、更に、合成上の観点から、2~30モル%であることが好ましく、4~20モル%であることが最も好ましい。

20

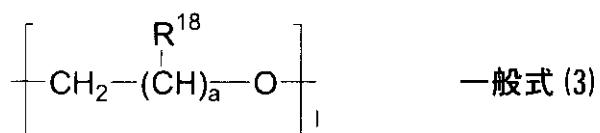
## 【0089】

(アルキレンオキシ基)

また、本発明の特定高分子化合物中のアルキレンオキシ基は、下記一般式(3)で表される構造であることが好ましい。

## 【0090】

## 【化13】



30

## 【0091】

上記一般式(3)中、 $\text{R}^{18}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $a$ は、1又は2であり、1は、1~15の整数を表す。ここで、1が、2~9の整数である場合、複数存在する $\text{R}^{18}$ 及び $a$ は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

1は、好ましくは1~15の整数であり、より好ましくは1~8の整数、更に好ましくは1~4の整数、現像力及耐刷性の観点から、更に好ましくは2~4の整数、最も好ましくは2である。

## 【0092】

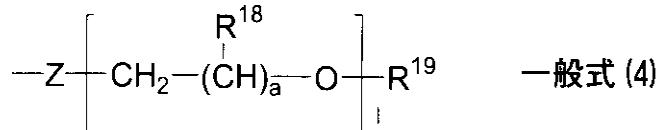
一般式(3)で表される構造は、特定高分子化合物の主鎖中に含まれていてもよいし、側鎖中に含まれていてもよいが、現像除去性や機上現像性、現像カス発生の抑制、耐刷性の観点から、側鎖中に含まれていることが好ましい。

40

一般式(3)で表される構造が特定高分子化合物の側鎖に有する場合、その側鎖構造は下記一般式(4)で表されることが好ましい。

## 【0093】

## 【化14】



## 【0094】

前記一般式(4)中、 $\text{R}^{18}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{19}$ は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。

$\text{R}^{19}$ としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基であることが好ましい。この置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基の具体例は、上述した $\text{R}^7$ 、及び $\text{R}^8$ における置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基と同義である。10

また、 $a$ は、1又は2であり、1は、1~15の整数を表す。ここで、1が2~9の整数である場合、複数存在する $\text{R}^{18}$ 及び $a$ は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。1は、好ましくは1~8の整数であり、より好ましくは1~7の整数、更に好ましくは1~4の整数、現像力及耐刷性の観点から、特に好ましくは2~4の整数、最も好ましくは2である。

また、一般式(4)においては、現像力及耐刷性の観点から、 $\text{R}^{19}$ が炭素数1~4のアルキル基であり、その際の1が1~15の整数、好ましくは2~8の整数、より好ましくは2~7の整数、更に好ましくは2~4の整数、最も好ましくは2があることが好ましい態様である。20

$Z$ は、単結合又は特定高分子化合物の主鎖骨格との連結基を表し、主鎖骨格との連結基の好ましい態様は、一般式(1)における $X^1$ と同様である。

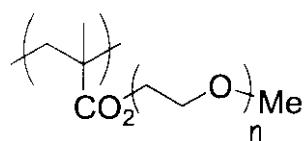
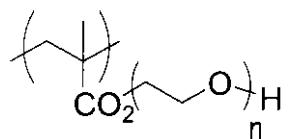
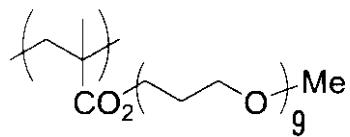
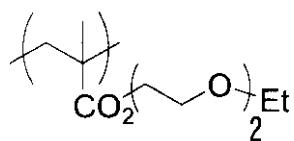
## 【0095】

また、一般式(3)で表される構造を主鎖中に含有する場合の構造単位、及び、一般式(4)で表される基を有する構造単位の具体例としては、下記構造が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0096】

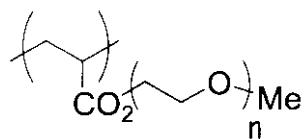
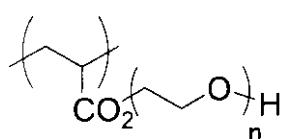
【化15】

(側鎖に有する場合)

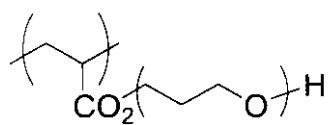
 $n=1, 2, 4, 8, 9, 12$  $n=1, 2, 3, 4, 8$ 

10

20

 $n=1, 2, 4, 9, 13, 15$  $n=1, 2, 3, 6, 9, 13$ 

30

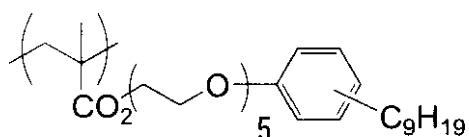
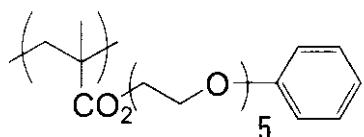
 $n=3, 6, 9, 13$  $n=3, 6, 9, 13$ 

40

【0097】

## 【化16】

(側鎖に有する場合)

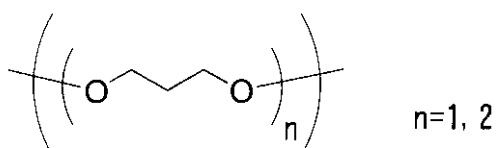


10

(主鎖に有する場合)



20



## 【0098】

本発明の特定高分子化合物は、前述の一般式(1)又は(2)で表される基を有する構造単位に加え、一般式(3)で表される構造を主鎖中に含有する場合の構造単位、又は、一般式(4)で表される基を有する構造単位を含む共重合体であることが好ましく、この共重合体中、一般式(4)で表される基を有する構造単位の好適な含有量は、現像除去性や機上現像性、機上現像力の抑制の観点から、1～85モル%であり、特に好ましくは5～70モル%である。

30

## 【0099】

一般式(1)、一般式(2)、又は一般式(4)で表される基は、特定高分子化合物の側鎖に存在する基である。これらの基が結合する主鎖骨格(つまり、特定高分子化合物の主鎖骨格の一部又は全部)は、以下の構造を有することが好ましい。

即ち、主鎖骨格は、カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物(アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレン、及びこれらの酸基の金属塩、アンモニウム化合物等)、又はエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(グリシジルアクリレート、グリンジルメタクリレート等)を1種以上重合させて、又は、必要に応じて他のラジカル重合化合物と共に重合させる、ことにより合成されたものであることが好ましい。

40

また、カルボキシル基を含有するジオール化合物(3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等)と、ジイソシアネート化合物(2,4-トリレンジイソシアネート、

50

2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等)の重付加反応により、主鎖骨格を合成することもできる。  
10

## 【0100】

## (共重合成分)

本発明の特定高分子化合物は、画像強度などの諸性能を向上させる目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、前述の一般式(1)又は(2)で表される基を含む構造単位、及びアルキレンオキシ基を含むもの(好ましくは、一般式(3)で表される構造を主鎖中に含有する場合の構造単位や一般式(4)で表される基を有する構造単位)に加え、更に、他の共重合成分を含んでいてもよい。

他の共重合成分を形成し得るラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N,N-2置換アクリルアミド類、N,N-2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。  
20

## 【0101】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート(該アルキル基の炭素原子数は1~20のものが好ましい)等のアクリル酸エステル類、(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリヌリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)、アリールアクリレート(例えば、フェニルアクリレートなど)、アルキルメタクリレート(該アルキル基の炭素原子は1~20のものが好ましい)等のメタクリル酸エステル類(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクゾレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリヌリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロロスチレン、プロムスチレン、ジプロムスチレン  
30  
40  
50

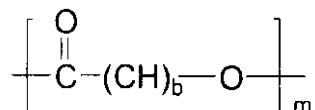
、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリルアクリル酸、カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物(アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレン、及びこれらの酸基の金属塩、アンモニウム塩化合物等)が挙げられる。

## 【0102】

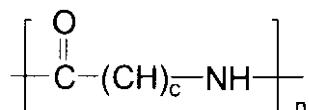
また、本発明の特定高分子化合物は、下記式(a)で表されるエステル基、又は、下記式(b)で表されるアミド基を分子内に有していてもよく、これらの基を含むラジカル重合性化合物も共重合成分として好適に用いられる。 10

## 【0103】

## 【化17】



(a)



(b)

## 【0104】

式中、bは、2~5の整数であり、cは、2~7の整数であり、m及びnは、各々独立に、1~100の整数を表す。 20

## 【0105】

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類であり、耐刷の観点から、メタクリル酸エステル類が最も好ましい。これらを1種或いは2種以上用いることができる。

## 【0106】

これら共重合成分の好適に使用される含有量は、特定高分子化合物中の0~95モル%であり、特に好ましくは、20~90モル%である。

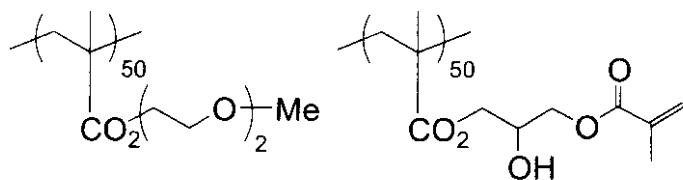
## 【0107】

本発明における特定高分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 30

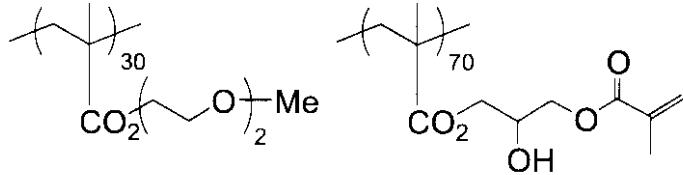
## 【0108】

【化18】

(1)

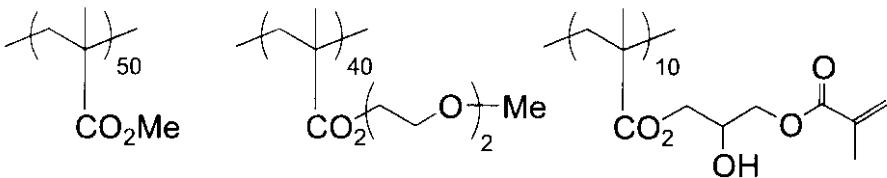


(2)



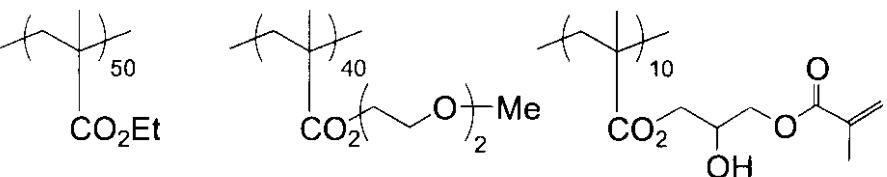
10

(3)

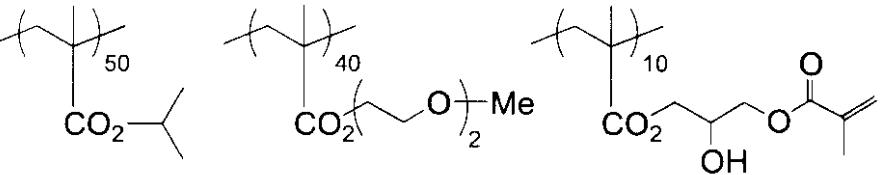


20

(4)

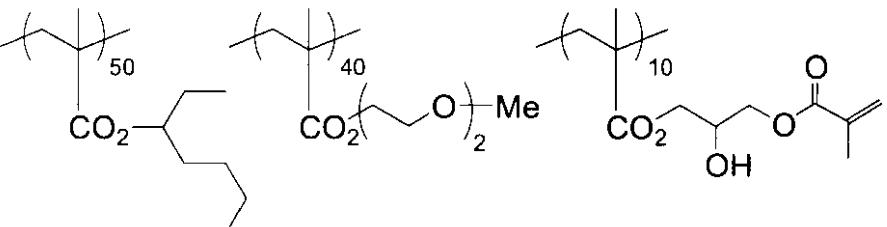


(5)



30

(6)

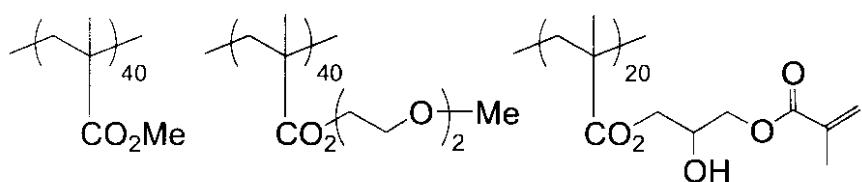


40

【0109】

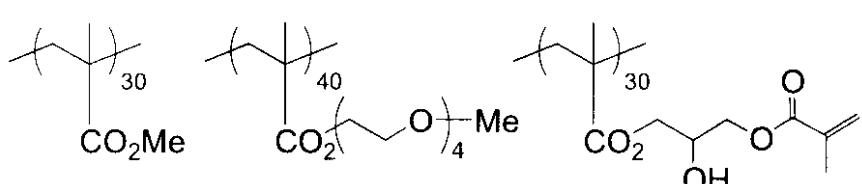
【化19】

(7)



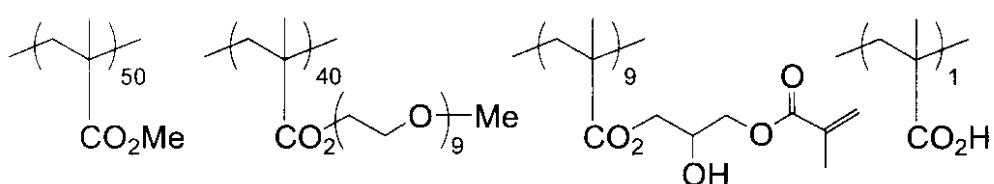
(8)

10



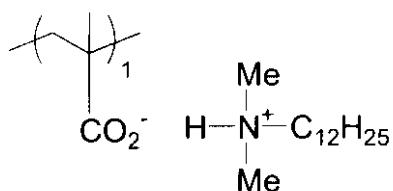
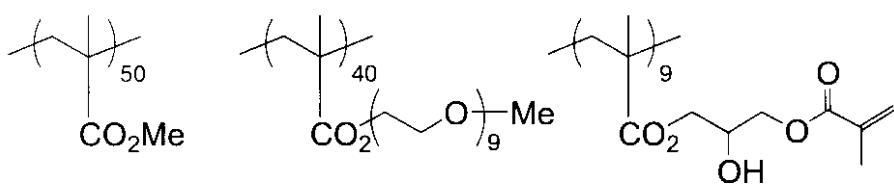
(9)

20



(10)

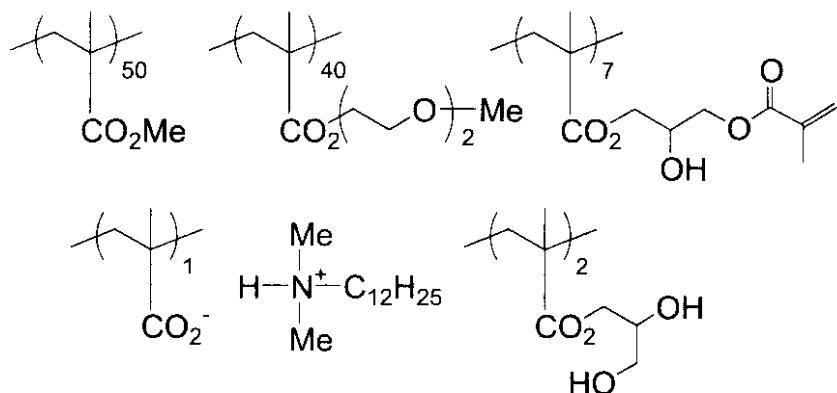
30



【0110】

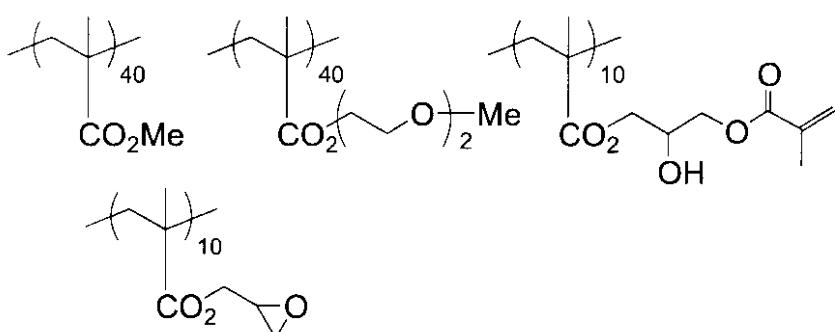
【化 2 0】

(11)



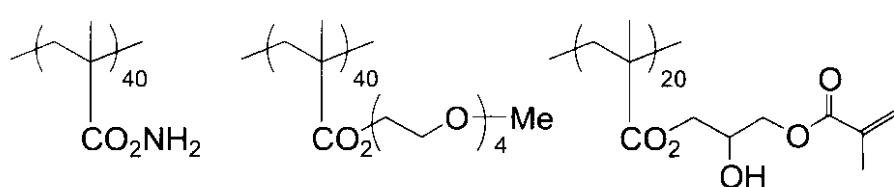
10

(12)



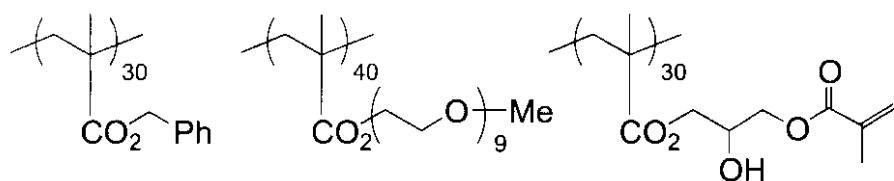
20

(13)



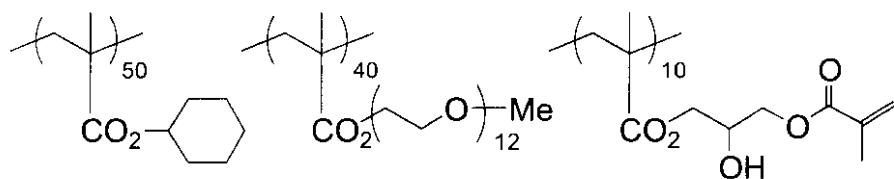
30

(14)



40

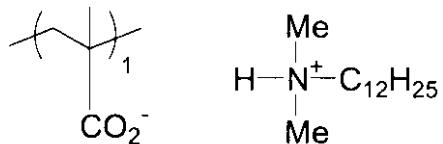
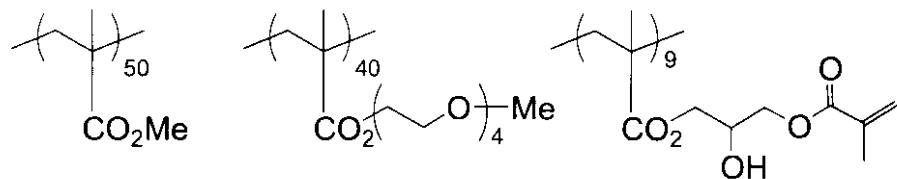
(15)



【 0 1 1 1 】

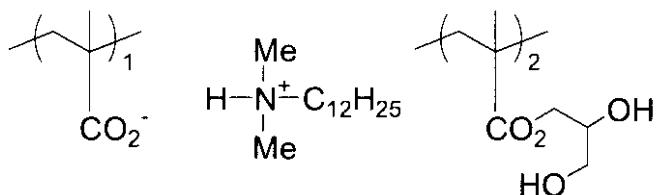
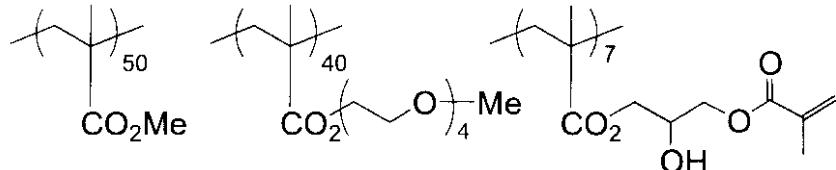
【化 2 1】

(16)



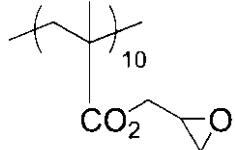
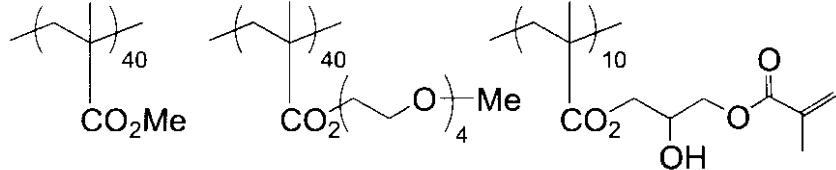
10

(17)



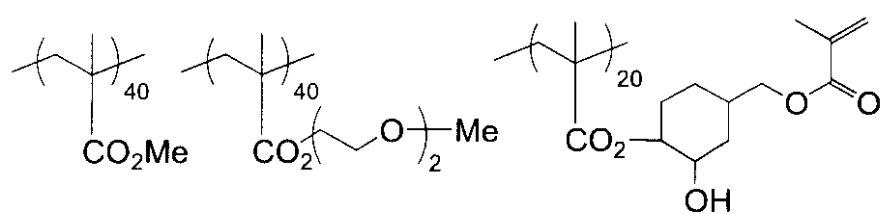
20

(18)



30

(19)

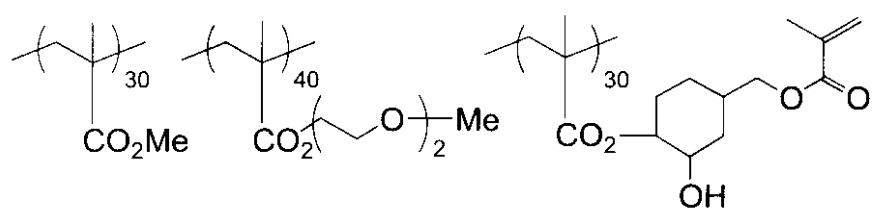


40

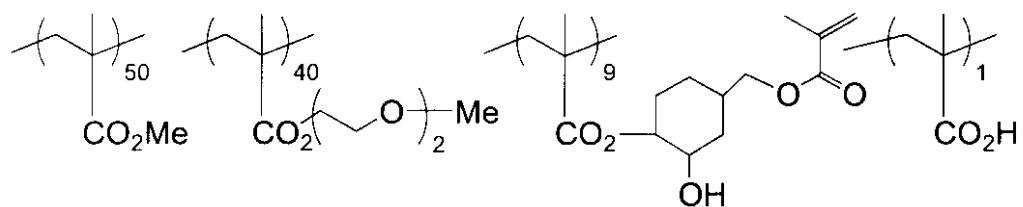
【 0 1 1 2 】

【化 2 2】

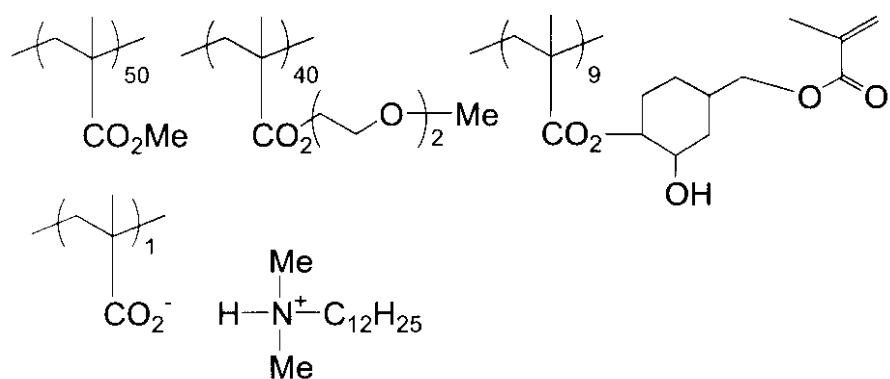
(20)



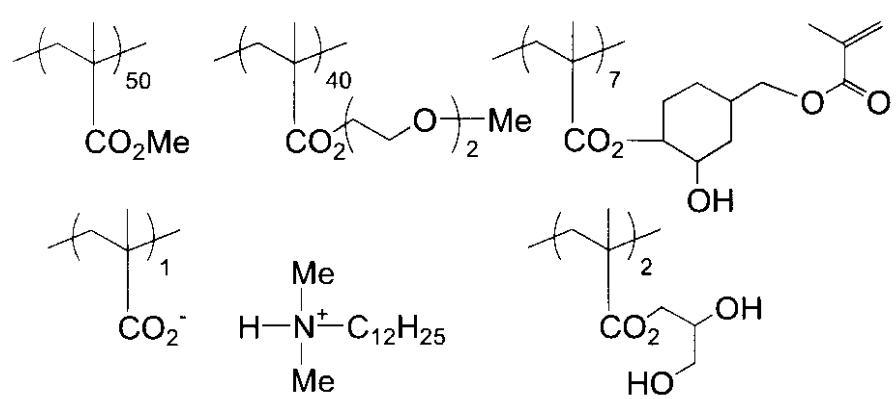
(21)



(22)



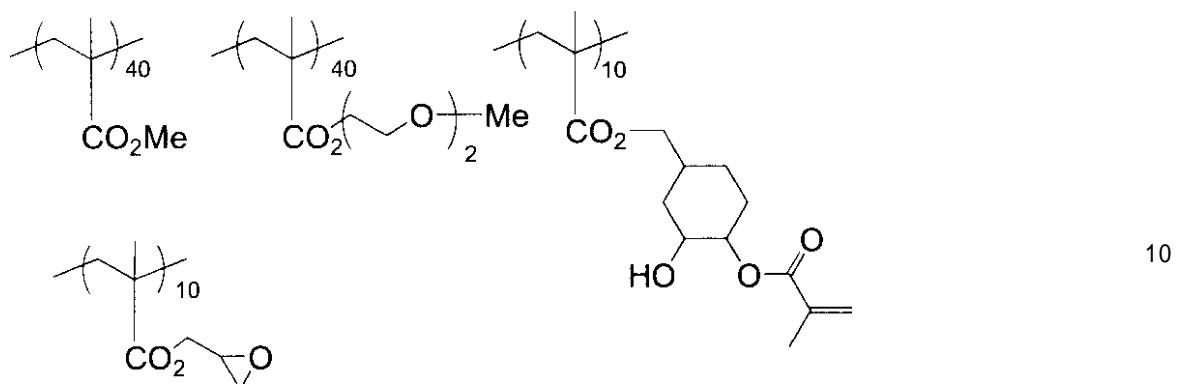
(23)



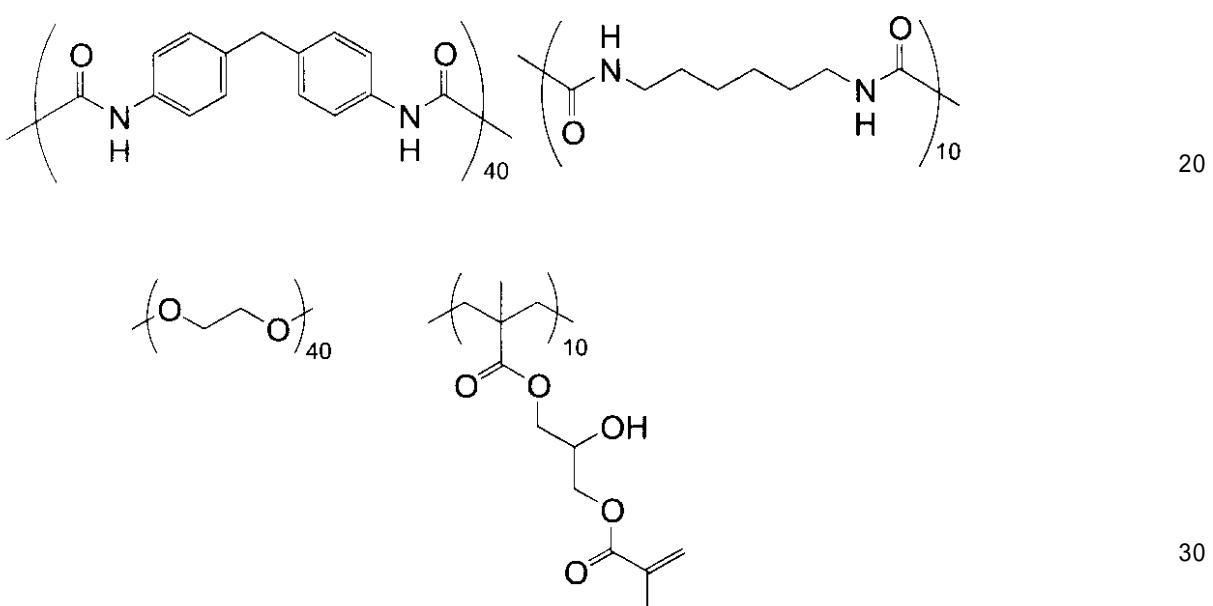
【 0 1 1 3 】

【化 2 3】

(24)



(25)



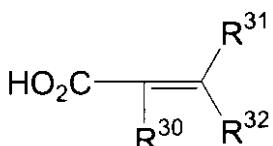
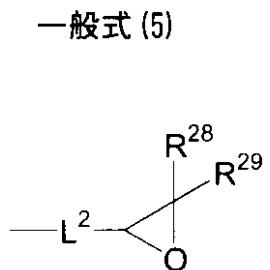
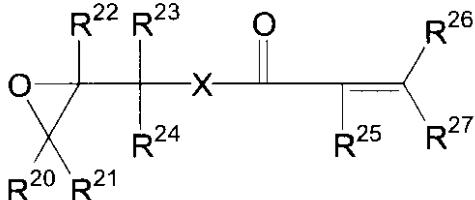
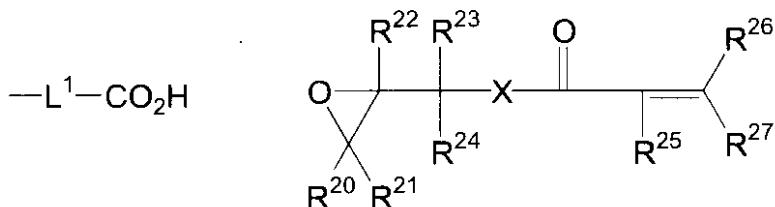
【 0 1 1 4 】

### ( 合成法 )

本発明に係る特定高分子化合物における一般式(1)で表される基の導入方法としては、下記一般式(5)で表される基を有する高分子化合物を合成した後に、下記一般式(6)で表される化合物と反応させる方法、又は、下記一般式(7)で表される基を有する高分子化合物を合成した後に、下記一般式(8)で表される化合物と反応させる方法が用いられる。架橋性基の導入率の観点からは、下記一般式(5)で表される基を有する高分子化合物を合成した後に、下記一般式(6)で表される化合物と反応させる方法が好ましい。

【 0 1 1 5 】

## 【化24】



## 【0116】

前記一般式(5)～(8)において、 $R^{20} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立して、1価の置換基を表し、例えば、 $R^{20} \sim R^{25}$ 、 $R^{28} \sim R^{30}$ としては、水素原子、1価の有機基、例えば置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。 $R^{20} \sim R^{24}$ 、及びX中の任意の置換基、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 及び $L^2$ 中の任意の置換基は、それぞれが連結し、環構造を形成してもよい。また、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、及び $R^{32}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

## 【0117】

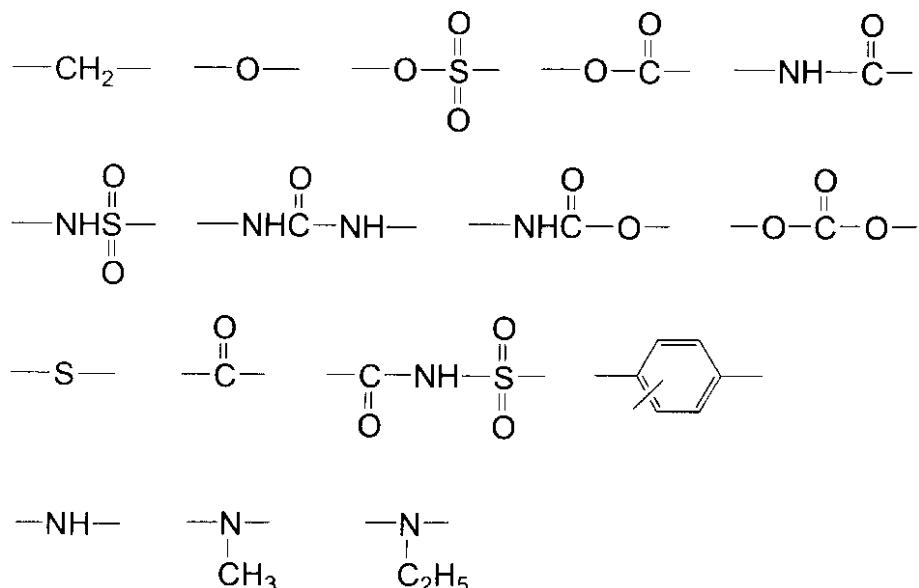
$L^1$ 及び $L^2$ は、いずれも高分子化合物の主鎖骨格との連結基であり、各々独立に、単結合又は2価の有機連結基を表す。

$L^1$ 及び $L^2$ で表される2価の有機連結基は、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものであることが好ましい。

より具体的な2価の有機連結基としては、下記の2価の基、又は、それらが適宜組み合わさって構成される基を挙げることができる。

## 【0118】

【化25】

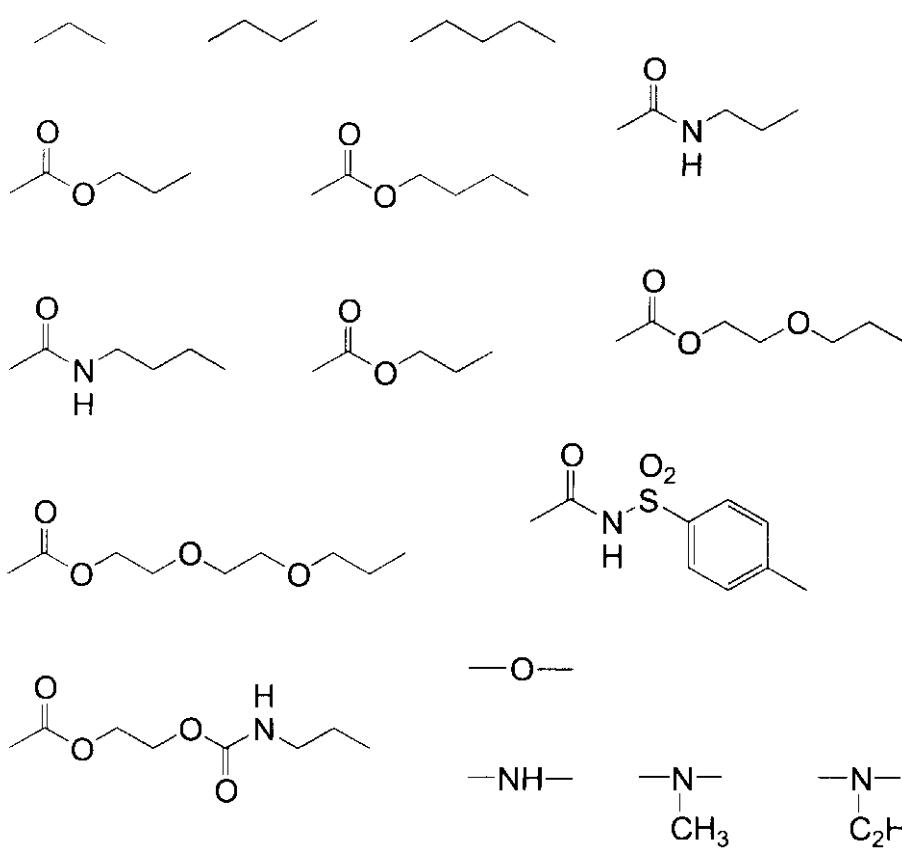


【0119】

より具体的には、 $L^1$  及び  $L^2$  で表される 2 倍の有機連結基は、下記構造式で表される  
2 倍の基であることが好ましい。 20

【0120】

【化26】



【0121】

$L^1$  及び  $L^2$  で表される 2 倍の有機連結基は、-O-、又は-NH- であることが特に  
好ましい。

【0122】

50

前記一般式(5)又は一般式(7)で表される基を有する高分子化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

#### 【0123】

また、アルキレンオキシ基を主鎖中に導入する場合には、アルキレンオキシ基を有するラジカル重合性化合物を共重合する方法等で、導入することができる。

一方、アルキレンオキシ基を側鎖中に導入する場合には、アルキレンオキシ基を有するジオール化合物とジイソシアネート化合物との重付加反応を行う方法等により、導入することができる。

#### 【0124】

このような特定高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、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、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、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独或いは2種以上混合してもよい。  
10

#### 【0125】

本発明に係る特定高分子化合物は、重量平均分子量( $M_w$ )で、好ましくは2,000以上であり、耐刷の観点から、40,000~300,000の範囲であることが好ましく、更に現像性の観点から、40,000~90,000の範囲であることが最も好ましい。また、本発明に係る特定高分子化合物中には、未反応の单量体を含んでいてもよい。  
20 この場合、高分子化合物中に占める单量体の割合は、15質量%以下が望ましい。

#### 【0126】

本発明の平版印刷版原版の画像記録層中の特定高分子化合物の含有量は、固体分で好ましくは5~95質量%であり、より好ましくは、10~85質量%である。この範囲内で、良好な画像部強度と画像形成性が得られる。

#### 【0127】

##### 〔その他のバインダーポリマー〕

本発明における画像記録層は、前述の特定高分子化合物以外に、他のバインダーポリマーを併用してもよい。他のバインダーポリマーとしては、公知公用のバインダーポリマーを制限なく使用でき、中でも、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。  
30

#### 【0128】

また、本発明における画像記録層が機上現像可能である場合、未露光部における機上現像性向上の観点から、他のバインダーポリマーとしては、印刷インキ及び/又は湿し水に対する溶解性又は分散性が高いものを用いることが好ましい。印刷インキに対する溶解性又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又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。  
40

#### 【0129】

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。

#### 【0130】

10

20

30

40

50

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及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、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシピロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、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及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-(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。

## 【0131】

なお、本発明におけるバインダーポリマーは重量平均分子量が 2000 以上であることが好ましく、5000 以上であるのがより好ましく、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。

## 【0132】

上述の如き他のバインダーポリマーは、市販品を購入するか、或いは公知の方法で合成することによって入手できる。

## 【0133】

本発明における画像記録層中の全バインダーポリマー中の併用可能なバインダーポリマーの割合は、20 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以下であることがより好ましく、6 質量%以下であることが更に好ましい。

## 【0134】

また、本発明における画像記録層には、(C)重合性モノマーとバインダーポリマー(前述の特定高分子化合物と他のバインダーポリマーとの総量)が、質量比で 0.5/1~4/1 となる量で用いるのが好ましい。

## 【0135】

## 〔(A)赤外線吸収剤〕

本発明の平版印刷版原版における画像記録層は、(A)赤外線吸収剤を含有することを必須とする。この(A)赤外線吸収剤を含有することにより、760~1200 nm の赤外線を発するレーザー等を光源にして画像形成することが可能となる。

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述の重合開始剤(ラジカル発生剤)に電子移動/エネルギー移動する機能を有する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760~1200 nm に吸収極大を有する染料又は顔料である。

## 【0136】

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

好ましい染料としては、例えば、特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 60-78787 号等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 号等の公報に

10

20

40

50

記載されているメチル染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0137】

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)記載のトリメチルチアピリリウム塩、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号の各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ルチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の各公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)及び(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げができる。

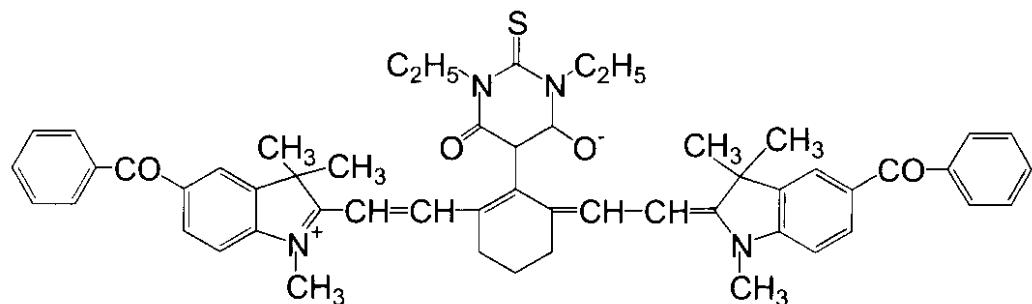
また、本発明において、赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0138】

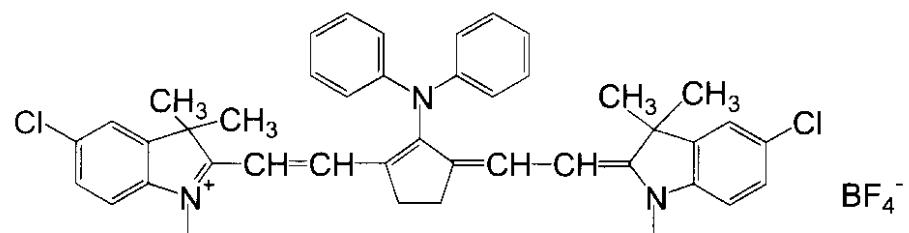
10

20

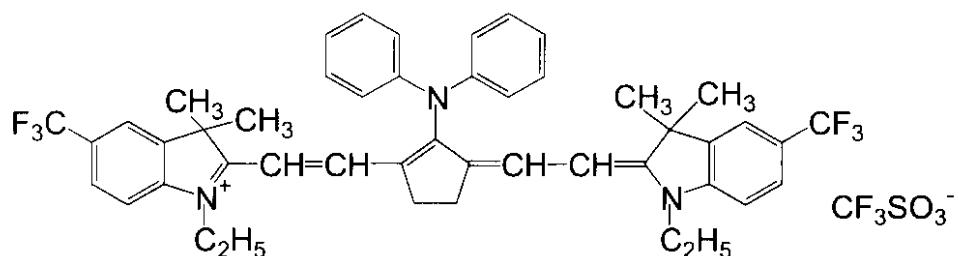
【化27】



10



20



30

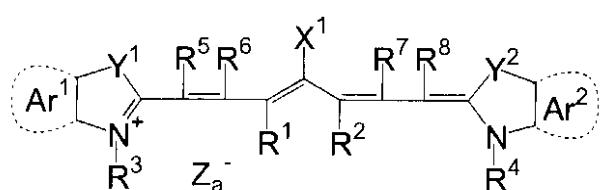
【0139】

これらの染料のうち中でも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。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(i)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0140】

【化28】

一般式(i)



40

【0141】

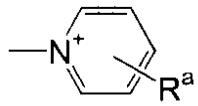
一般式(i)中、X<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh<sub>2</sub>、X<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>、又は下記構造式で表される基を表す。ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、窒素原子

50

、硫黄原子、酸素原子、ハロゲン原子、セレン原子を示す。R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又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し、X<sub>a</sub><sup>-</sup>は後述するZ<sub>a</sub><sup>-</sup>と同様に定義される。

## 【0142】

## 【化29】



10

## 【0143】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。画像記録層用塗布液の保存安定性から、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

## 【0144】

A<sub>r</sub><sup>1</sup>及びA<sub>r</sub><sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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、ベンゼン環及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、炭素原子数12個以下の炭化水素基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が最も好ましい。Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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、カルボキシリ基、スルホ基が挙げられ、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が最も好ましい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z<sub>a</sub><sup>-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、一般式(i)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ<sub>a</sub><sup>-</sup>は必要ない。好ましいZ<sub>a</sub><sup>-</sup>は、画像記録層用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、及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、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、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

## 【0145】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(i)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969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。

30

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

40

## 【0146】

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

## 【0147】

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

50

料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

#### 【0148】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。10

#### 【0149】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層用塗布液中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。

#### 【0150】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。20

#### 【0151】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の画像記録層を設けそこへ添加してもよいが、平版印刷版原版を作製した際に、画像記録層の波長 $760\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で $0.3 \sim 1.2$ の範囲にあるように添加する。好ましくは、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。30

画像記録層の吸光度は、画像記録層に添加する赤外線吸収剤の量と画像記録層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。具体的な測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの画像記録層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

#### 【0152】

本発明における画像記録層中の赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全固形分の $0.2 \sim 1.0$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5$ 質量%である。

#### 【0153】

##### 〔(B)重合開始剤〕

本発明に用いられる(B)重合開始剤としては、光、熱或いはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、(C)重合性モノマーや(D)特定高分子化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明に使用できる重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明における重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸塩化合物、ジスルホン酸化合物、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。4050

## 【0154】

上記有機ハロゲン化物としては、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、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の各公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に好ましいものとして、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

10

## 【0155】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が結合したs-トリアジン誘導体及び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-ブロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( , , -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリフルオロメチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジクロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,6-ジブロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ビフェニリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-クロロ-4-ビフェニリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-シアノフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-アセチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-エトキシカルボニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスルホニルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルスルホニウムフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン・テトラフルオロボレート、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジエトキシホスホリルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルカルボニルアミノ)フェニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(p-メトキシフェニル)-1,3-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-ブ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

20

30

40

50

(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4 , 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - (o - メトキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - (3 , 4 - エポキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - [1 - フェニル - 2 - (4 - メトキシフェニル) ピニル] - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ヒドロキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - (3 , 4 - ジヒドロキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - (p - t - ブトキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

## 【0156】

10

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、- ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ) フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパン、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。

## 【0157】

20

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

## 【0158】

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ンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1 , 1 - ビス(t e r t - 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(t e r t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2 , 2 - ビス(t e r t - ブチルパーオキシ)ブタン、t e r t - ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2 , 5 - ジメチルヘキサン - 2 , 5 - ジハイドロパーオキサイド、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、t e r t - ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ(t e r t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、2 , 5 - オキサノイルパーオキサイド、過酸化コハク酸、過酸化ベンゾイル、2 , 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、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、t e r t - ブチルパーオキシアセテート、t e r t - ブチルパーオキシピバレート、t e r t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t e r t - ブチルパーオキシオクタノエート、t e r t - 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ニフタレート)、カルボニルジ(t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

## 【0159】

40

50

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-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)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。

## 【0160】

上記アジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサン等の化合物を挙げることができる。

## 【0161】

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号等の明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(ο-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(ο-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο,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(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(m-メトキシフェニル)ビイジダゾール、2,2'-ビス(ο,ο'-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(ο-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(ο-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(ο-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。

## 【0162】

上記有機ホウ酸塩化合物としては、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、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、及び、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或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具体例として挙げられる。

## 【0163】

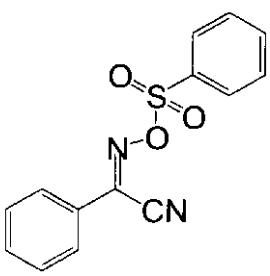
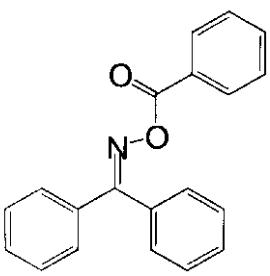
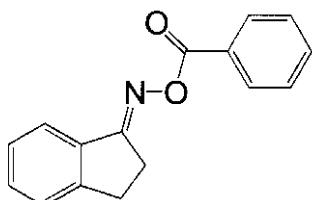
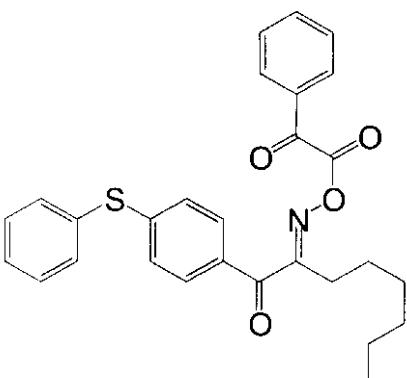
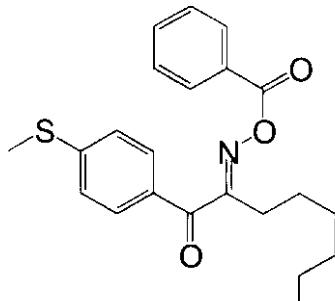
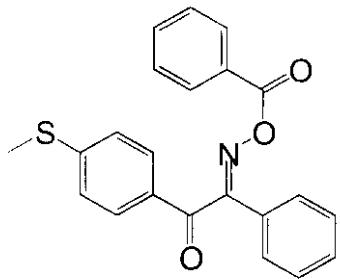
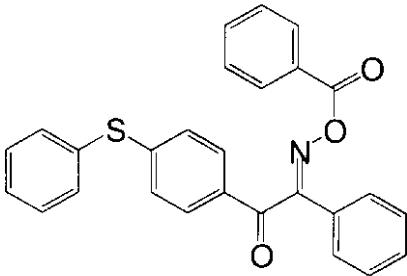
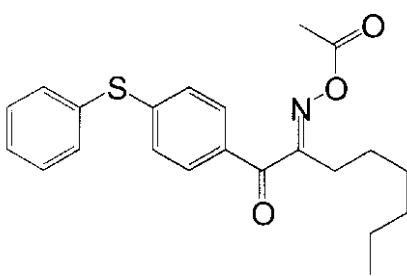
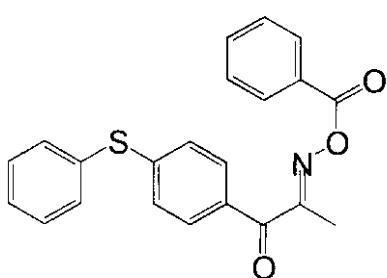
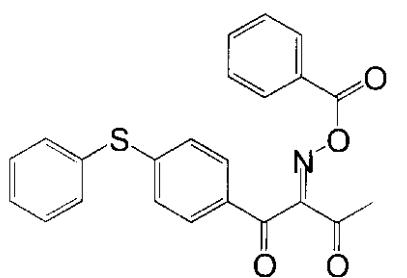
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2003-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0164】

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が挙げられる。具体例としては下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

## 【0165】

## 【化30】



10

20

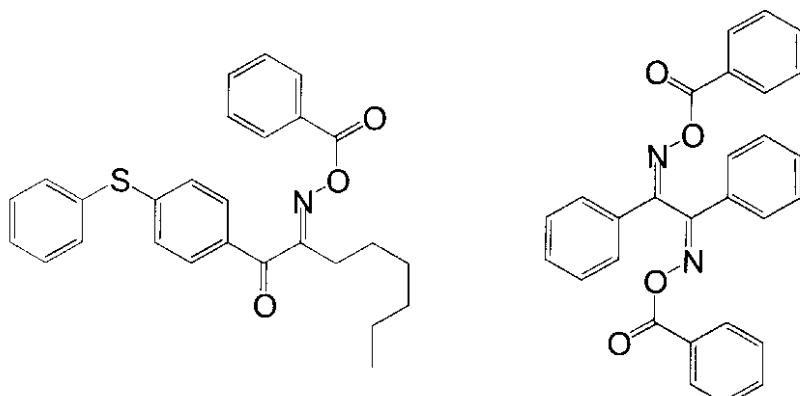
30

40

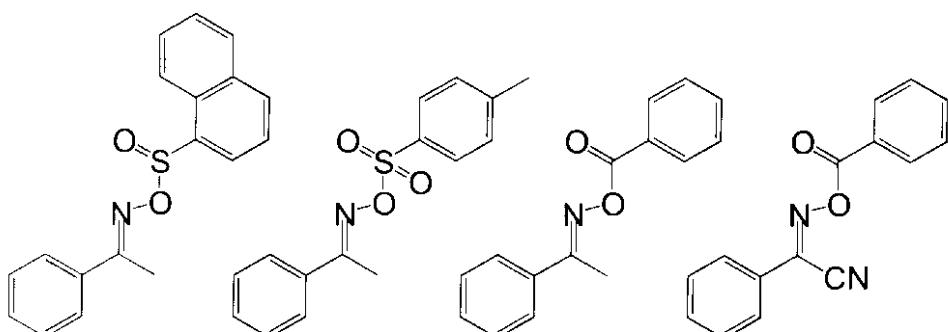
50

【 0 1 6 6 】

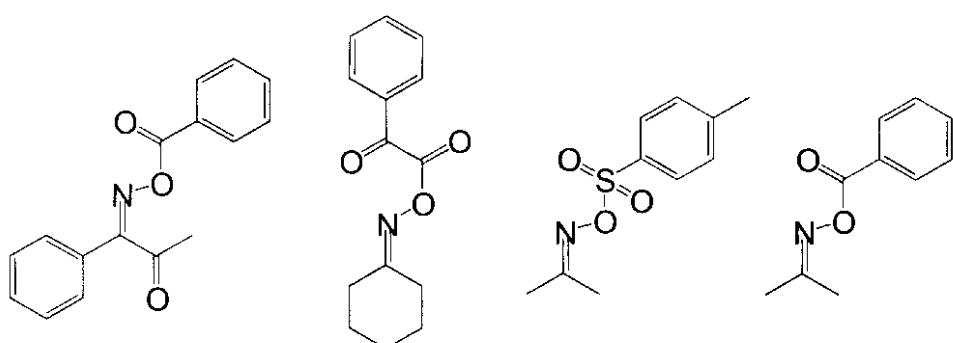
【化 3 1】



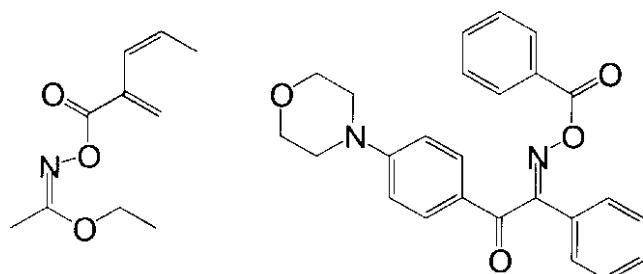
10



20



30



40

【 0 1 6 7 】

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. Balle 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4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104、143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨ

ードニウム塩、欧洲特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J.V.Criello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Criello 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。 10

## 【0168】

特に、反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物或いはジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好適なものとして挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

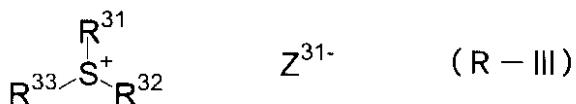
本発明に好適なオニウム塩は、下記一般式(R-I)~(R-III)で表されるオニウム塩である。

## 【0169】

## 【化32】



20



30

## 【0170】

式(R-I)中、 $\text{Ar}^{11}$ は置換基を1~6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又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシリル基、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。

$\text{Z}^{11-}$ は1価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェトイオン、テトラフルオロボレトイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、視認性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェトイオン、テトラフルオロボレトイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオンが好ましい。

## 【0171】

式(R-II)中、 $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$ は各々独立に置換基を1~6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

40

50

数 1 ~ 1 2 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアリール基が挙げられる。Z<sup>2-1-</sup> は 1 値の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、視認性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、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。

#### 【 0 1 7 2 】

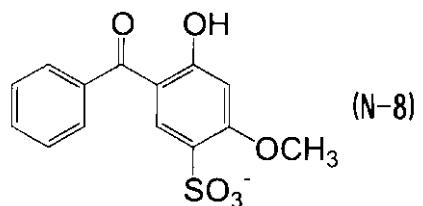
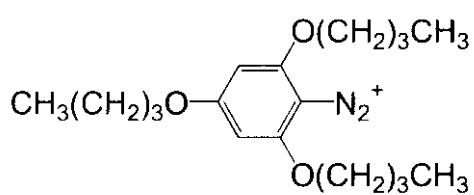
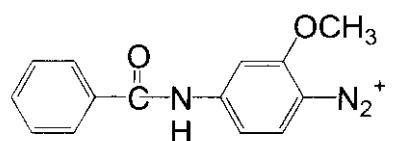
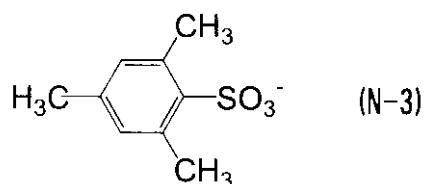
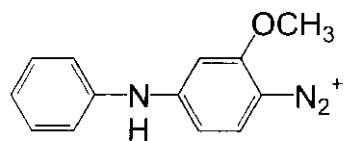
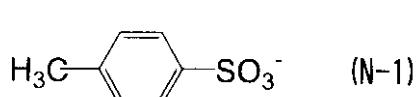
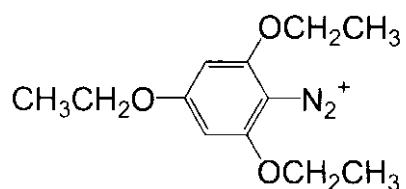
式 (R - III) 中、R<sup>3-1</sup>、R<sup>3-2</sup>、及び R<sup>3-3</sup> は、各々独立に、置換基を 1 ~ 6 有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、好ましくは反応性、安定性の面から、アリール基であることが望ましい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリール基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1 2 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアリール基が挙げられる。Z<sup>3-1-</sup> は 1 値の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、視認性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、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く、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、特に好ましくは特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

#### 【 0 1 7 3 】

以下に、本発明において重合開始剤として好適に用いられるオニウム塩の例を挙げるが、本発明はこれら制限されるものではない。

#### 【 0 1 7 4 】

【化33】



【0175】

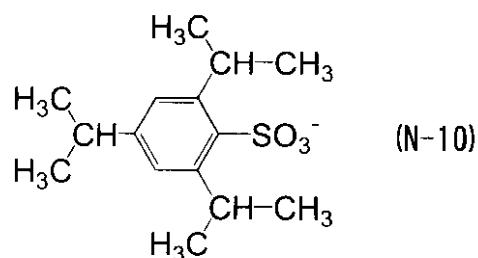
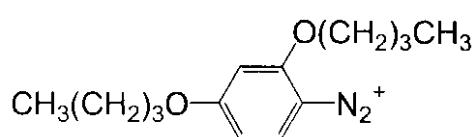
10

20

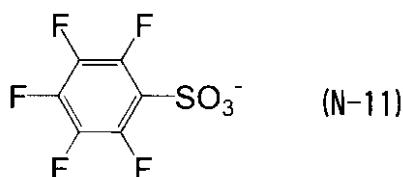
30

40

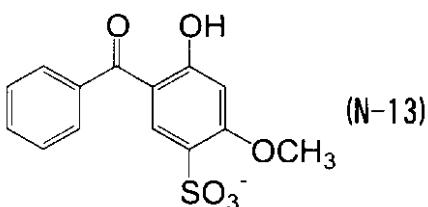
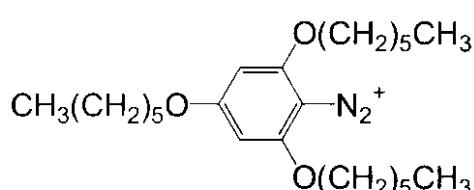
【化34】



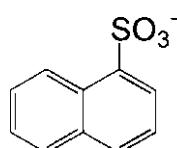
10



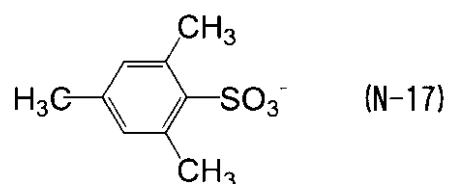
20



30

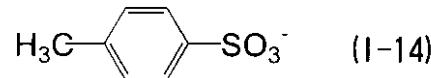
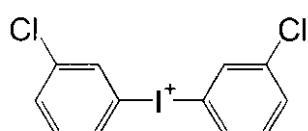
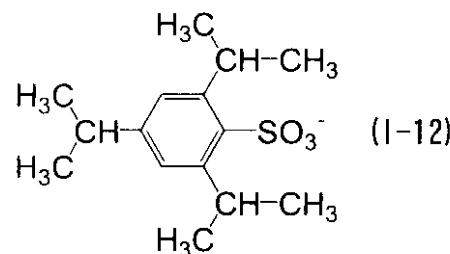
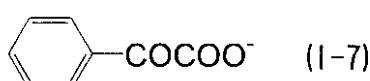
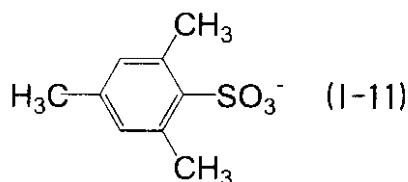
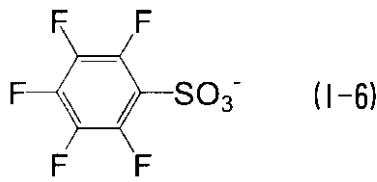
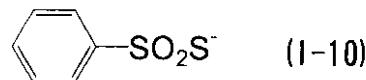
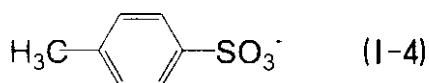
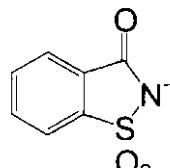
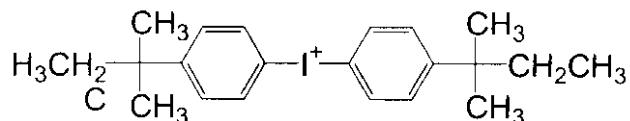
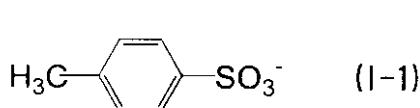
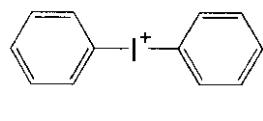


40



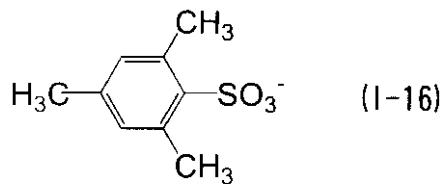
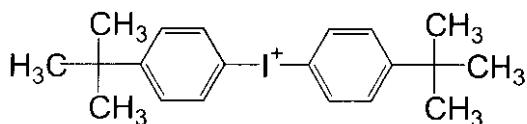
【0176】

【化35】

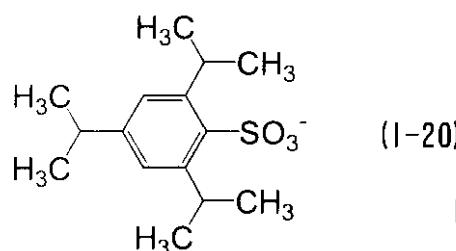
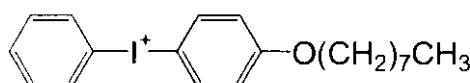


【0177】

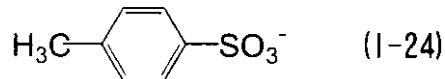
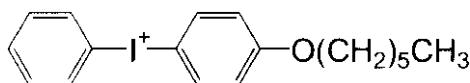
【化36】

 $\text{ClO}_4^-$  (I-17) $\text{PF}_6^-$  (I-18) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  (I-19)

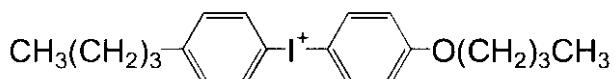
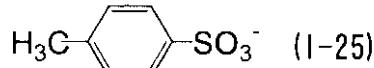
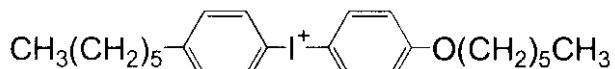
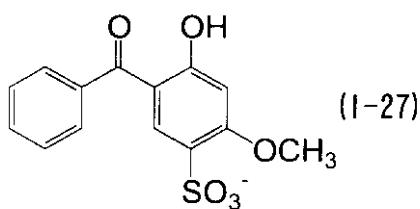
10

 $\text{CF}_3\text{COO}^-$  (I-21) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (I-22) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COO}^-$  (I-23)

20



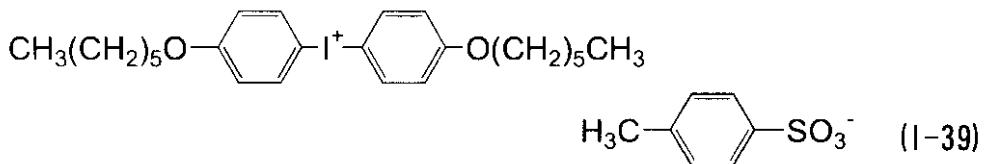
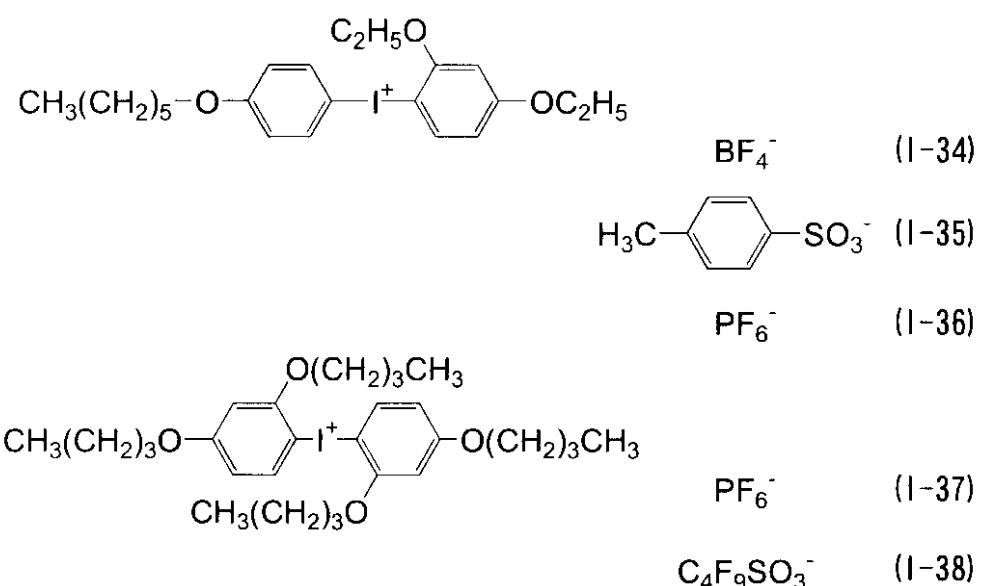
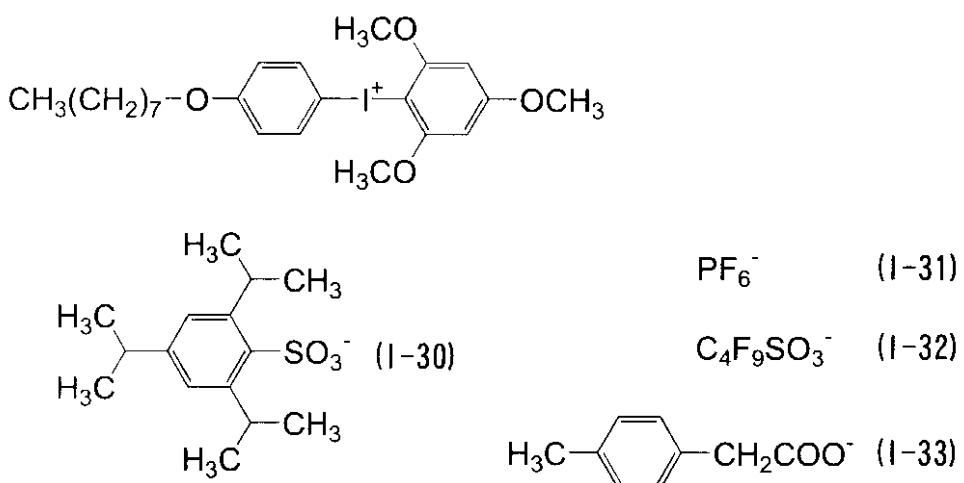
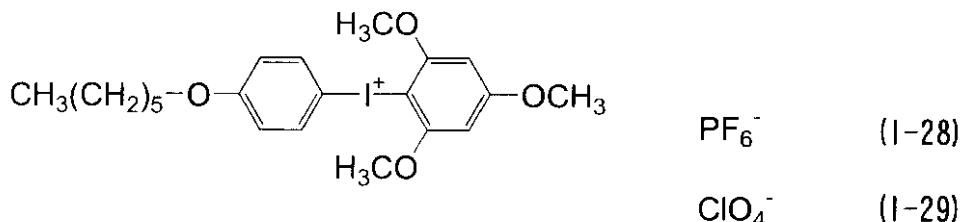
30

 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COO}^-$  (I-26)

40

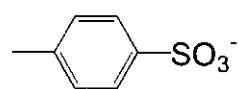
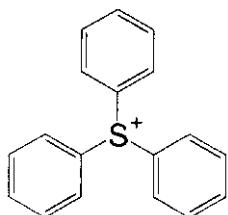
【0178】

【化37】



【0179】

【化38】



(S-1)

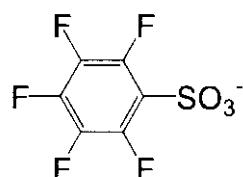


(S-2)

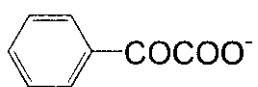


(S-3)

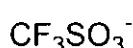
10



(S-4)



(S-5)

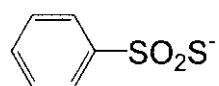


(S-6)

20

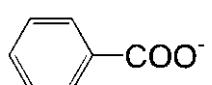


(S-7)

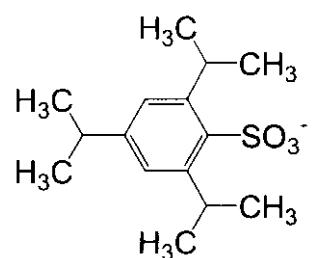


(S-8)

30



(S-9)

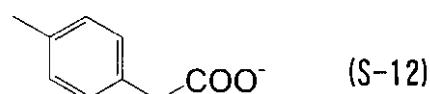
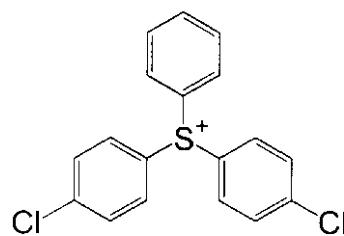


(S-10)

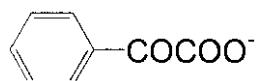
40

【0180】

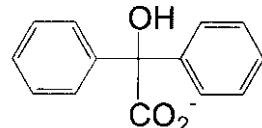
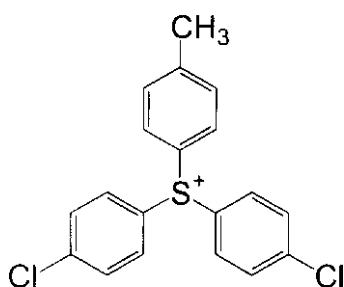
## 【化39】



(S-12)



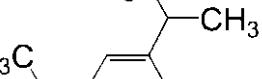
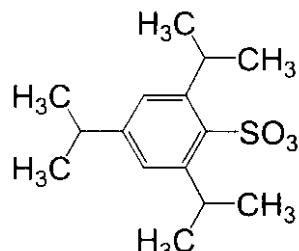
(S-13)



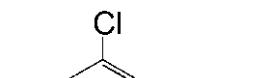
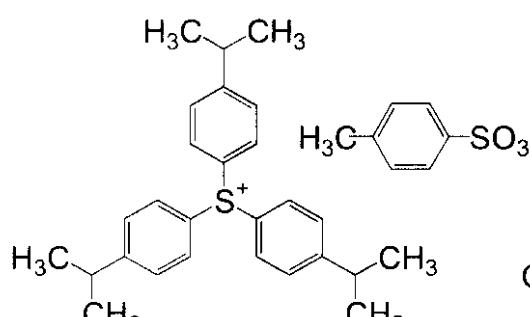
(S-15)



(S-16)



(S-17)



(S-20)

## 【0181】

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、スルホニウム塩がより好ましい。また、これらの重合開始剤の中でも赤外線吸収剤との組み合わせで視認性向上を図る観点からは、オニウム塩であって、対イオンとして

無機アニオン、例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ など、を有するものが好ましい。更に、発色に優れていることから、オニウム塩としては、ジアリールヨードニウムが好ましい。

#### 【0182】

これらの重合開始剤は、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。

10

#### 【0183】

##### 〔(C)重合性モノマー〕

本発明における(C)重合性モノマーとは、前述の(D)特定高分子化合物とは異なり、重量平均分子量が2000より小さいものを指す。

本発明に用いることができる(C)重合性モノマーは、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

20

#### 【0184】

モノマー及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或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、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或いはアミド類と単官能若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、トリ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或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

30

#### 【0185】

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

40

#### 【0186】

50

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、ヘキサン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。

10

## 【0187】

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。

20

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。

## 【0188】

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号の各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号の各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。

## 【0189】

30

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

## 【0190】

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。

40

## 【0191】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH}$  一般式(A)  
(ただし、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【0192】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各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号の各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、

50

特開昭 63 - 277653号、特開昭 63 - 260909号、特開平 1 - 105238号の各公報に記載される、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は、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。

#### 【0193】

その他の例としては、特開昭 48 - 64183号、特公昭 49 - 43191号、特公昭 52 - 30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂とアクリル酸若しくはメタ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、各公報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 v o 1 . 2 0 、 N o . 7 、 3 0 0 ~ 3 0 8 ページ(1984年)に光硬化性モノマー及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。

#### 【0194】

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

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、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、重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体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。

#### 【0195】

本発明において、(C)重合性モノマーは、画像記録層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。

その他、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・塗布方法も実施しうる。

#### 【0196】

##### (マイクロカプセル及び/又はミクロゲル)

本発明における画像記録層は、良好な機上現像性を得るために、マイクロカプセル及び/又はミクロゲルを含有する態様であることが好ましい。つまり、本発明における画像記録層が機上現像可能な場合、該画像記録層にマイクロカプセル及び/又はミクロゲルを含有することが好ましい。

本発明で用いられるマイクロカプセルは、例えば、特開 2001 - 277740号公報、特開 2001 - 277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分(前述の(A)~(D)成分を含む)の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の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。

#### 【0197】

一方、本発明においては、画像記録層が、架橋樹脂粒子、すなわちミクロゲルを含有する態様であってもよい。このミクロゲルは、その中及び/又は表面に、前述の(A)~(

10

20

30

40

50

D) 成分の一部を含有することができる。特に、(C)重合性モノマーをその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

#### 【0198】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、若しくはミクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

#### 【0199】

例えば、マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素 ホルムアルデヒド系又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号の各公報にみられるモノマー重合によるin situ法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライリング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0200】

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、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、後述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。

#### 【0201】

一方、ミクロゲルを調製する方法としては、特公昭38-19574号、同42-446号明細書に記載されている界面重合による造粒、特開平5-61214号明細書に記載されているような非水系分散重合による造粒を利用することが可能である。但し、これらの方法に限定されるものではない。

上記界面重合を利用する方法としては、上述した公知のマイクロカプセル製造方法を応用することができる。

#### 【0202】

本発明に用いられる好ましいミクロゲルは、界面重合により造粒され3次元架橋を有するものである。このような観点から、使用する素材は、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、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。

#### 【0203】

上記のマイクロカプセルやミクロゲルの平均粒径は、0.01~3.0μmが好ましい。0.05~2.0μmが更に好ましく、0.10~1.0μm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。

#### 【0204】

**[その他の成分]** 本発明における画像記録層には、必要に応じて、他の成分を含有することができる。

以下、本発明における画像記録層を構成する他の成分について説明する。

10

20

30

40

50

## 【0205】

## (1) 界面活性剤

本発明における画像記録層には、現像除去性や機上現像性を促進するため、及び塗布面状を向上させるため、界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0206】

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、ペント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、トリアルキルアミンオキシド、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。

10

## 【0207】

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、アルキルポリオキシアルキレンスルホアルキルエーテルの塩、アルケニルポリオキシアルキレンスルホアルキルエーテルの塩などが挙げられる。

20

## 【0208】

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。

30

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。

## 【0209】

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。

## 【0210】

40

50

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーグ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、パーグルオロアルキルカルボン酸塩、パーグルオロアルキルスルホン酸塩、パーグルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーグルオロアルキルベタイン等の両性型；パーグ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；パーグルオロアルキルアミノキサイド、パーグルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーグルオロアルキル基及び親水性基を含有するオリゴマー、パーグルオロアルキル基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーグルオロアルキル基、親水性基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーグルオロアルキル基及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号及び同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。10

#### 【0211】

また、更に好ましい界面活性剤の別の例としては、アルキルポリオキシアルキレンスルホアルキルエーテルの塩が挙げられる。具体的には、例えば、n-オクチル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルNa塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルNa塩、n-デシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルNa塩、n-オクチル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルK塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルK塩、n-デシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルK塩、n-ドデシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテルK塩、n-オクチル(ジエチレンオキシ)スルホプロピルエーテルNa塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホプロピルエーテルNa塐、n-デシル(ジエチレンオキシ)スルホプロピルエーテルNa塩、n-ドデシル(ジエチレンオキシ)スルホプロピルエーテルNa塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテル・アンモニウム塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテル・トリエチルアンモニウム塩、2-エチルヘキシル(ジエチレンオキシ)スルホブチルエーテル・ピリジニウム塩などを挙げることができる。20

#### 【0212】

界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の含有量は、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、0.01~5質量%であるのがより好ましい。30

#### 【0213】

##### (2) 着色剤

本発明における画像記録層には、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、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。40

これらの着色剤を用いると、画像形成後の画像部と非画像部の区別がつきやすくなるので、添加する方が好ましい。

なお、添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01~10質量%の割合である。

#### 【0214】

##### (3) 焼き出し剤

本発明における画像記録層には、焼き出し画像の生成のため、酸又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。50

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、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0215】

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、コンゴーフレッド、ベンゾブルブルイン4B、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 [保土ヶ谷化学(株)製]、オイルブルー#603 [オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業(株)製]、オイルスカラレット#308 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR [オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土ヶ谷化学工業(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--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 S RB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

#### 【0216】

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,N-ジエチルアミノ)-5-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-アニノフルオラン、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-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

#### 【0217】

焼き出し剤として用いられる酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、

10

20

30

40

50

画像記録層固形分に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 質量 % の割合であることが好ましい。

#### 【 0 2 1 8 】

##### ( 4 ) 重合禁止剤

本発明における画像記録層には、画像記録層の製造中又は保存中において、( C ) 重合性モノマーや( D ) 特定高分子化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4 , 4 ' - チオビス( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、2 , 2 ' - メチレンビス( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシリアルミニウム塩が好適に挙げられる。  
10

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 0 . 0 1 ~ 約 5 質量 % であるのが好ましい。

#### 【 0 2 1 9 】

##### ( 5 ) 高級脂肪酸誘導体等

本発明における画像記録層には、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 1 0 質量 % であるのが好ましい。  
20

#### 【 0 2 2 0 】

##### ( 6 ) 可塑剤

本発明における画像記録層は、現像除去性や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、オクチルカブリルフタレート、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ブ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。  
30

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約 3 0 質量 % 以下であるのが好ましい。

#### 【 0 2 2 1 】

##### ( 7 ) 無機微粒子

本発明における画像記録層は、硬化皮膜強度向上、及び現像除去性向上や機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。  
40

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、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは皮膜の強化、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 ~ 1 0 μm であるのが好ましく、0 . 5 μm ~ 3 μm であるのがより好ましい。上記範囲であると、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。  
50

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、40質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましい。

### 【0222】

#### (8) 低分子親水性化合物

本発明における画像記録層は、耐刷性を低下させることなく、現像除去性や機上現像性を向上させることから、低分子親水性化合物を含有してもよい。

低分子親水性化合物としては、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及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペニ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及びその塩、アルキルスルホン酸、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及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、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及びその塩等が挙げられる。  
10

これらの中でも、有機スルホン酸、有機スルファミン酸、有機硫酸のナトリウム塩やリチウム塩などの有機硫酸塩が好ましく使用される。

### 【0223】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルホン酸ナトリウム、イソブチルスルホン酸ナトリウム、sec-ブチルスルホン酸ナトリウム、tert-ブチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルホン酸ナトリウム、1-エチルプロピルスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルホン酸ナトリウム、1、2-ジメチルプロピルスルホン酸ナトリウム、2-エチルブチルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシリスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘプチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルオクチルスルホン酸ナトリウム、tert-オクチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルノニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、2-メチルアリルスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1,3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム、1,3,5-ベンゼント里斯ルホン酸トリナトリウム、p-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、3,4-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、2-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1,5-ナフチルジスルホン酸ジナトリウム、2,6-ナフチルジスルホン酸ジナトリウム、1,3,6-ナフチルトリスルホン酸トリナトリウム、及びこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。  
20  
30

### 【0224】

有機スルファミン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルファミン酸ナトリウム、イソブチルスルファミン酸ナトリウム、tert-ブチルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルファミン酸ナトリウム、1-エチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルファミン酸ナトリウム、1,2-ジメチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、2-エチルブチルスルファミン酸ナトリウム、シクロヘキシリスルファミン酸ナトリウム、及びこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。  
40

### 【0225】

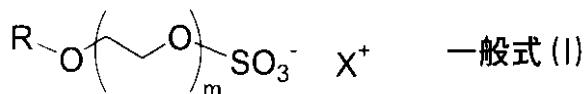
これらの化合物は疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどなく、長鎖アルキルスルホン酸塩や長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩などが良好に用いられる前述の界面活性剤とは明確に区別される。

### 【0226】

有機硫酸塩としては、特に、下記一般式(I)で示される化合物が好ましく使用される。  
50

【0227】

【化40】



【0228】

上記一般式(I)中、Rは、置換若しくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又は複素環基を表し、mは1~4の整数を表し、Xはナトリウム、カリウム、又はリチウムを表す。

10

【0229】

Rは、好ましくは、置換若しくは無置換の、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数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20以下のアリール基が挙げられる。これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数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、ハロゲン原子、炭素数20以下のアリール基が挙げられる。

【0230】

一般式(I)で表される化合物の好ましい例としては、オキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸リチウム、トリオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、テトラオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンオクチルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。中でも、最も好ましい化合物としては、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン-2-エチルヘキシリエーテル硫酸リチウムが挙げられる。

20

【0231】

これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上10質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以上8質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

30

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0232】

(9) 感脂化剤

後述の保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合は、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物を用いることが好ましい。

このホスホニウム化合物は無機質の層状化合物の表面被覆剤(感脂化剤)として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

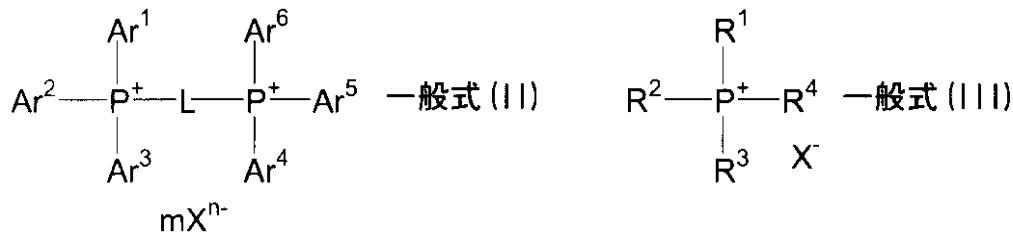
40

【0233】

好ましいホスホニウム化合物の例としては、下記一般式(II)又は一般式(III)で表される化合物を挙げることができる。より好ましいホスホニウム化合物としては、一般式(II)で表される化合物である。

【0234】

## 【化41】



## 【0235】

上記一般式(II)中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、各々独立に、アリール基、又は複素環基を表し、 $\text{L}$ は2価の連結基を表し、 $\text{X}^{n-}$ は $n$ 価のカウンターアニオンを表し、 $n$ は1～3の整数を表し、 $m$ は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。 10

## 【0236】

ここで、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、メトキカルボニルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基などが好適なものとして挙げられる。

複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、ピリミジニル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。

また、 $\text{L}$ は、炭素数が6～15の連結基中であることが好ましく、より好ましくは、炭素数6～12の連結基である。 20

## 【0237】

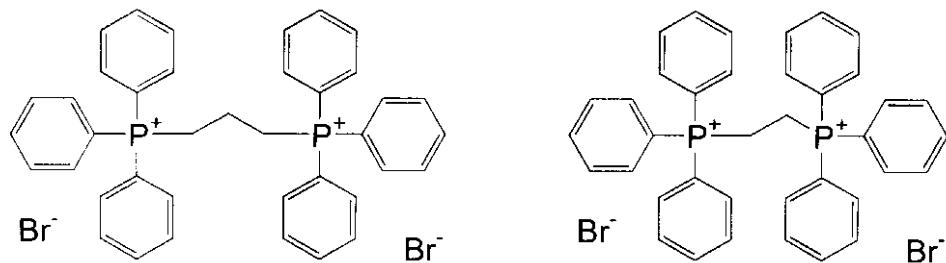
$\text{X}^{n-}$ の好ましいものとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ などのハロゲンアニオン、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、硫酸エステルアニオン、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、過塩素酸アニオンなどが挙げられる。中でも、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ などのハロゲンアニオン、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオンが特に好ましい。

## 【0238】

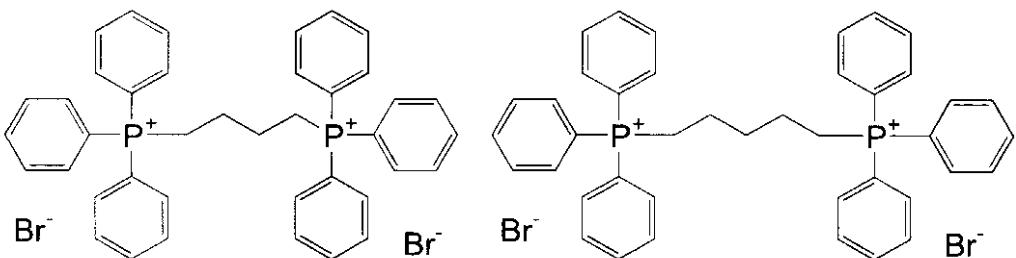
一般式(II)で表されるホスホニウム化合物の具体例を以下に示す。

## 【0239】

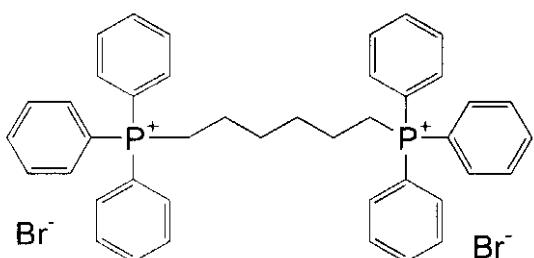
【化42】



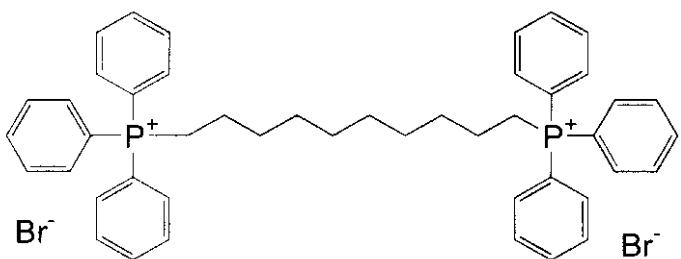
10



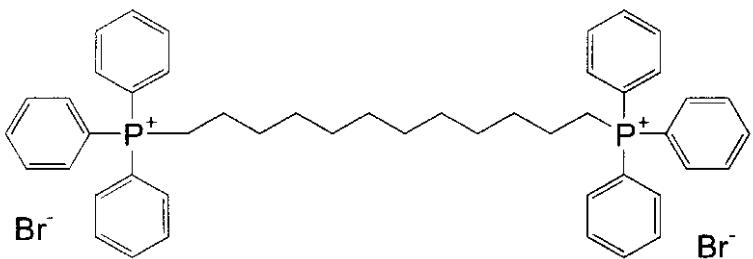
20



30

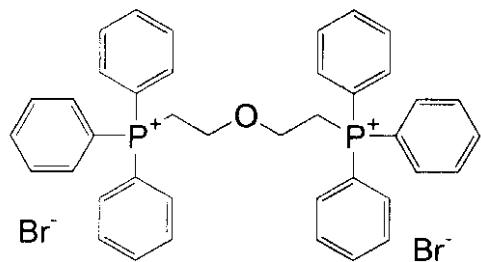


40

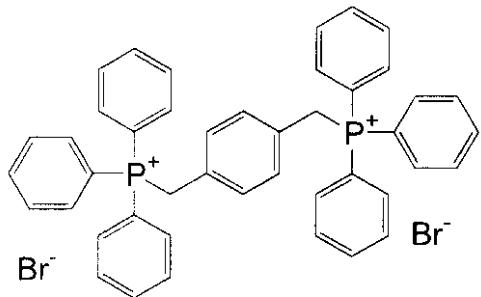


【0240】

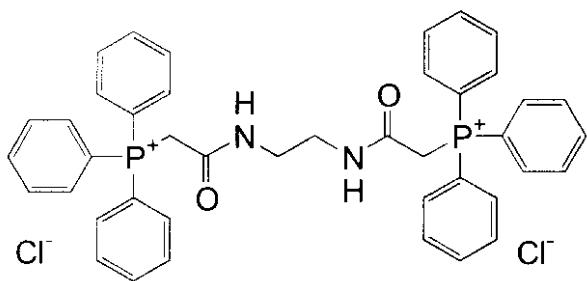
【化 4 3】



10



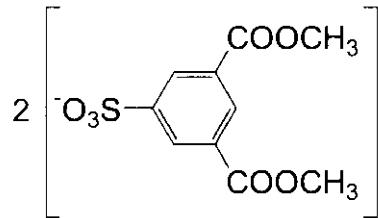
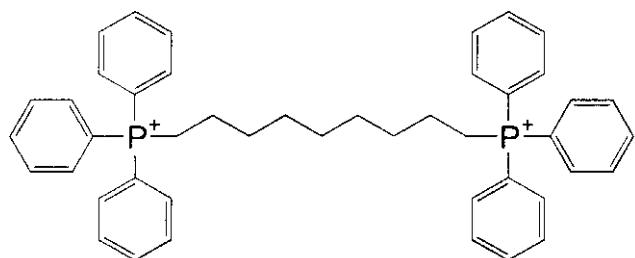
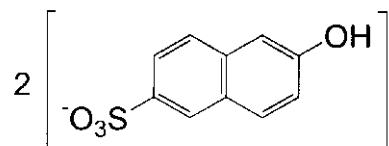
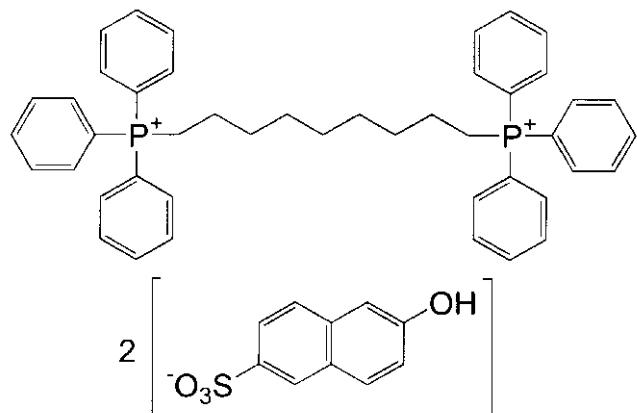
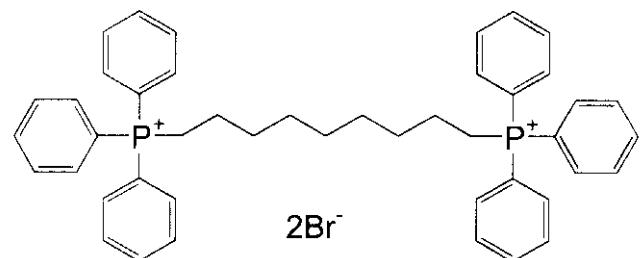
20



【 0 2 4 1 】

30

【化44】

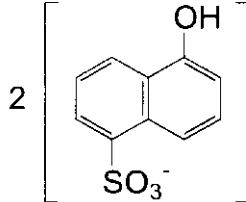
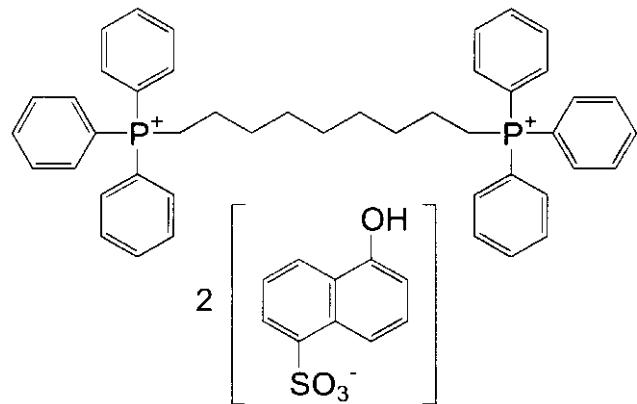


10

20

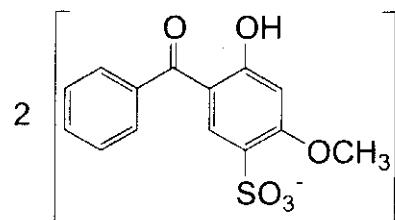
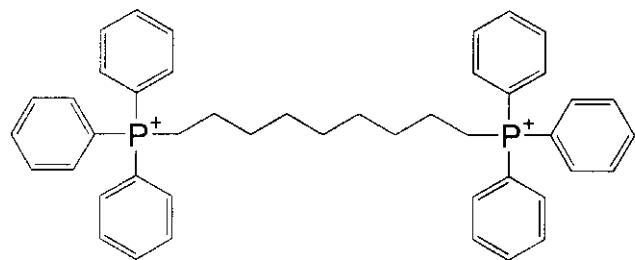
30

40

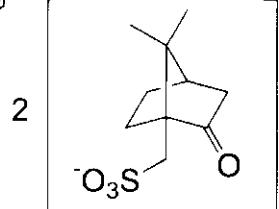
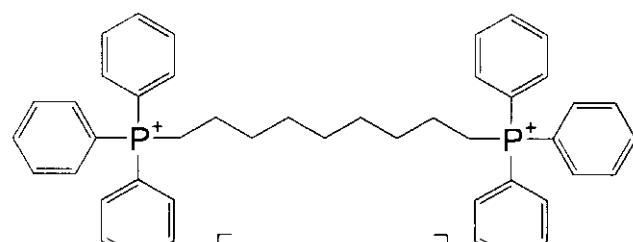


【0242】

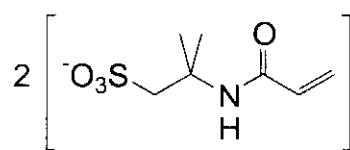
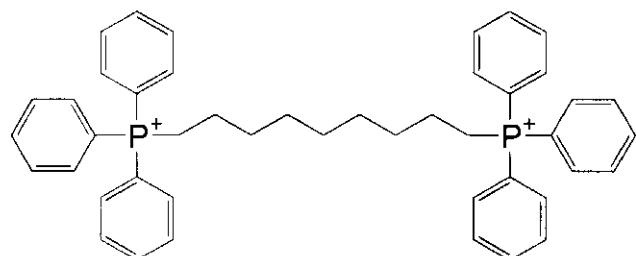
【化45】



10



20

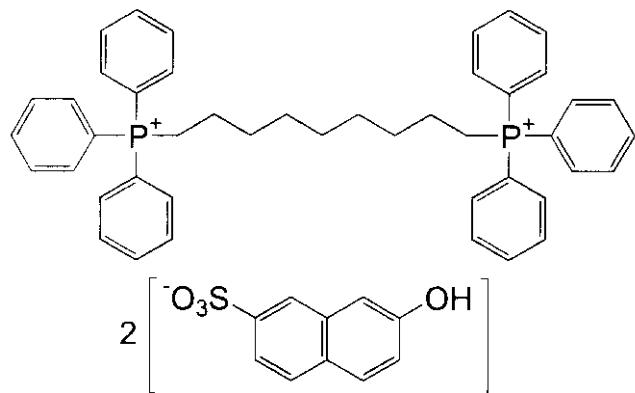


30

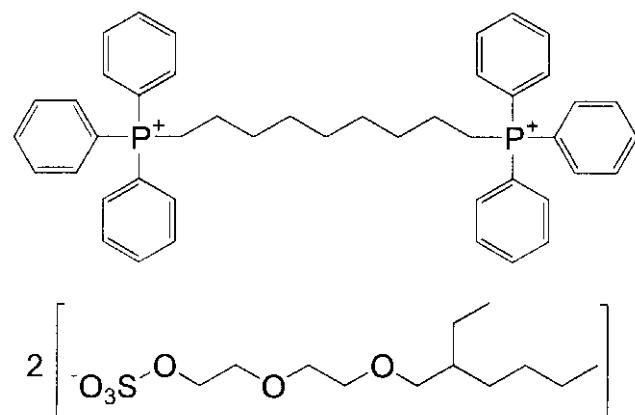
【0243】

40

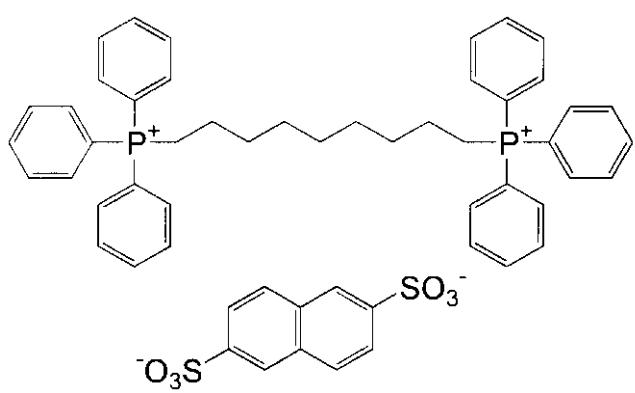
【化 4 6】



10



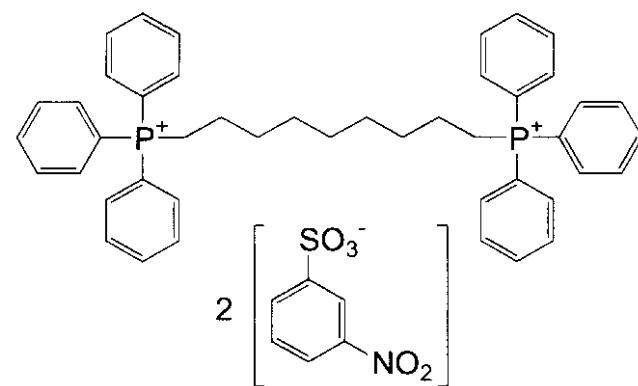
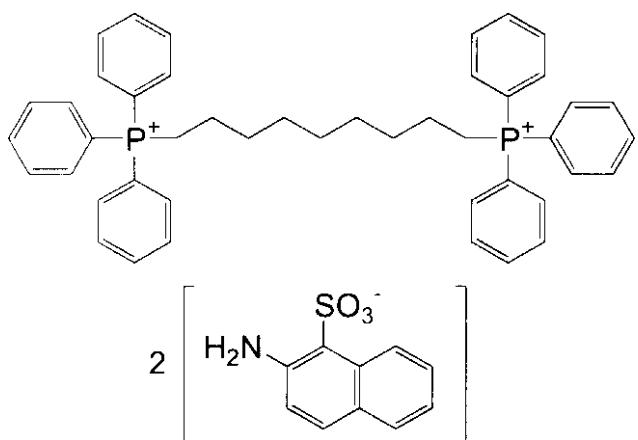
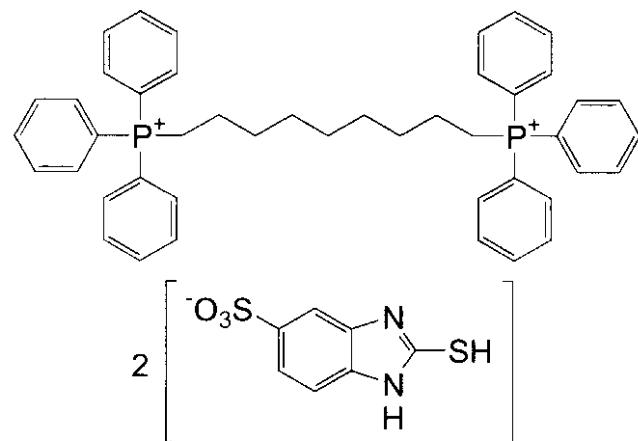
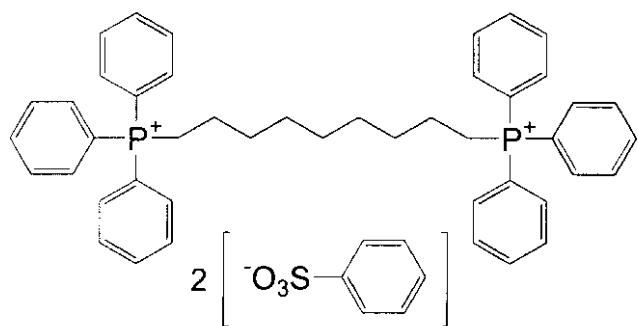
20



30

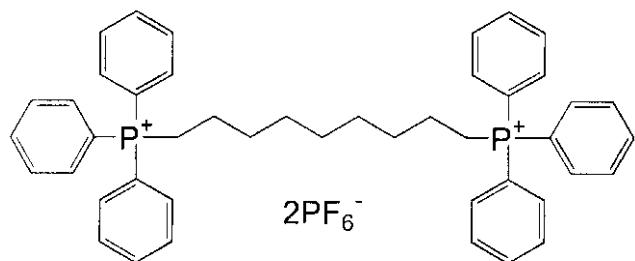
【 0 2 4 4 】

【化47】



【0245】

## 【化48】



## 【0246】

10

前記一般式(III)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、複素環基、又は水素原子を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $\text{X}^-$ はカウンターアニオンを示す。

## 【0247】

ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が、アルキル基、アルコキシ基、又はアルキルチオ基であるときの炭素数は通常1~20、アルケニル基、又はアルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、シクロアルキル基であるときの炭素数は通常3~8である。

また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基等が、アリールチオ基としてはフェニルチオ基等が、複素環基としては、フリル基、チエニル基等が、それぞれ挙げられる。

また、これらの基の有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキカルボニル基、アシリル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、スルフィノ基、スルホ基、ホスフィノ基、ホスホリル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。なお、これらの置換基は更に置換基を有してもよい。

## 【0248】

$\text{X}^-$ の表すアニオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ などのハロゲン化物イオン、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ などの無機酸アニオン、有機カルボン酸アニオン、有機スルホン酸アニオンが挙げられる。

30

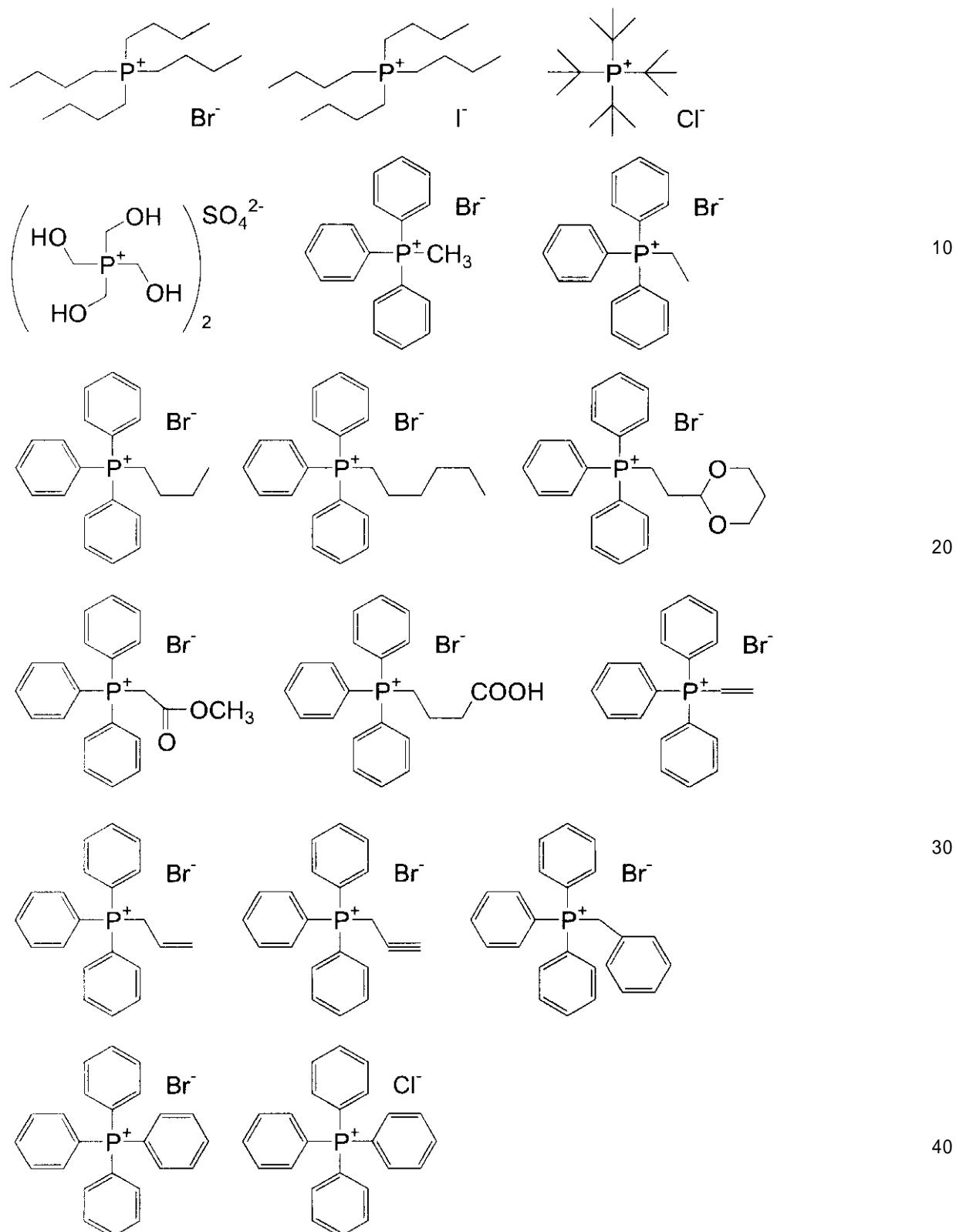
有機カルボン酸アニオン、有機スルホン酸アニオンの有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等が挙げられる。これらの内で、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 等が好ましい。

## 【0249】

一般式(III)で表されるホスホニウム化合物の具体例を以下に示す。

## 【0250】

## 【化49】



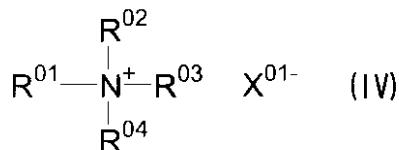
## 【0251】

本発明に好適の用いられる感脂化剤として、前記ホスホニウム化合物の他に、以下に示すような含窒素低分子化合物が挙げられる。

好ましい含窒素低分子化合物としては、下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

## 【0252】

## 【化50】



## 【0253】

上記一般式(IV)中、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{04}$ は、各々独立に、置換或いは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又は水素原子を表す。 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{04}$ の少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $\text{X}^{01-}$ はアニオンであり、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、又は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、及び複素環基から選ばれる置換基を有する有機スルホン酸アニオンを示す。

## 【0254】

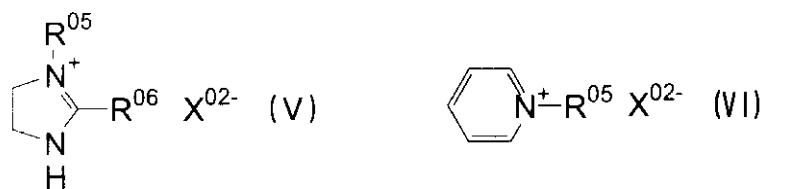
すなわち、本発明に用いられる含窒素低分子化合物としては、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{04}$ の少なくとも1つが水素原子であるアミン塩類、及び、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{04}$ がいずれも水素原子でない第4級アンモニウム塩類が好ましいものとして挙げられる。

## 【0255】

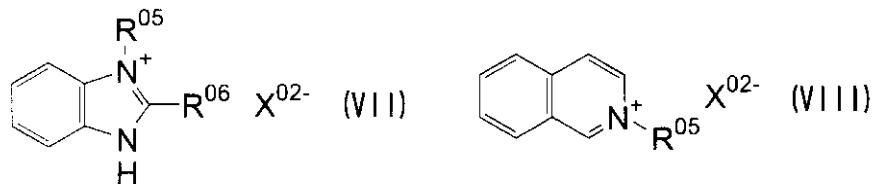
また、本発明に用いられる含窒素低分子化合物としては、下記一般式(V)で示されるイミダゾリニウム塩類、下記一般式(VI)で示されるベンゾイミダゾリニウム塩類、下記一般式(VII)で示されるピリジニウム塩類、又は下記一般式(VIII)で示されるキノリニウム塩類であってもよい。

## 【0256】

## 【化51】



30



40

## 【0257】

上記一般式(V)～(VIII)中、 $\text{R}^{05}$ 、及び $\text{R}^{06}$ は、各々独立に、置換又は無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又は水素原子を表す。 $\text{X}^{02-}$ はアニオンであり、前記一般式(IV)の $\text{X}^{01-}$ と同義である。

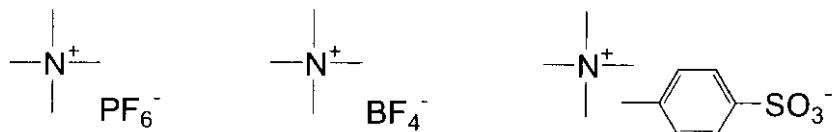
## 【0258】

これらの中でも、第4級アンモニウム塩類、及びピリジニウム塩類が好ましく用いられる。

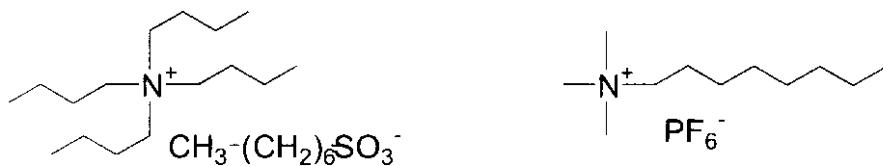
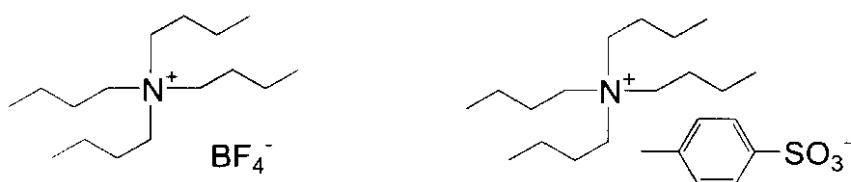
以下に、本発明における含窒素低分子化合物の好ましい具体例を示す。

## 【0259】

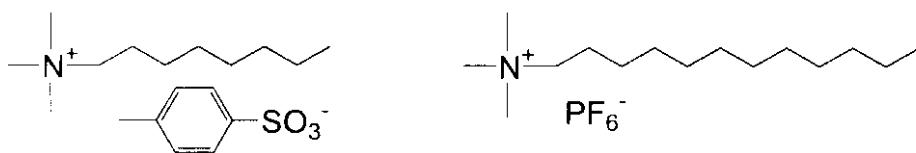
【化 5 2】



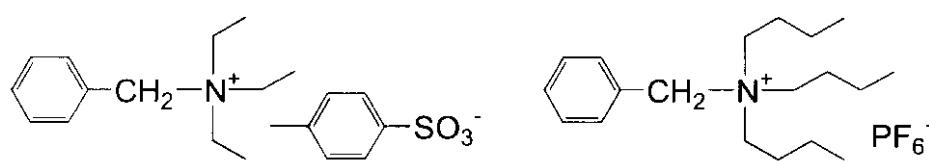
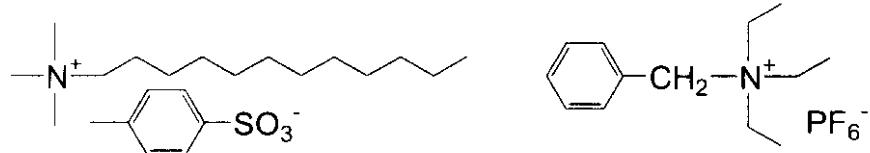
10



20



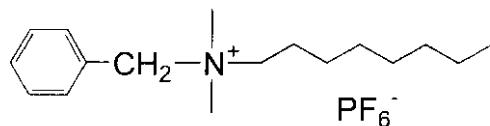
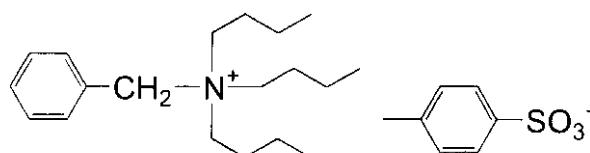
30



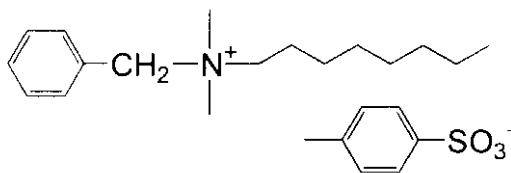
40

【 0 2 6 0 】

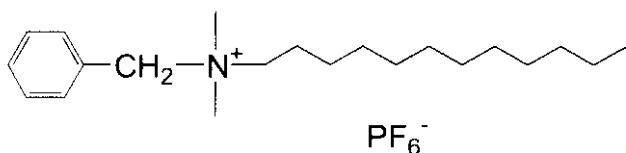
## 【化 5 3】



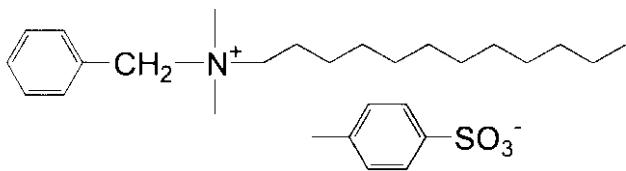
10



20



30



## 【0261】

感脂化剤として前述のホスホニウム化合物又は含窒素低分子化合物を用いる場合、これらの画像記録層への添加量は、画像記録層固体分の0.01質量%～20質量%が好ましく、0.05質量%～10質量%が更に好ましく、0.1質量%～5質量%が最も好ましい。これらの範囲内で印刷途中であっても良好なインキ着肉性が得られる。

## 【0262】

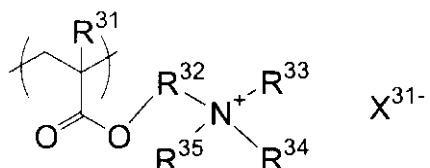
本発明に用いられる感脂化剤としては、更に、以下に示すようなアンモニウム基含有ポリマーも好適なものとして挙げられる。

アンモニウム基含有ポリマーは、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、下記一般式(IX)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(X)で表される繰り返し単位を含むポリマーであることが好ましい。

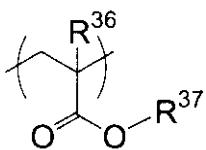
## 【0263】

40

【化 5 4】



(IX)



(X)

〔 0 2 6 4 〕

上記一般式(IX)及び(X)中、 $R^{3-1}$ 及び $R^{3-6}$ は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $R^{3-2}$ は置換基を有してもよいアルキレン基、及び置換基を有してもよいアルキレンオキシ基などの2価の連結基を表し、 $R^{3-3}$ 、 $R^{3-4}$ 、及び $R^{3-5}$ は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基又はアラルキル基を表す。 $X^{3-1}$ は、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、置換基を有してもよいベンゼンスルホン酸アニオン、メチル硫酸アニオン、エチル硫酸アニオン、プロピル硫酸アニオン、分岐してもよいブチル硫酸アニオン、分岐してもよいアミル硫酸アニオン、 $P(F_6)^-$ 、 $B(F_4)^-$ 、 $B(C_6F_5)_4^-$ などの有機又は無機のアニオンを表す。 $R^{3-7}$ は炭素数1～21のアルキル基、アラルキル基、アリール基、 $-(C_2H_4O)_n-R^{3-8}$ 、又は $-(C_3H_6O)_n-R^{3-8}$ を表す。ここで、 $R^{3-8}$ は水素原子、メチル基、又はエチル基を表し、 $n$ は1又は2を表す。

10

【 0 2 6 5 】

本発明におけるアンモニウム塩含有ポリマーは、一般式(IX)で表される繰り返し単位、及び、一般式(X)で表される繰り返し単位を、それぞれ少なくとも1種含有するが、どちらかが2種以上であってもよいし、両方が2種以上であってもよい。両繰り返し単位の比率は限定されないが、特に好ましくは、一般式(IX)で表される繰り返し単位：一般式(X)で表される繰り返し単位 = 5 : 95 ~ 80 : 20 (モル比)である。また、このアンモニウム塩含有ポリマーは、本発明の効果を確保できる範囲内で、他の共重合成分(繰り返し単位)を含有してもよい。

20

[ 0 2 6 6 ]

また、アンモニウム塩含有ポリマーとしては、下記の測定方法で求められる還元比粘度（単位：c S t / g / m l ( mm<sup>2</sup> / s / g / m l ) ) の値で、5 ~ 1 2 0 の範囲のものが好ましく、1 0 ~ 1 1 0 の範囲のものがより好ましく、1 5 ~ 1 0 0 の範囲のものが特に好ましい。

30

[ 0 2 6 7 ]

### ＜還元比粘度の測定方法＞

30質量%ポリマー溶液3.33g(固体分として1g)を、20mlのメスフラスコに秤量し、N-メチルピロリドンでメスマップする。この溶液をウベローデ還元粘度管(粘度計定数=0.010cSt/s)に入れ、30にて流れおちる時間を測定し、計算(「動粘度」=「粘度計定数」×「液体が細管を通る時間(秒)」)を用いて定法により算出する。

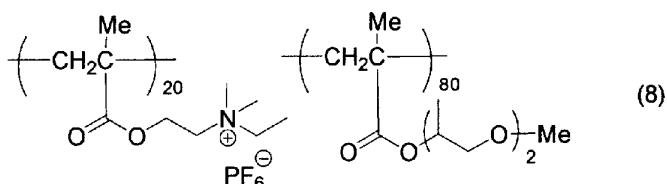
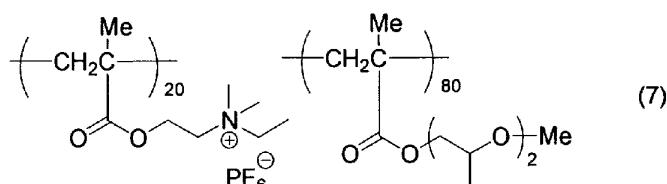
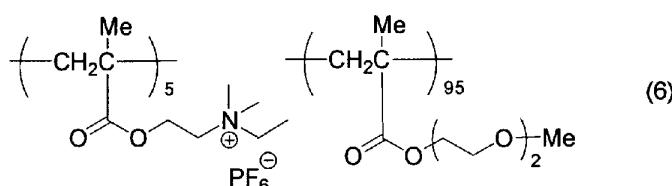
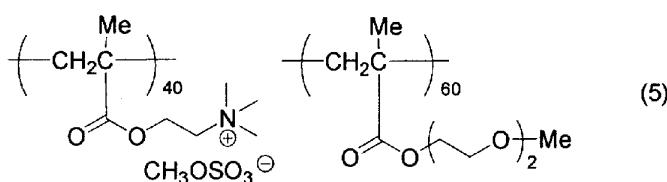
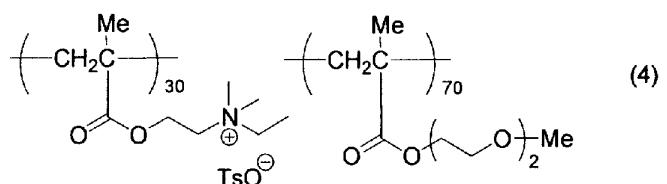
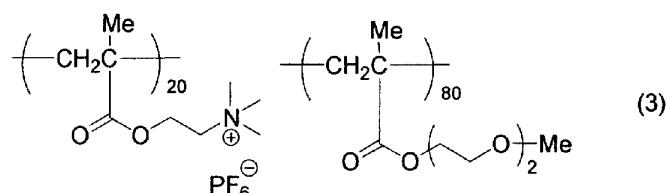
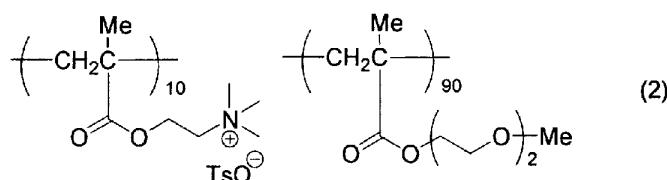
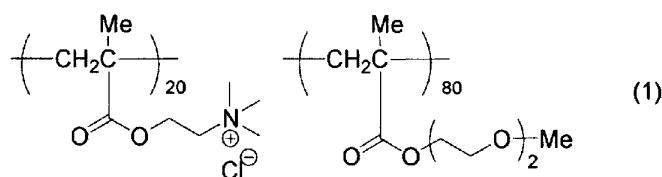
40

[ 0 2 6 8 ]

以下に、本発明に用いられるアンモニウム塩含有ポリマーの具体例を示す。

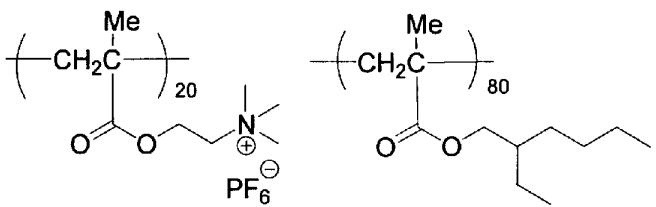
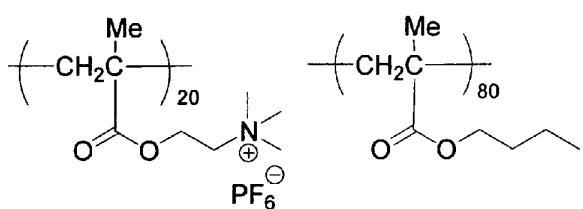
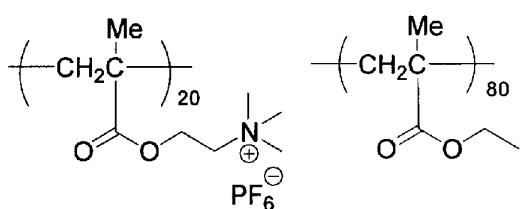
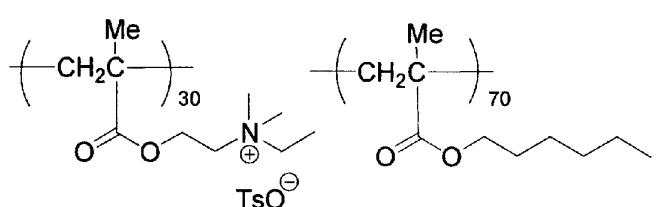
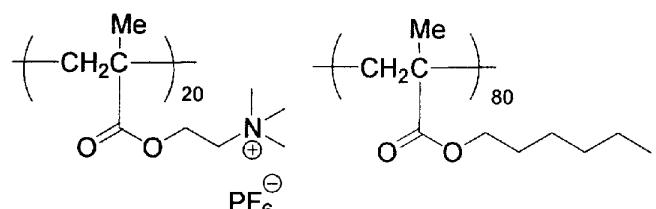
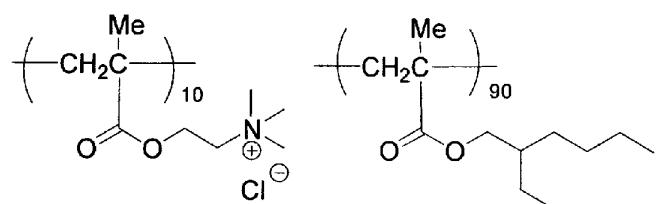
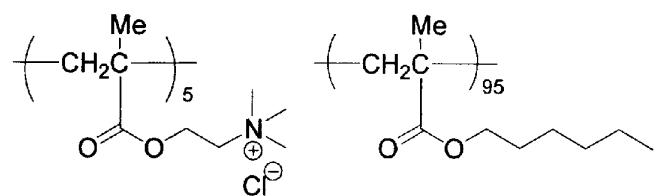
[ 0 2 6 9 ]

【化 5 5】



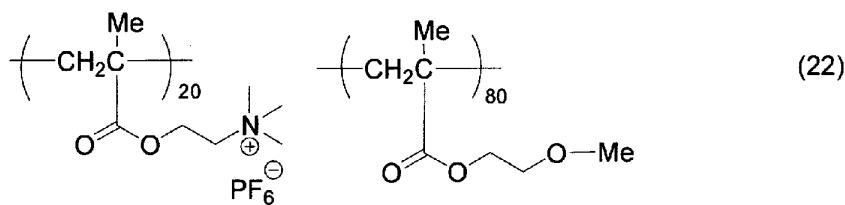
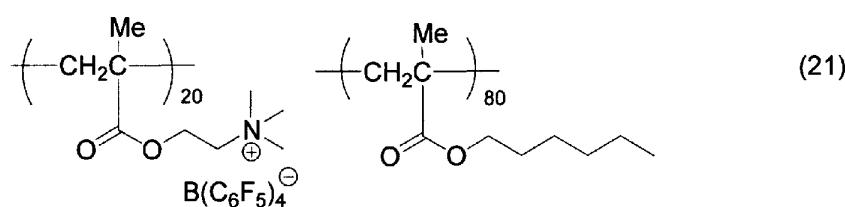
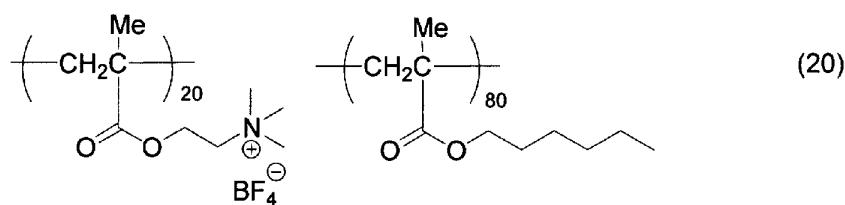
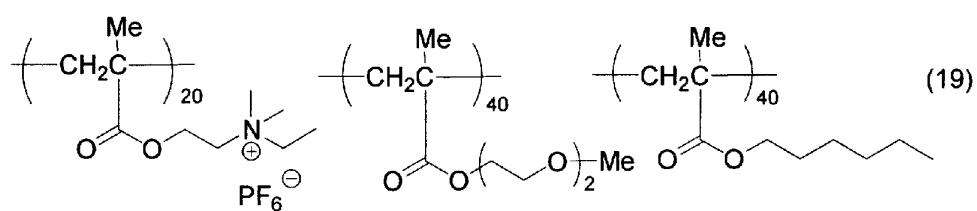
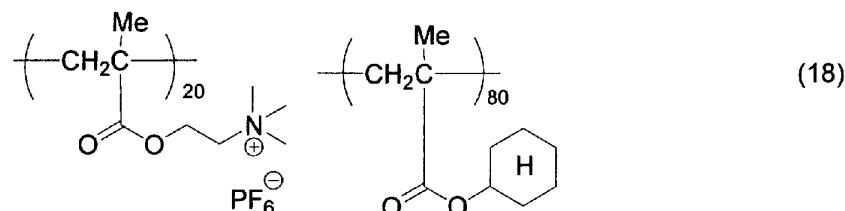
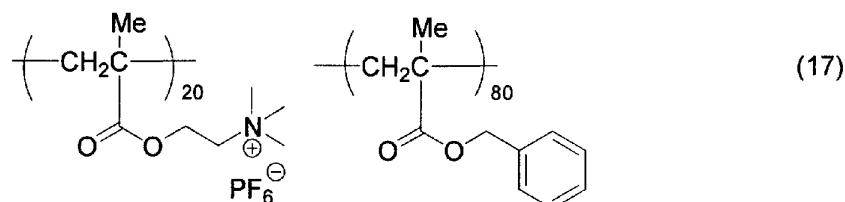
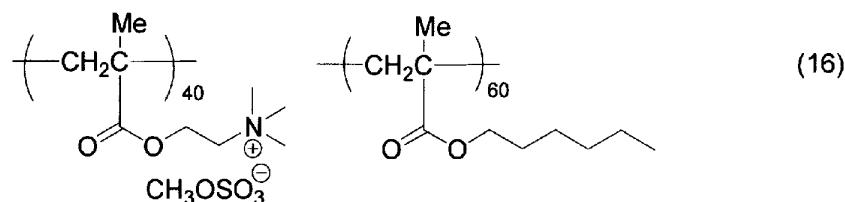
【0270】

【化 5 6】



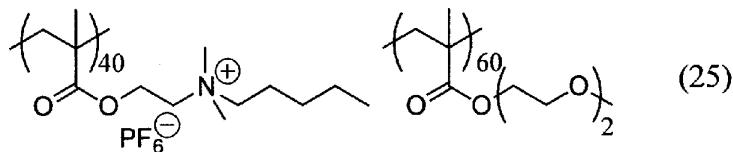
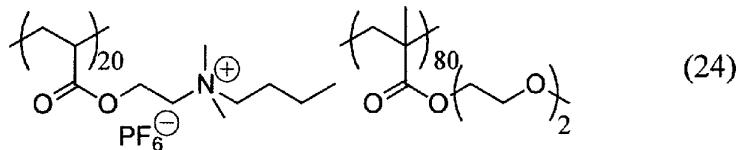
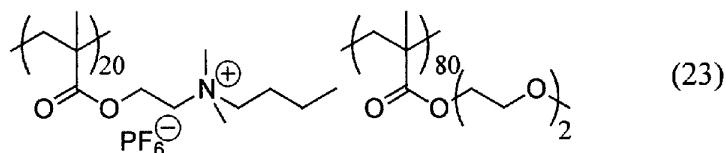
【0 2 7 1】

【化 5 7】



【0 2 7 2】

## 【化58】



## 【0273】

感脂化剤として前述のアンモニウム塩含有ポリマーを用いる場合、このポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.0005質量%～30.0質量%が好ましく、0.001質量%～20.0質量%がより好ましく、0.002質量%～15.0質量%が最も好ましい。この範囲で、良好な着肉性が得られる。アンモニウム塩含有ポリマーは、更に、後述する保護層に含有させてよい。

## 【0274】

感脂化剤としては、前述のホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、及びアンモニウム塩含有ポリマーからなる群より選択される1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。例えば、感脂化剤として、含窒素低分子化合物の1種のアンモニウム塩と、アンモニウム塩含有ポリマーと、を併用してもよい。

感脂化剤を2種以上併用する場合、画像記録層中の全感脂化剤の含有量は、該画像記録層の全固形分に対して、0.0005質量%～40.0質量%が好ましく、0.001質量%～25.0質量%がより好ましい。

## 【0275】

## (10) 無機質の層状化合物

本発明における画像記録層には、後述の保護層に好適に用いられる無機質の層状化合物を添加することができる。無機質の層状化合物の画像記録層への添加は、耐刷性、重合効率(感度)及び経時安定性の向上に有用である。

画像記録層への無機質の層状化合物の添加量は、画像記録層の固形分に対して0.1～5.0質量%が好ましく、0.3～3.0質量%が更に好ましく、1～10質量%が最も好ましい。

## 【0276】

## &lt;画像記録層の形成&gt;

本発明における画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することで形成される。

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-メチルビ

10

20

30

40

50

ロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又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。

#### 【0277】

本発明における画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散又は溶解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。

#### 【0278】

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0.3~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。10

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、ロール塗布等が挙げられる。

#### 【0279】

##### <保護層>

本発明の平版印刷版原版には、画像記録層の上に保護層(オーバーコート層)を設けることが好ましい。

保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層での傷の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止などの機能も有する。20

以下、保護層を構成する成分等について説明する。

#### 【0280】

通常、平版印刷版の露光処理は大気中で実施する。露光処理によって生じる画像記録層中の画像形成反応は、大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物によって阻害され得る。保護層は、この酸素、塩基性物質等の低分子化合物が画像記録層へ混入することを防止し、結果として大気中での画像形成阻害反応を抑制する。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を低くすることであり、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。このような特性を有する保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。30

#### 【0281】

保護層に用いられる材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等の水溶性ポリマーや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、セロハン等のポリマー等が挙げられる。40

これらは、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。

#### 【0282】

上記材料中で比較的有用な素材としては、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、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム等が好適であり、中でも、水を溶媒として塗布可能であり、かつ、印刷時における湿し水により容易に除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールが好ましい。その中でも、ポリビニルアルコール(PVA)は、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。

#### 【0283】

10

20

30

40

50

保護層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するかぎり、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシル変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等も好ましく用いられる。

## 【0284】

これら変性ポリビニルアルコールは71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲の化合物が好適に挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8等が挙げられる。

また、変性ポリビニルアルコールとしては、アニオン変性部位を有すKL-318、KL-118、KM-618、KM-118、SK-5102、カチオン変性部位を有すC-318、C-118、CM-318、末端チオール変性部位を有すM-205、M-115、末端スルフィド変性部位を有すMP-103、MP-203、MP-102、MP-202、高級脂肪酸とのエステル変性部位を末端に有すHL-12E、HL-1203、その他反応性シラン変性部位を有すR-1130、R-2105、R-2130等が挙げられる。

## 【0285】

また、保護層には無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

層状化合物とは薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式A(B, C)<sub>2~5</sub>D<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH, F, O)<sub>2</sub>〔ただし、AはLi, K, Na, Ca, Mg, 有機カチオンの何れか、B及びCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSi又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式3MgO·4SiO·H<sub>2</sub>Oで表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニアなどが挙げられる。

## 【0286】

上記天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、カリ四ケイ素雲母KMg<sub>2.5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリリックマイカNaMg<sub>2.5</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、Na又はLiテニオライト(Na, Li)Mg<sub>2</sub>Li(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト(Na, Li)1/8Mg<sub>2</sub>/5Li<sub>1</sub>/8(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スマクタイトも有用である。

## 【0287】

上記の層状化合物の中でも、合成の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、雲母、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物類等は、10～15程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間にLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の有機カチオンの陽

10

20

30

40

50

イオンを吸着している。これらの層状化合物は水により膨潤する。その状態でシェアをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はこの傾向が強い。

#### 【0288】

層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

10

#### 【0289】

層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20μm、好ましくは0.5～10μm、特に好ましくは1～5μmである。粒子径が0.3μmよりも小さいと酸素や水分の透過の抑制が不十分であり、効果を十分に発揮できない。また20μmよりも大きいと塗布液中での分散安定性が不十分であり、安定的な塗布を行うことができない問題が生じる。また、該粒子の平均の厚さは、0.1μm以下、好ましくは、0.05μm以下、特に好ましくは、0.01μm以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50nm、面サイズが1～20μm程度である。

#### 【0290】

20

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

#### 【0291】

次に、層状化合物を保護層に用いる場合の一般的な分散方法の例について述べる。

まず、水100質量部に先に層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグラインダーミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質の層状化合物の5～10質量%の分散物は高粘度或いはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。

30

この分散物を用いて保護層用塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。

#### 【0292】

保護層中の無機質の層状化合物の含有量は、保護層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これら無機質の層状化合物の合計量が上記の質量比であることが好ましい。

40

#### 【0293】

保護層の他の添加物として、例えば、グリセリン、ジプロピレングリコール、プロピオニアミド、シクロヘキサンジオール、ソルビトール等を前記水溶性又は水不溶性ポリマーに対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができる。また、皮膜の物性改良のため水溶性の(メタ)アクリル系ポリマー、水溶性可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。

#### 【0294】

更に、本発明における保護層は後述のような保護層用塗布液を用いて形成されるが、こ

50

の塗布液には、画像記録層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてよい。

即ち、保護層用塗布液には、塗布性を向上させためのアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、具体的には、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添加することができる。これら界面活性剤の添加量は前記水溶性又は水不溶性ポリマーに対して0.1～100質量%添加することができる。

#### 【0295】

10

また、画像部との密着性を良化させるため、例えば、特開昭49-70702号公報及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。

#### 【0296】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線の透過性に優れ、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。

20

#### 【0297】

保護層の形成は、上記保護層成分を溶媒に分散又は溶解して調製された保護層用塗布液を、画像記録層上に塗布、乾燥して行われる。

塗布溶剤は、バインダーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポリマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。

#### 【0298】

保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書又は特公昭55-49729号公報に記載されている方法など公知の方法を適用することができる。

30

具体的には、例えば、保護層を形成する際には、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等が用いられる。

#### 【0299】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01～10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、0.02～3g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02～1g/m<sup>2</sup>の範囲である。

#### 【0300】

##### <親水性支持体>

本発明の平版印刷版原版に用いられる親水性支持体は、少なくとも画像記録層が形成される面が親水性であればよく、また、その材質は特に限定されず、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又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム及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。

40

50

## 【0301】

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、又は、アルミニウム若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。

## 【0302】

10

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、親水性の向上及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。

## 【0303】

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。また、アルミニウムの圧延段階において凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も用いることができる。

20

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又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。

## 【0304】

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ティング処理を施され、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。

## 【0305】

30

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、クロム酸又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/dm<sup>2</sup>、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/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5～4.0g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

## 【0306】

40

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、断熱性などを一層改良するため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号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や封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろん、これら拡大処理、封孔処理はこれらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。例えば、封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

## 【0307】

50

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理及び熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

### 【0308】

#### <1> 無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理

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

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

### 【0309】

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

### 【0310】

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

### 【0311】

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

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

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

### 【0312】

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

### 【0313】

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

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

10

20

30

40

50

また、水溶液は、pH 1以上であるのが好ましく、pH 2以上であるのがより好ましく、また、pH 11以下であるのが好ましく、pH 5以下であるのがより好ましい。

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

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0314】

##### <2> 水蒸気による封孔処理

10

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

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

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

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

#### 【0315】

20

##### <3> 热水による封孔処理

热水による封孔処理としては、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を热水に浸漬させる方法が挙げられる。

热水は、無機塩(例えば、リン酸塩)又は有機塩を含有していてもよい。

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

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

#### 【0316】

30

前記親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理又は電解処理する。その他に、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号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

#### 【0317】

本発明において用いられる支持体としては、親水化処理としてケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、Si原子が付着したものを用いることが好ましい。特に、表面に8mg/m<sup>2</sup>以上のSi原子が付着している支持体を用いることが好ましい。なお、Si原子の付着量の上限値としては、15mg/m<sup>2</sup>であり、好ましくは12mg/m<sup>2</sup>である。このSi原子の付着量は、蛍光X線測定により、定量することができる。

40

一般的に、支持体表面のSi原子が多いほど親水性が高くなるが、支持体と画像記録層との界面に水分が入り込み易くなり、その結果、耐刷性が低下する問題や、露光後の画像部の表面に傷が付いた際にその傷が印刷物に現れてしまうといった問題が生じる場合がある。

しかしながら、本発明における画像記録層を用いた場合には前述のように耐刷性を向上させることができるため、上記のように、8mg/m<sup>2</sup>以上のSi原子が付着している親水性の高い支持体を用いた場合であっても、耐刷性の低下を抑制することができる。

50

## 【0318】

本発明における支持体として、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、アンチモン及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又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或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、チタネット、ジルコネット又はアルミニネットの加水分解及び縮合反応からなるゾル-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、或いは、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、珪素の酸化物又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。10

## 【0319】

また、本発明における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又は反対側、或いは両側に、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ット剤を分散したポリマー層等が使用できる。20

## 【0320】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2μmであるのが好ましい。この範囲で、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。

## 【0321】

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

## 【0322】

## &lt;バックコート層&gt;

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層（後述）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層を設けることができる。

バックコート層としては、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又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。30

## 【0323】

## &lt;下塗り層&gt;

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗り層を設けることができる。

下塗り層は、未露光部において、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。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散せず効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。40

## 【0324】

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

最も好ましい下塗り層用化合物としては、吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有50

するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。

### 【0325】

下塗り層用の高分子樹脂は、親水性支持体表面への吸着性基を有することが好ましい。親水性支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば、以下のような方法で判断できる。

試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作製し、その塗布液を乾燥後の塗布量が  $30 \text{ mg/m}^2$  となるように支持体上に塗布・乾燥させる。次に、試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量は、例えば、蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定などで実施できる。支持体吸着性がある化合物は、上記のような洗浄処理を行っても  $1 \text{ mg/m}^2$  以上残存する化合物である。  
10

### 【0326】

親水性支持体の表面への吸着性基は、親水性支持体表面に存在する物質（例えば、金属、金属酸化物）、或いは官能基（例えば、水酸基）と、化学結合（例えば、イオン結合、水素結合、配位結合、分子間力による結合）を引き起こすことができる官能基である。吸着性基は、酸基又はカチオン性基が好ましい。

酸基は、酸解離定数 ( $pK_a$ ) が 7 以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性水酸基、カルボキシリル基、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2$ 、 $-COCH_2COCH_3$  が挙げられる。中でも、 $-OPO_3H_2$ 、及び  $-PO_3H_2$  が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。  
20

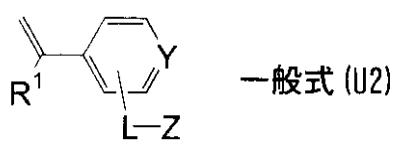
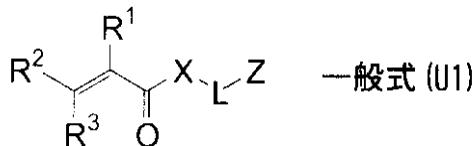
カチオン性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、スタンノニウム基、ヨードニウム基が挙げられる。中でも、アンモニウム基、ホスホニウム基、及びスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基、及びホスホニウム基が更に好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

### 【0327】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に用いられる、吸着性基を有するモノマーの特に好ましい例としては、下記一般式 (U1) 又は一般式 (U2) で表される化合物が挙げられる。  
30

### 【0328】

#### 【化59】



### 【0329】

上記一般式 (U1) 及び (U2) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。

$R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、各々独立に、水素原子、又は炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることが好ましく、水素原子、又は炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子、又はメチル基であることが最も好ましい。 $R^2$  及び  $R^3$  は、水素原子であることが特に好ましい。

Z は、親水性支持体表面に吸着する官能基であり、該吸着性の官能基については、前述した通りである。

### 【0330】

10

20

30

40

50

一般式( U 1 )及び( U 2 )において、Lは、単結合、又は2価の連結基である。

Lは、2価の脂肪族基(アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基)、2価の芳香族基(アリレン基、置換アリレン基)、又は2価の複素環基であるか、或いはそれらと、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ(-NH-)、置換イミノ(-NR-、Rは脂肪族基、芳香族基、又は複素環基)、又はカルボニル(-CO-)との組み合わせであることが好ましい。

### 【0331】

前記2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。2価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20が好ましく、1乃至15が更に好ましく、1乃至10が最も好ましい。また、2価の脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。更に、2価の脂肪族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

前記2価の芳香族基の炭素原子数は、6乃至20が好ましく、6乃至15が更に好ましく、6乃至10が最も好ましい。また、2価の芳香族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

前記2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。また、複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。2価の複素環基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

### 【0332】

本発明において、Lは、複数のポリオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることが更に好ましい。言い換えると、Lは、 $- (OCH_2CH_2)_n -$ (nは2以上の整数)を含むことが好ましい。

### 【0333】

一般式( U 1 )において、Xは、酸素原子(-O-)、又はイミノ(-NH-)である。Xは、酸素原子であることが更に好ましい。

### 【0334】

一般式( U 2 )において、Yは炭素原子又は窒素原子である。Y=窒素原子でY上にLが連結し四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が吸着性を示すことからZは必須ではなく、Zが水素原子でもよい。

### 【0335】

以下に、一般式( U 1 )又は一般式( U 2 )で表される代表的な化合物の例を示す。

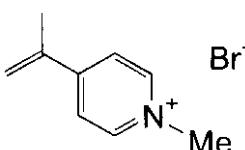
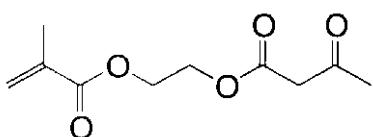
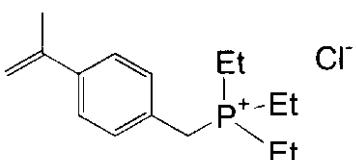
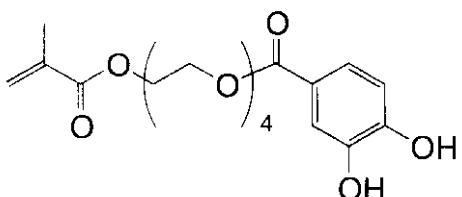
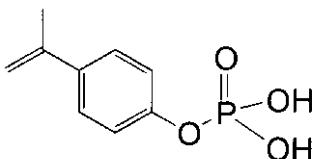
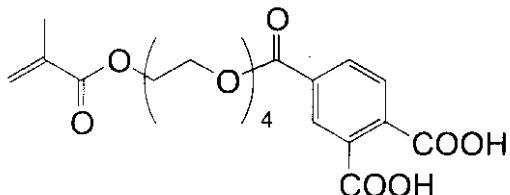
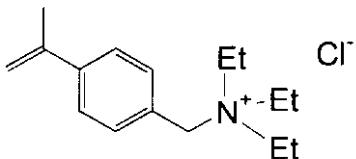
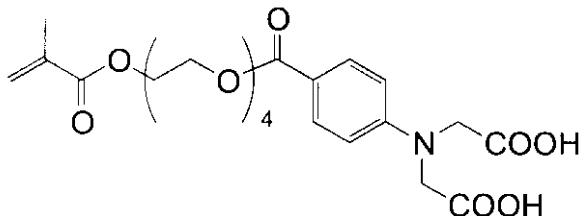
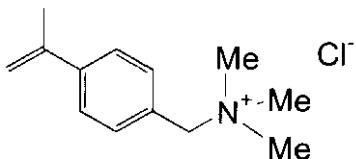
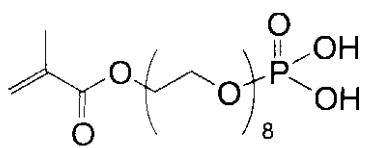
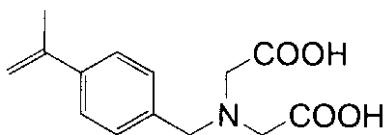
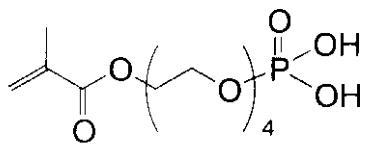
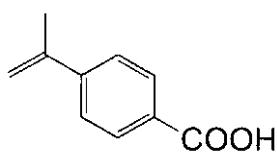
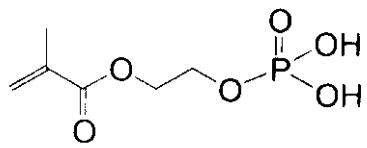
### 【0336】

10

20

30

## 【化 6 0】



## 【0337】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂は親水性基を有することが好ましく、この親水性基としては、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、リン酸基等が好適に挙げられる。中でも、高親水性を示すスルホン酸基が好ましい。

## 【0338】

10

20

30

40

50

スルホン酸基を有するモノマーの具体例としては、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(3-アクリロイルオキシプロピル)ブチルスルホン酸のナトリウム塩、アミン塩が挙げられる。中でも、親水性能及び合成の取り扱いから、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩が好ましい。

これらは下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に好適に用いられる。

#### 【0339】

本発明における下塗り層用の高分子樹脂は架橋性基を有することが好ましい。架橋性基によって画像部との密着の向上が得られる。下塗り層用の高分子樹脂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側鎖中に導入したり、高分子樹脂の極性置換基と対荷電を有する置換基とエチレン性不飽和結合を有する化合物で塩構造を形成させたりして導入することができる。  
10

#### 【0340】

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、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基(-COOR又は-COONHR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。

#### 【0341】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、-(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CO-CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、及び-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-X(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>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、ジシクロペニタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。  
20

エステル残基の具体例としては、-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>(特公平7-21633号公報に記載されている。)、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCOCH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOO-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、及び-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-X(式中、Xはジシクロペニタジエニル残基を表す。)が挙げられる。  
30

アミド残基の具体例としては、-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Y(式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCO-CH=CH<sub>2</sub>が挙げられる。  
。

下塗り層用の高分子樹脂の架橋性基を有するモノマーとしては、上記架橋性基を有するアクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドが好適である。

#### 【0342】

下塗り層用の高分子樹脂中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、高分子樹脂1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と汚れ性の両立、及び良好な保存安定性が得られる。  
40

#### 【0343】

下塗り層用の高分子樹脂は、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。

下塗り層用の高分子樹脂は、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。

#### 【0344】

下塗り用の高分子樹脂は単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

下塗り層用塗布液は、上記下塗り用の高分子樹脂を有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンなど）及び／又は水に溶解して得られる。

下塗り層用塗布液には、赤外線吸収剤を含有させることもできる。

下塗り層用塗布液を支持体に塗布する方法としては、公知の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ることができる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100mg/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1～30mg/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

#### 【0345】

10

##### <印刷方法>

以下、本発明の平版印刷版原版における画像記録層が機上現像可能な場合の印刷方法について、説明する。

本発明の印刷方法は、前述の本発明の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、印刷インキと湿し水とを供給して印刷する印刷工程と、を有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。

以下、本発明の印刷方法について詳細に説明する。

#### 【0346】

20

本発明において画像様の露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザー、250～420nmの光を照射する半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm<sup>2</sup>であるのが好ましい。250～420nmの光を照射する半導体レーザーにおいては、出力は0.1mW以上であることが好ましい。いずれのレーザーにおいても、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。

#### 【0347】

露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。

30

なお、レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像様に露光される。

#### 【0348】

平版印刷版原版を赤外線レーザー等で画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく印刷インキと湿し水とを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び／又は印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

40

#### 【0349】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層の構成成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。湿し水及び印刷インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

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

#### 【0350】

なお、本発明の平版印刷版原版が前述のような機上現像可能なものではなく、湿式現像処理工程等の現像処理工程を要する態様の場合には、前述の露光工程と、印刷工程との間

50

に、現像処理を行う。

本発明に適用される現像処理は、画像記録層によって決定されるが、本発明の平版印刷版原版は下記に示す現像処理を施されることが好ましい。

#### 【0351】

##### (現像処理)

本発明において好適に用いられる現像液は、pHが2～10の水溶液である。例えば、水単独又は水を主成分(水を60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、特に、一般的に公知な湿し水と同様組成の水溶液、界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系等)を含有する水溶液や、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。特に、界面活性剤と水溶性高分子化合物の両方を含有する水溶液が好ましい。現像液のpHは、より好ましくは3～8、更に好ましくは4～6.9の弱酸性である。10

上記現像液に含有することができる成分について、下記に詳述する。

#### 【0352】

現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、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、ジアルキルスルホコハク酸塩類、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-N-メチル-アルキルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドニナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、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、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でも、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。20

#### 【0353】

また、現像液に用いられるカチオン系界面活性剤としては、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。

#### 【0354】

現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペントエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。40

これらノニオン性界面活性剤は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。本発明においては、ソルビトール及び/又はソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。50

## 【0355】

また、水に対する安定な溶解性或いは混濁性の観点から、本発明における現像液に使用するノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophile - Lipophile Balance) 値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。更に、現像液中に含有するノニオン性界面活性剤の比率は、0.01~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。

またアセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

本発明における現像液に使用する界面活性剤としては、抑泡性の観点から、ノニオン性界面活性剤が特に好適である。

10

## 【0356】

また、本発明における現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、纖維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、ブルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

## 【0357】

上記大豆多糖類は、公知ものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10~100 mPa / sec の範囲にあるものである。

20

## 【0358】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5~30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

## 【0359】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像液における含有量は、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%である。

30

## 【0360】

また、本発明における現像液には、有機溶剤を含有してもよい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）或いはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、或いはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクロレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

## 【0361】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その

40

50

他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

#### 【0362】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

#### 【0363】

本発明における現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。

#### 【0364】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

#### 【0365】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類或いはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

#### 【0366】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系界面活性剤のHLBが5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。

その中で乳化分散型及び可溶化等がいずれも使用できる。

#### 【0367】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、亜酸、マロン酸、サリチル酸、カブリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。

#### 【0368】

無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。

#### 【0369】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機に適用することができる。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてよい。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

#### 【0370】

本発明におけるpH2~10の水溶液による現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部

10

20

30

40

50

材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像記録後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号、特開昭60-59351号各公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像記録後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許5148746号、同5568768号、英国特許2297719号に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

#### 【0371】

本発明に好ましく使用できる回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、更には、平版印刷版原版の支持体の腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。上記回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報や、特開平3-100554号公報記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

10

#### 【0372】

また、ブラシ素材としては、プラスチック纖維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン6.6、ナイロン6.10等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、及び、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成纖維）を使用することができ、例えば、纖維の毛の直径は、20～400μm、毛の長さは、5～30mmのものが好適に使用できる。

20

更に、回転ブラシロールの外径は、30～200mmが好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、0.1～5m/secが好ましい。

また、回転ブラシロールは、2本以上の複数本用いることが好ましい。

#### 【0373】

本発明に用いる回転ブラシロールの回転方向は、本発明の平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、2本以上の回転ブラシロールを使用する自動処理機の場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが、同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが、逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の画像記録層の除去が、更に確実となる。更に、回転ブラシロールを、ブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

30

#### 【0374】

なお、現像処理の際の現像液の温度は、任意の温度で使用できるが、好ましくは10～50である。

#### 【0375】

なお、本発明において、擦り処理後の平版印刷版を、引き続いて、水洗、乾燥処理、不感脂化処理することも任意に可能である。不感脂化処理では、公知の不感脂化液を用いることができる。

#### 【0376】

40

本発明の平版印刷版原版を製版する際には、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、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、全面後加熱若しくは全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。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。

#### 【0377】

50

以上の現像処理等を行うことで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。

#### 【0378】

ここで、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(富士フィルム株式会社製)等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0379】

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。 10

#### 【0380】

##### 〔合成例1：特定高分子化合物(P-1)の合成〕

コンデンサー、攪拌器を取り付けた500mlフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール：160.01g入れ、窒素気流下、70まで加熱した。ジエチレングリコールモノメチルエーテル：94.11g、メタクリル酸：43.05g、V-601：2.303gの1-メトキシ-2-プロパノール：160.01g溶液を2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間、70で攪拌した後、V-601：1.151gを加え、90まで昇温し、更に2時間攪拌した。室温まで反応溶液を冷却した後、グリシジルメタクリレート：80g、p-メトキシフェノール：0.432g、テトラエチルアンモニウムプロミド：2.171gを加え、再び90まで加熱し、8時間攪拌し、特定高分子化合物P-1を得た。 20

#### 【0381】

得られた特定高分子化合物P-1を、ポリスチレンを標準物質としたゲルバミエーシヨンクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均分子量を測定した結果、100,000であり、正常に重合が行われていることが確認された。また、酸価滴定の結果、カルボキシル基が残存していないことが確認された。更に、高分子反応によりメタクリル基が側鎖に導入されたことが、NMRスペクトルより確認された。

#### 【0382】

##### 〔合成例2：特定高分子化合物(P-2)の合成〕

コンデンサー、攪拌器を取り付けた500mlフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール：156.28g入れ、窒素気流下、70まで加熱した。メタクリル酸メチル：50.06g、ジエチレングリコールモノメチルエーテル：75.29g、メタクリル酸：8.61g、V-601：1.382gの1-メトキシ-2-プロパノール：156.28g溶液を2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間、70で攪拌した後、V-601：1.151gを加え、90まで昇温し、更に2時間攪拌した。室温まで反応溶液を冷却した後、グリシジルメタクリレート：15.64g、p-メトキシフェノール：0.2992g、テトラエチルアンモニウムプロミド：1.496gを加え、再び90まで加熱し、8時間攪拌し、特定高分子化合物P-2を得た。 30

#### 【0383】

得られた特定高分子化合物P-2を、ポリスチレンを標準物質としたゲルバミエーシヨンクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均分子量を測定した結果、200,000であり、正常に重合が行われていることが確認された。また、酸価滴定の結果、カルボキシル基が残存していないことが残存していないことが確認された。 40

#### 【0384】

##### 〔合成例3～8：特定高分子化合物P-3～P-8の合成〕

前述の合成例1、2と同様の方法を用い、仕込みモノマー種、組成比を変えて、下記表1に記載の特定高分子化合物P-3～P-8を合成した。

これらの特定高分子化合物P-3～P-8の重量平均分子量を、合成例1、2と同様の方法で測定した。 50

**【 0 3 8 5 】**

前述の合成例により得られた特定高分子化合物 P - 1 ~ P - 8、及び比較用高分子化合物 C - 1 ~ C - 3 の構造、並びにそれらの重量平均分子量を下記表 1 及び表 2 に示す。

なお、表 1 及び表 2 中の各構成単位の下に記載の数字は重合モル比である。

**【 0 3 8 6 】**

【表1】

特定高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)			重量平均分子量
P - 1				100,000
P - 2				200,000
P - 3				70,000
P - 4				30,000
P - 5				70,000
P - 6				80,000
P - 7				95,000
P - 8				105,000

【0387】

【表2】

比較用高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)			重量平均分子量
C-1				100,000
C-2				85,000
C-3				100,000

10

20

30

40

## 【0388】

[実施例1～16、及び比較例1～5]

## 1. 平版印刷版原版の作製

## (1) 支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 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・水懸濁液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)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秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、更に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ティング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0389】

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/dm<sup>2</sup>、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/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

## 【0390】

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/dm<sup>2</sup>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。

そして、この板に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/dm<sup>2</sup>で2.5g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体(1)を作製した。

## 【0391】

## &lt;支持体Aの作製&gt;

非画像部の親水性を確保するため、前記支持体(1)に1.5質量%3号ケイ酸ソーダ

50

水溶液を用いて 70 ℃ で 12 秒間、シリケート処理を施した。蛍光 X 線測定装置（理学電気工業（株）製、PIX3000）で Si 量を定量すると、Si の付着量は 6 mg / m<sup>2</sup> であった。その後、水洗して、支持体（2）を得た。この支持体（2）の中心線平均粗さ（Ra）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。

## 【0392】

上記支持体（2）上に、下記下塗り液を乾燥塗布量が 8 mg / m<sup>2</sup> になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体 A を作製した。

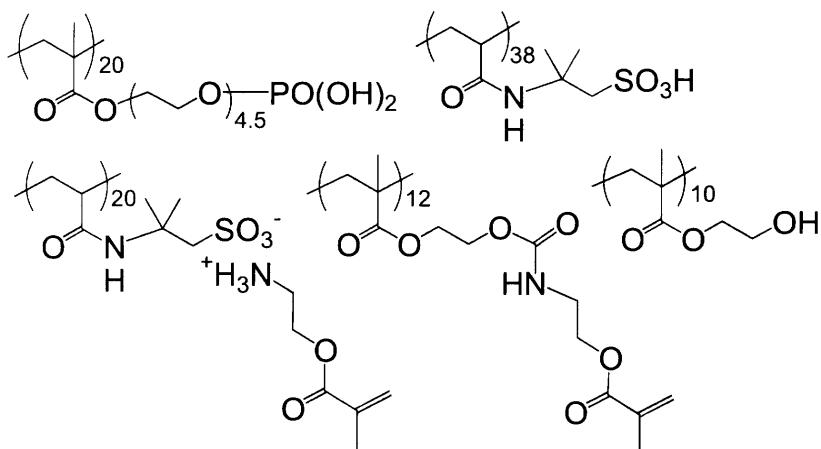
## 【0393】

## 〔下塗り液〕

・下記の下塗り層用化合物（1）	0.017 g	10
・メタノール	9.00 g	
・蒸留水	1.00 g	

## 【0394】

## 【化61】



下塗り層用化合物(1)

## 【0395】

## &lt;支持体 B の作製&gt;

非画像部の親水性を確保するため、前記支持体（1）に 2.5 質量 % 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 70 ℃ で 13 秒間、シリケート処理を施した。蛍光 X 線測定装置（理学電気工業（株）製、PIX3000）で Si 量を定量すると、Si の付着量は 10 mg / m<sup>2</sup> であった。その後、水洗して、支持体（3）を得た。この支持体（3）の中心線平均粗さ（Ra）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。

## 【0396】

上記支持体（3）上に、前記下塗り液（1）を乾燥塗布量が 8 mg / m<sup>2</sup> になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体 B を作製した。

## 【0397】

## (2) 画像記録層の形成

下塗り層を有する表 3 記載の支持体に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、100~60 秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m<sup>2</sup> の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液（1）は、下記感光液（1）及びミクロゲル液（1）を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

## 【0398】

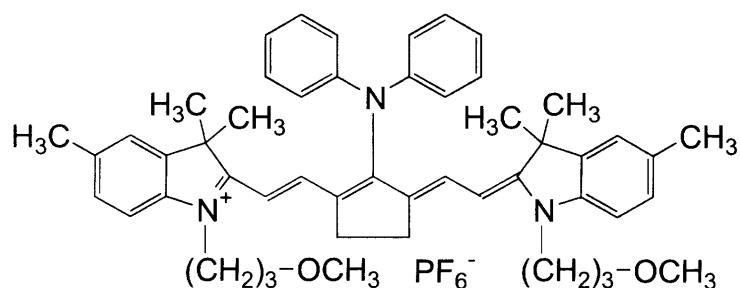
## 〔感光液（1）〕

・表 3 に記載の特定高分子化合物又は比較用高分子化合物（固形分換算）	0.162 g	40
・下記の赤外線吸収剤（1）	0.030 g	50

・下記の重合開始剤(1)	0 . 1 6 2 g
・重合性化合物(アロニックスM215、東亞合成(株)製)	0 . 3 8 5 g
・パイオニンA-20(竹本油脂(株)製)	0 . 0 5 5 g
・下記の感脂化剤(1)	0 . 0 4 4 g
・下記のフッ素系界面活性剤(1)	0 . 0 0 8 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

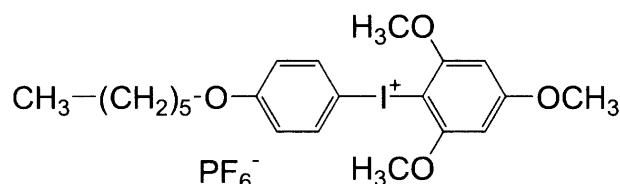
【0399】

【化62】



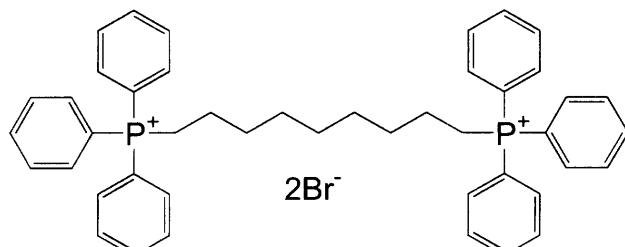
赤外線吸収剤(1)

10



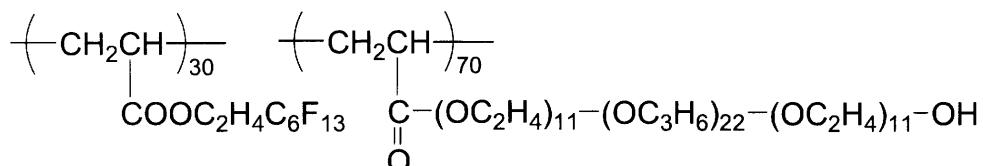
重合開始剤(1)

20



感脂化剤(1)

30



フッ素系界面活性剤(1)

40

【0400】

〔ミクロゲル液(1)〕

・下記の通り合成したミクロゲル(1)	2 . 6 4 0 g
・蒸留水	2 . 4 2 5 g

【0401】

50

## (ミクロゲル(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ート付加体（三井武田ケミカル（株）製、タケネートD-110N）10g、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）3.15g、及びパイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲ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0.2μmであった。

10

## 【0402】

## (3)保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m<sup>2</sup>の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

## 【0403】

## 〔保護層塗布液(1)〕

- ・下記の通り調製した無機質層状化合物分散液(1) 1.5g
- ・ポリビニルアルコール6質量%水溶液 0.55g

(日本合成化学工業（株）製CKS50、スルホン酸変性、

20

ケン化度99モル%以上、重合度300)

- ・ポリビニルアルコール6質量%水溶液 0.03g

((株)クラレ製PVA-405、ケン化度81.5モル%、重合度500)

- ・界面活性剤1質量%水溶液 8.60g

(日本エマルジョン（株）製、エマレックス710)

- ・イオン交換水 6.0g

## 【0404】

## (無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100（コーポケミカル（株）製）6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が3μmになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

30

## 【0405】

## 2. 平版印刷版原版の評価

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製LUXE PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時1000枚の印刷速度で、特菱アート（76.5kg）紙に印刷を100枚行った。

40

## 【0406】

## (A)機上現像性

上記のように印刷を行い、画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。これらの結果を表3に示す。

## 【0407】

## (B)耐刷性

50

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における FM スクリーン 50% 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷 100 枚目の計測値よりも 5% 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表 3 に示す。

#### 【0408】

##### (C) 経時後の機上現像性

得られた平版印刷版原版を、45 相対湿度 75% に設定した恒温恒湿槽中に 3 日間放置した後、上記と同様にして露光し、印刷して機上現像性を求めた。結果を表 3 に示す。

上記 (A) の強制経時しない場合の機上現像枚数に近い枚数であるほど経時安定性が良好であると判断できる。10

#### 【0409】

##### (D) 耐傷性

平版印刷版原版を上記の条件で露光し、そのベタ画像の露光部分を直径 5.0 mm のゴム針を持つ引掻き試験機にて荷重を変えて引掻きを行い、その後、上記の条件で機上現像を行い、印刷物上で引掻いた部分で傷が付かなかった最大荷重を求めて行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0410】

【表3】

	支持体	特定高分子化合物、又は比較用高分子化合物	機上現像性(枚)	経時後の機上現像性(枚)	通常耐刷(千枚)	耐傷性(g)
実施例 1	A	P-1	5	25	45	40
実施例 2	A	P-2	5	35	75	50
実施例 3	A	P-3	5	35	65	50
実施例 4	A	P-4	5	15	55	50
実施例 5	A	P-5	4	20	70	50
実施例 6	A	P-6	5	25	50	50
実施例 7	A	P-7	5	30	50	50
実施例 8	A	P-8	5	30	50	50
実施例 9	B	P-1	3	15	40	50
実施例 10	B	P-2	3	25	70	50
実施例 11	B	P-3	3	20	60	50
実施例 12	B	P-4	3	10	55	50
実施例 13	B	P-5	2	15	65	50
実施例 14	B	P-6	3	25	45	50
実施例 15	B	P-7	3	20	45	50
実施例 16	B	P-8	3	20	45	50
比較例 1	A	C-1	10	60	45	30
比較例 2	A	C-2	13	70	60	50
比較例 3	B	C-1	9	55	45	30
比較例 4	B	C-2	13	70	60	50
比較例 5	B	C-3	100	現像不良	60	50

## 【0411】

表3から明らかなように、実施例1～16の平版印刷版原版は、比較例1～5の平版印刷版原版に比べ、良好な耐刷性を維持しつつ、優れた機上現像性を有し、更に、経時安定性に優ることが分かる。

また、実施例1～16の平版印刷版原版によれば、支持体表面のSi原子の付着量に関わらず、一定の耐傷性を示すことが分かる。また、支持体表面のSi原子の付着量が8mg/m<sup>2</sup>を超えていても、耐刷性が著しく低下しないことが分かる。

## 【0412】

[実施例101～108、及び比較例101～102]

1. 平版印刷版原版の作製

10

20

30

40

50

### (1) 支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 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・水懸濁液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)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秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、更に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ティング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0413】

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/dm<sup>2</sup>、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/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0414】

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/dm<sup>2</sup>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。

次に、この板に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/dm<sup>2</sup>で2.5g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて70で12秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は10mg/m<sup>2</sup>であった。その後、水洗して、支持体(101)を得た。この基板の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

#### 【0415】

### (2) 下塗り層の形成

次に、上記支持体(101)上に、下記下塗り液(101)を乾燥塗布量が28mg/m<sup>2</sup>になるよう塗布して、下塗り層を設けた。

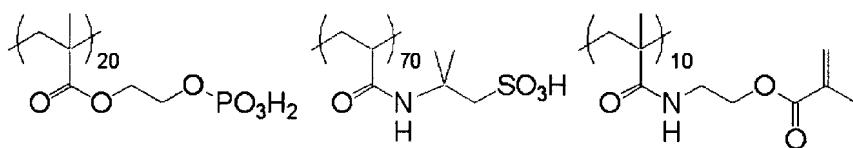
#### 【0416】

##### [下塗り層用塗布液(101)]

・下記構造の下塗り層用化合物	0.18g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10g
・メタノール	55.24g
・水	6.15g

#### 【0417】

#### 【化63】



下塗り層用化合物

#### 【0418】

### (3) 画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液(101)を

10

20

30

40

50

バー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g / m<sup>2</sup>の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(101)は下記感光液(101)及びミクロゲル液(101)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

#### 【0419】

##### 〔感光液(101)〕

・特定高分子化合物又は比較用高分子化合物	表4に記載の種類と量
・赤外線吸収剤(1)〔下記構造〕	0.030 g
・重合開始剤(1)〔下記構造〕	0.162 g
・重合性化合物：トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKエステルA-9300、新中村化学(株)製)	0.192 g 10
・低分子親水性化合物：	
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062 g
・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕	0.050 g
・感脂化剤：ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕	0.055 g
・感脂化剤：ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF <sub>6</sub> 塩	0.018 g
・トリメチルグリシン	0.01 g
・フッ素系界面活性剤(1)〔下記構造〕	0.008 g
・メチルエチルケトン	1.091 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g 20

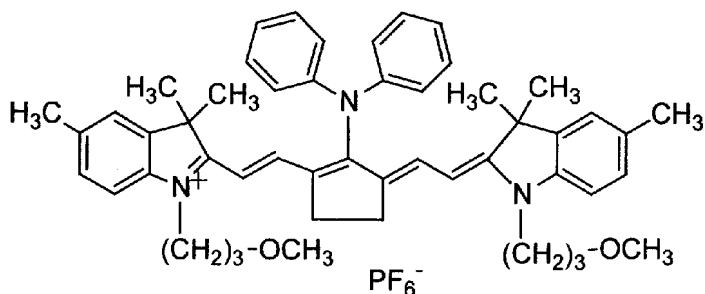
#### 【0420】

##### 〔ミクロゲル液(101)〕

・前述の通り合成したミクロゲル(1)	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

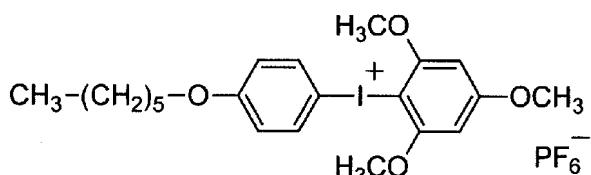
#### 【0421】

【化 6 4】

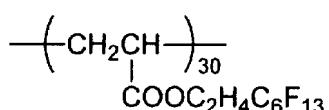


## 赤外線吸収剤(1)

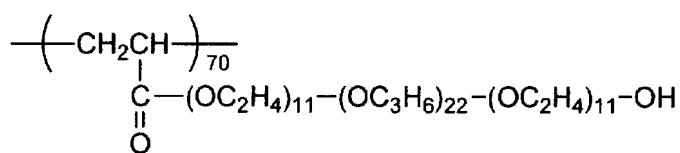
10



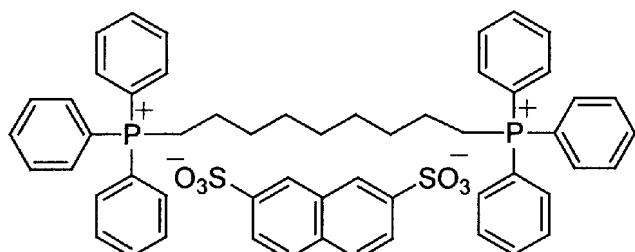
## 重合開始剤(1)



20

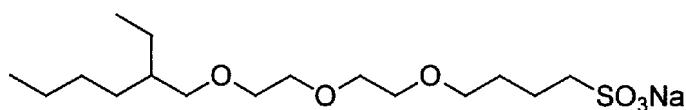


## フッ素系界面活性剤(1)



## ホスホニウム化合物(1)

30



低分子親水性化合物(1)

40

[ 0 4 2 2 ]

#### (4) 保護層の形成

上記のようにして形成された画像記録層上に、更に前述の組成の保護層塗布液(1)をバーラー塗布した後、120～60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m<sup>2</sup>の保護層を形成し、平版印刷版原版を得た。

[ 0 4 2 3 ]

## 2. 平版印刷版原版の評価

得られた平版印刷版原版について、実施例 1 ~ 16、及び比較例 1 ~ 5 と同様にして、(A) 機上現像性、(B) 耐刷性、(C) 経時後の機上現像性、及び(D) 耐傷性の各評価を行った。結果を表 4 に示す。

50

## 【0424】

【表4】

	支持体	特定高分子化合物、又は比較用高分子化合物(含有量)	機上現像性(枚)	経時後の機上現像性(枚)	通常耐刷(千枚)	耐傷性(g)
実施例 101	(101)	P-1 (0.165g)	3	7	60	40
実施例 102	(101)	P-2 (0.165g)	3	7	70	50
実施例 103	(101)	P-3 (0.165g)	3	8	60	50
実施例 104	(101)	P-4 (0.165g)	3	8	70	50
実施例 105	(101)	P-5 (0.165g)	4	5	60	50
実施例 106	(101)	P-6 (0.165g)	3	8	60	50
実施例 107	(101)	P-7 (0.186g)	4	6	50	50
実施例 108	(101)	P-8 (0.225g)	3	6	80	50
比較例 101	(101)	C-1 (0.165g)	9	16	50	30
比較例 102	(101)	C-2 (0.165g)	10	25	50	30

## 【0425】

[実施例201～208、及び比較例201～202]

## 1. 平版印刷版原版の作製

## (1) 画像記録層の形成

前記画像記録層塗布液(101)を下記の画像記録層塗布液(201)に変更した以外は、実施例101～108、及び比較例101～102と同様にして、平版印刷版原版を得た。

## 【0426】

&lt;画像記録層塗布液(201)&gt;

- ・表5記載の特定高分子化合物又は比較用高分子化合物 0 . 2 4 g
- ・赤外線吸収剤(2)〔下記構造〕 0 . 0 5 g
- ・重合開始剤(1)〔前記構造〕 0 . 2 0 g
- ・重合性化合物(アロニックスM-215、東亜合成(株)製) 0 . 1 9 2 g
- ・低分子親水性化合物:n-ヘプチルスルホン酸ナトリウム 0 . 0 5 g
- ・トリメチルグリシン 0 . 0 1 g
- ・感脂化剤:ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・P F<sub>6</sub> 塩 0 . 0 1 8 g
- ・感脂化剤:アンモニウム基含有ポリマー(1)〔下記構造〕 0 . 0 3 5 g
- (還元比粘度4.4 cSt/g/ml) 40
- ・フッ素系界面活性剤(1)〔前記構造〕 0 . 1 0 g
- ・メチルエチルケトン 1 8 . 0 g

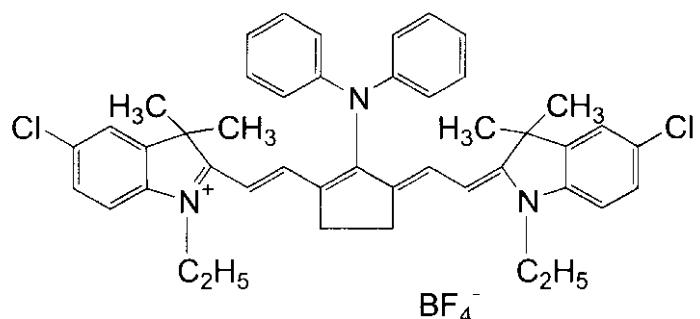
## 【0427】

10

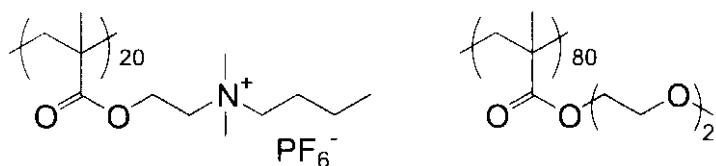
20

30

【化 6 5】



赤外線吸収剤（2）



アンモニウム塩含有ポリマー（1）

20

【0 4 2 8】

## 2. 平版印刷版原版の評価

得られた平版印刷版原版について、実施例1～16、及び比較例1～5と同様にして、(A)機上現像性、(B)耐刷性、(C)経時後の機上現像性、及び(D)耐傷性の各評価を行った。

【0 4 2 9】

【表 5】

	支持体	特定高分子化合物、又は比較用高分子化合物	機上現像性 (枚)	経時後の 機上現像性 (枚)	通常耐刷 (千枚)	耐傷性 (g)
実施例 201	(101)	P-1	3	7	65	40
実施例 202	(101)	P-2	3	7	70	50
実施例 203	(101)	P-3	3	7	60	50
実施例 204	(101)	P-4	3	7	70	50
実施例 205	(101)	P-5	4	5	65	50
実施例 206	(101)	P-6	3	7	60	50
実施例 207	(101)	P-7	4	6	60	50
実施例 208	(101)	P-8	3	6	80	50
比較例 201	(101)	C-1	9	16	50	30
比較例 202	(101)	C-2	10	23	50	30

30

40

【0 4 3 0】

50

表4、及び表5から明らかなように、実施例101～208、及び実施例201～208の平版印刷版原版は、実施例1～16の平版印刷版原版と同様に、良好な耐刷性を維持しつつ、優れた機上現像性を有し、更に、経時安定性に特に優れることが分かる。

また、実施例101～208、及び実施例201～208の平版印刷版原版は、実施例1～16の平版印刷版原版よりも経時後の機上現像性に優れることが分かる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩井 悠

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 青島 徳生

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2007-079536(JP,A)

特開2006-111860(JP,A)

特開2006-068963(JP,A)

特開2007-062051(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 N 1 / 14

G 03 F 7 / 00

G 03 F 7 / 038