

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4945103号
(P4945103)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 F 7/30 (2006.01)	G O 3 F 7/30 5 O 1
G O 3 F 7/32 (2006.01)	G O 3 F 7/32
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14
G O 3 F 7/00 (2006.01)	G O 3 F 7/00 5 O 3
G O 3 F 7/11 (2006.01)	G O 3 F 7/11 5 O 1
請求項の数 10 (全 71 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2005-241365 (P2005-241365)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年8月23日(2005.8.23)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-106700 (P2006-106700A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成18年4月20日(2006.4.20)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成20年2月6日(2008.2.6)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2004-243889 (P2004-243889)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成16年8月24日(2004.8.24)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100177105
(31) 優先権主張番号	特願2004-262529 (P2004-262529)		弁理士 木村 伸也
(32) 優先日	平成16年9月9日(2004.9.9)	(72) 発明者	光本 知由
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	因埜 紀文
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法、平版印刷版原版および平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、画像記録層および保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250～420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、擦り部材を備えた自動処理機により、pHが3～9の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項2】

画像記録層が、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物および(3)(メタ)アクリル酸アルキルと(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基(-COOR)のRに-CH₂C₆H₄O-単位を含む(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項3】

該共重合体が、側鎖にエチレン性不飽和結合有することを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項4】

支持体上に、画像記録層および、乾燥塗布質量が0.05～0.5g/m²である保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250～420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部

の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項 5】

該保護層が、無機質の層状化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 6】

現像液の pH が 3 ~ 9 であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 7】

支持体上に、(1) 重合開始剤、(2) 重合性化合物および (3) (メタ) アクリル酸アルキルと (メタ) アクリル酸エステルのエステル残基 (- C O O R) の R に - C H₂ C H₂ O - 単位を含む (メタ) アクリル酸エステルとの共重合体を含有する画像記録層および保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250 ~ 420 nm の範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、擦り部材を備えた自動処理機により、pH が 2 ~ 10 の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項 8】

該共重合体が、側鎖にエチレン性不飽和結合有することを特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 9】

現像液の pH が 3 ~ 9 であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 10】

該画像記録層成分の一部または全てが、マイクロカプセル又はミクロゲルに内包されていることを特徴とする請求項 2、3、7 ~ 9 のいずれか一項 に記載の平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版の作製方法、平版印刷版原版および平版印刷方法に関する。より詳しくは、露光後、自動処理機により、pH が 2 ~ 10 の現像液を用いて画像記録層未露光部を除去する平版印刷版の作製方法、ならびに機上現像型の平版印刷版原版および平版印刷方法に関する。

【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、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤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簡

10

20

30

40

50

易化することが課題の一つとして挙げられている。簡易化の一つとして、中性に近い水溶液または単なる水で現像できることが望まれている。

【 0 0 0 4 】

一方、近年、画像情報を、コンピュータを用いて電子的に処理し、蓄積し、出力するデジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、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・トゥ・プレート技術が注目されてきている。従って、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。

10

【 0 0 0 5 】

上述のような背景から、現在、製版作業の簡易化とデジタル化の両面への適合が、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【 0 0 0 6 】

これに対して、例えば、特許文献 1 には、親水性支持体上に、疎水性化前駆体、親水性樹脂、光熱変換剤を含有する画像形成層を有する平版印刷版原版の画像形成層中に、さらにエチレンオキシド鎖を有する化合物を含有することによって、機上現像のほかに、露光後、水または適当な水溶液を現像液とする液体現像処理をした後、印刷に用いることが可能であることが記載されている。

【 0 0 0 7 】

20

また、特許文献 2 には、(i) 親水性支持体、および (ii) ラジカル重合性エチレン状不飽和モノマー、ラジカル重合開始剤および赤外吸収染料を含有し、赤外レーザー露光により硬化し、しかも 6 0 質量 % 以上の水含有し、 $pH\ 2.0 \sim 10.0$ の水性現像液で現像可能な親油性感熱層からなる平版印刷版原版を用意し、赤外レーザーで画像様に露光し、水性現像液で該感熱層の未硬化領域を除くことからなる平版印刷版原版の処理方法が記載されている。

【 0 0 0 8 】

一方、重合反応を利用した平版印刷版原版では、重合反応を阻害する酸素を遮断するため、また、画像記録層の傷付きや高照度レーザー露光時のアブレーション防止のために、保護層（オーバーコート層）が通常設けられている。ここで、保護層には、これまでポリビニルアルコールのような結晶性に優れる水溶性高分子化合物が主成分として用いられている。また、特許文献 3 には、保護層に雲母などの無機質の層状化合物を含有するラジカル重合型の平版印刷版原版は、高感度で保存安定性が良好であり、アルカリ水溶液で現像できることが、記載されている。

30

【 0 0 0 9 】

別の簡易な製版方法として、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、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解しまた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ブ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または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラ類やブ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。

40

【 0 0 1 0 】

例えば、特許文献 4 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 4 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、湿し水および/また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。

50

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。

【 0 0 1 1 】

このため、耐刷性の向上に重合反応を利用することが研究されてきた。例えば、特許文献 5 および 6 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原版が記載されている。特許文献 7 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。また、特許文献 8 には、アルミ支持体上に、(a) 水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、(b) 光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、および(c) 紫外域に吸収極大を有する光重合開始系を含有する感光性組成物を用い、露光後、機上現像可能な平版印刷版原版が記載されている。

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 6 5 7 8 9 号公報

【特許文献 2】米国特許出願公開 2 0 0 4 / 0 0 1 3 9 6 8 号明細書

【特許文献 3】特開平 1 1 - 3 8 6 3 3 号公報

【特許文献 4】特許第 2 9 3 8 3 9 7 号明細書

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 0 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 2 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 2 - 2 8 7 3 3 4 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 0 - 3 9 7 1 1 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

保護層を有するネガ型平版印刷版原版を現像する場合は、現像によって、未露光部の画像記録層と共に保護層を除去する必要がある。しかし、未露光部の画像記録層と保護層とを同時に除去すると、現像液に溶解した保護層成分による現像液活性の低下や、現像液中にカスを発生させるなどの弊害が生じることがある。

この対策として、アルカリ現像液で現像可能な従来の画像記録層の場合は、予め、水洗することで保護層を除去した後、未露光部の画像記録層を現像除去することが可能であるが、作業安全性の点で好ましい非アルカリ現像液を用いる場合は、水洗により保護層と共に画像記録層の未露光部も除去されるため、保護層の除去と画像記録層の現像を別々に行うことは困難である。

30

【 0 0 1 3 】

また、機上現像型の平版印刷版原版では、画像記録層の傷付きや汚染の防止、酸素遮断または高照度レーザー露光時のアブレーション防止などのために、画像記録層の上に保護層が通常設けられており、この保護層には、これまでポリビニルアルコールのような結晶性に優れた水溶性高分子化合物が主成分として用いられている。しかしながら、結晶性に優れた水溶性高分子化合物は、湿し水に対する溶解速度が遅いため残存しやすく、そのためインキ着肉性や機上現像性が劣るという課題があった。また、細線再現性もまだ不十分であった。

40

【 0 0 1 4 】

本発明は、これらの課題の解決を目指すものである。すなわち、本発明の目的は、保護層を有する非アルカリ現像可能な平版印刷版原版の現像処理において、保護層成分が現像液に混入しても、画像記録層の現像除去性低下や現像カスの発生が抑制できる平版印刷版の作製方法を提供することにある。また、本発明のもう一つの目的は、着肉性に優れ、耐傷性、機上現像性および細線再現性も良好な機上現像型の平版印刷版原版ならびに該平版印刷版原版を用いる平版印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、鋭意研究の結果、上記の平版印刷版原版の現像処理および機上現像におけ

50

る課題を解決できた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. 支持体上に、画像記録層および保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250～420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、擦り部材を備えた自動処理機により、pHが3～9の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

2. 画像記録層が、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物および(3)(メタ)アクリル酸アルキルと(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基(-COOR)のRに-CH₂CH₂O-単位を含む(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体を含有することを特徴とする前記1に記載の平版印刷版の作製方法。

3. 該共重合体が、側鎖にエチレン性不飽和結合有することを特徴とする前記2に記載の平版印刷版の作製方法。

4. 支持体上に、画像記録層および、乾燥塗布質量が0.05～0.5g/m²である保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250～420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いた画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

5. 該保護層が、無機質の層状化合物を含有することを特徴とする前記4に記載の平版印刷版の作製方法。

6. 現像液のpHが3～9であることを特徴とする前記4又は5に記載の平版印刷版の作製方法。

7. 支持体上に、(1)重合開始剤、(2)重合性化合物および(3)(メタ)アクリル酸アルキルと(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基(-COOR)のRに-CH₂CH₂O-単位を含む(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体を含有する画像記録層および保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、250～420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、擦り部材を備えた自動処理機により、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

8. 該共重合体が、側鎖にエチレン性不飽和結合有することを特徴とする前記7に記載の平版印刷版の作製方法。

9. 現像液のpHが3～9であることを特徴とする前記7又は8に記載の平版印刷版の作製方法。

10. 該画像記録層成分の一部または全てが、マイクロカプセル又はミクログェルに内包されていることを特徴とする前記2、3、7～9のいずれか一項に記載の平版印刷版の作製方法。

本発明は、上記1～10に記載の発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、保護層を有する非アルカリ現像可能な平版印刷版原版の現像処理において、保護層が現像液に混入しても、画像記録層の現像除去性低下や現像カスの発生が抑制できる平版印刷版の作製方法を提供できる。また、本発明によれば、着肉性に優れ、耐傷性、機上現像性および細線再現性も良好な平版印刷版原版ならびに該平版印刷版原版を用いる平版印刷方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

1. 自動現像機処理用の平版印刷版原版

以下では、画像様露光後、擦り部材を備えた自動処理機により、保護層および非露光部の画像記録層を除去する平版印刷版の作製方法に用いられる平版印刷版原版について説明

10

20

30

40

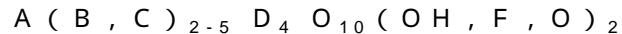
50

する。

【0018】

〔保護層〕

本発明の非アルカリ現像処理可能な平版印刷版原版における保護層には無機質の層状化合物を含有していることが好ましい。ここで無機質の層状化合物とは、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



〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ 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、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0019】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母およ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 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0020】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質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、この膨潤性合成雲母や、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度鉱物類等は、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 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアー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。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【0021】

本発明で使用する無機質の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。

【0022】

本発明で使用する無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20 μm 、好ましくは0.5～10 μm 、特に好ましくは1～5 μm である。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μm 以下、好ましくは、0.05 μm 以下、特に好ましくは、0.01 μm 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1～20 μm 程度である。

【0023】

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。

【 0 0 2 4 】

保護層中の無機質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 / 1 0 0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の量が上記の質量比であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

保護層には、上記無機質の層状化合物とともにバインダーを用いることが好ましい。

バインダーとしては、無機質の層状化合物の分散性が良好であり、画像記録層に密着する均一な皮膜を形成し得るものであれば、特に制限はなく、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、セロハン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。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。

【 0 0 2 7 】

これらのうち、非画像部に残存する保護層の除去の容易性および皮膜形成時のハンドリング性の観点から、水溶性ポリマーが好ましく、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、なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、且つ、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、ゼラチン、アラビアゴム等がさらに好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る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、およ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。ポリビニルアルコールの具体例としては、71 ~ 100モル%加水分解され、重合度が300 ~ 2400の範囲のものが挙げられる。

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, PVA124H, 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。上記の共重合体としては、88 ~ 100モル%加水分解されたポリビニルアセテートのクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。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が挙げられる。

【0030】

次に、保護層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に無機質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NDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルパー、ポリトロン、ホモキサー、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層状化合物の5～10質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層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。

【0031】

この保護層塗布液には、上記無機質層状化合物の他に、塗布性を向上させるための界面活性剤や皮膜の物性改良のための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。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、この塗布液には、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もよい。

【0032】

このように調製された保護層塗布液を、支持体上に備えられた画像記録層の上に塗布し、乾燥して保護層を形成する。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。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号明細書または特公昭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。具体的には、例えば、保護層は、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、バー塗布法等が挙げられる。

【0033】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。この範囲内で、現像液への影響が低減され、酸素遮断や画像記録層表面保護性の諸性能を満足することができる。

【0034】

〔画像記録層〕

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版は、露光部の画像記録層が硬化するネガ型画像記録層を有する。ネガ型画像記録層としては、特に限定はされないが、現像されやすさおよび良好な耐刷性が得られる点から、疎水性バインダーポリマー、重合開始剤および重合性化合物を含有するラジカル重合性の画像記録層が好ましい。以下、画像記録層の構成成分について説明する。

【0035】

<疎水性バインダーポリマー>

本発明の画像記録層に使用可能な疎水性バインダーポリマーとしては、非水溶性ポリマ

10

20

30

40

50

ーが好ましく用いられる。さらに、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基などの酸基を実質的に含有しないものが好ましい。すなわち、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、水およびpH10以上の水溶液に対し不溶であることが好ましく、疎水性バインダーポリマーの水およびpH10以上の水溶液に対する溶解度が、0.5質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1質量%以下である。このような疎水性バインダーポリマーを用いることによって、画像記録層の膜強度、耐水性および着肉性が向上して、耐刷性の向上が得られる。

【0036】

疎水性バインダーポリマーとしては、本発明の平版印刷版の性能を損なわない限り、好ましくは、上記範囲であれば、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。

10

このような疎水性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、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂が好ましく、(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好ましい。より具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルと(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基(-COOR)のRに-CH₂CH₂O-単位または-CH₂CH₂NH-単位を含む(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体が特に好ましい。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの好ましいアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。好ましい(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

20

【0037】

さらに、疎水性バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性をもたせることができる。疎水性バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。分子中にエチレン性不飽和結合を有する疎水性バインダーポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COOR'または-CONHR')のR')がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0038】

30

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、-(CH₂)_nCR¹=CR²R³、-(CH₂O)_nCH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂CH₂O)_nCH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂)_nNH-CO-O-CH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂)_n-O-CO-CR¹=CR²R³ および -(CH₂CH₂O)₂-X(式中、R¹~R³はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、R¹とR²またはR³とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1~10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、-CH₂CH=CH₂(特公平7-21633号公報に記載されている。)、-CH₂CH₂O-CH₂CH=CH₂、-CH₂C(CH₃)=CH₂、-CH₂CH=CH-C₆H₅、-CH₂CH₂OCOCH=CH-C₆H₅、-CH₂CH₂-NHCOO-CH₂CH=CH₂ および -CH₂CH₂O-X(式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

40

アミド残基の具体例としては、-CH₂CH=CH₂、-CH₂CH₂-Y(式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、-CH₂CH₂-OCO-CH=CH₂が挙げられる。

【0039】

架橋性を有する疎水性バインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル(重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に

50

架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0040】

疎水性バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、疎水性バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、最も好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol である。

【0041】

また、水溶液に対する現像性向上という観点からバインダーポリマーは親水的であることが好ましく、さらに耐刷性向上という観点からバインダーポリマーは画像記録層中に含まれる重合性化合物と相溶性が良いことが重要であり、すなわち親油的であることが好ましい。このような見地から本発明では、現像性と耐刷性を向上させるため疎水性バインダーポリマー中に親水性基と親油性基とを共重合させることも有効である。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、エチレンオキシ基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシエチル基、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等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0042】

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

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

【0043】

疎水性バインダーポリマーは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

疎水性バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、5 ~ 90 質量 % であり、10 ~ 70 質量 % であるのが好ましく、10 ~ 60 質量 % であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0044】

< 重合開始剤 >

本発明に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このようなラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

【0045】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、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、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0046】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924（1969）、米国特許第 3,905,815 号明細書、特公昭 46-4605 号、特開昭 48-36281 号、特開 53-133428 号、特開昭 55-32070 号、特開昭 60-239736 号、特開昭 61-169835 号、特開昭 61-169837 号、特開昭 62-58241 号、特開昭 62-212401 号、特開昭 63-70243 号、特開昭 63-298339 号の公報、M. P. Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry", 1 (No. 3) (1970) に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオ

キサゾール化合物および S - トリアジン化合物が好適である。

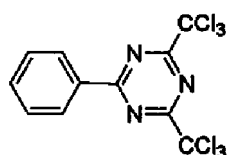
【 0 0 4 7 】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s - トリアジン環に結合した s - トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2, 4, 6 - トリス (モノクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (ジクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - 10
 ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - 20
 ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス (トリブロモメチル) - s - トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

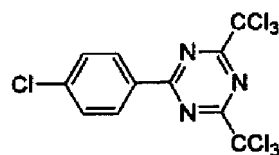
【 0 0 4 8 】

【化 1】

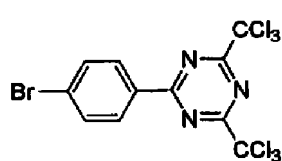
(I)-1



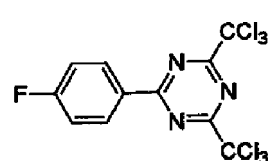
(I)-2



(I)-3

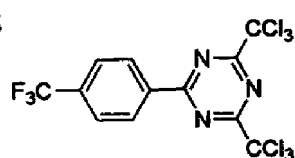


(I)-4

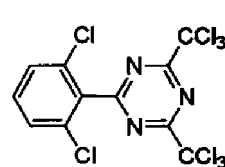


10

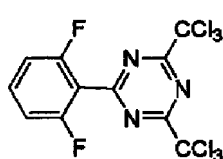
(I)-5



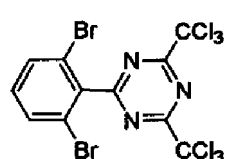
(I)-6



(I)-7

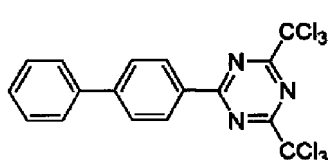


(I)-8

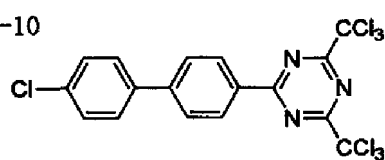


20

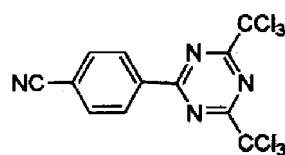
(I)-9



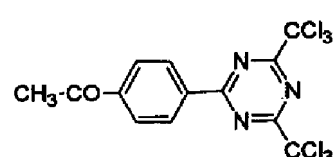
(I)-10



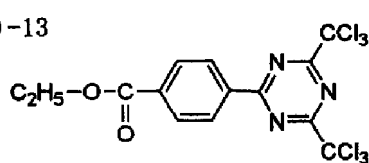
(I)-11



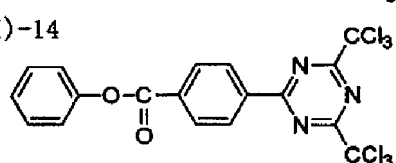
(I)-12



(I)-13

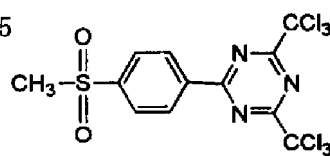


(I)-14

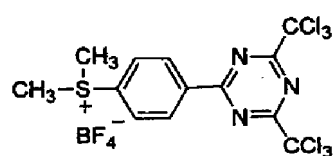


30

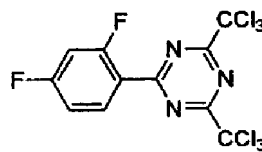
(I)-15



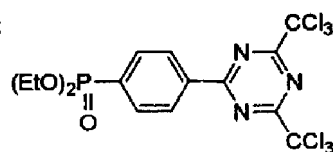
(I)-16



(I)-17

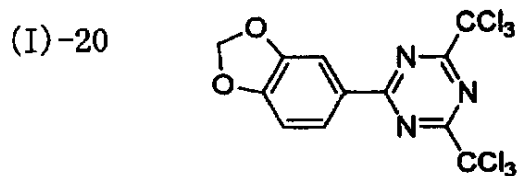


(I)-18

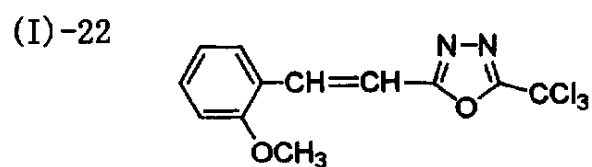


40

(I)-19

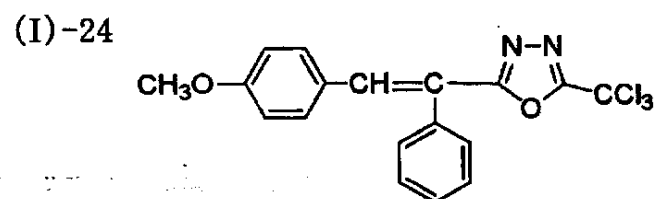
Oc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3

(I)-21


COc1ccc(cc1)-c2nc(Cl)c(Cl)n2

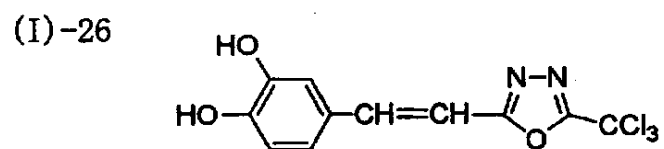
(I)-23

ClC1(Cl)ClC2=CN=C(C=C2)C=Cc3ccc4c(c3)OCO4



(I)-25





(I)-27

CC(C)(OC1=CC=CC=C1C=C2C3=CC(=CC=C3)N=NOC2=CCl)OC1=CC=CC=C1

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

【0051】

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。

【0052】

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

【0053】

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

10

20

30

40

50

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

【0054】

上記ヘキサリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平 6 - 29285 号公報、米国特許第 3, 479, 185 号、同第 4, 311, 783 号、同第 4, 622, 286 号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス (o - 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 (o - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, 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 (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m - メトキシフェニル) ビイジダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - 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 (o - 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 (o - 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。

【0055】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭 62 - 143044 号、特開昭 62 - 150242 号、特開平 9 - 188685 号、特開平 9 - 188686 号、特開平 9 - 188710 号、特開 2000 - 131837 号、特開 2002 - 107916 号の公報、特許第 2764769 号明細書、特開 2002 - 116539 号公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19 - 22, 1998, Chicago" 等に記載される有機ホウ酸塩、特開平 6 - 157623 号公報、特開平 6 - 175564 号公報、特開平 6 - 175561 号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体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挙げられる。

【0056】

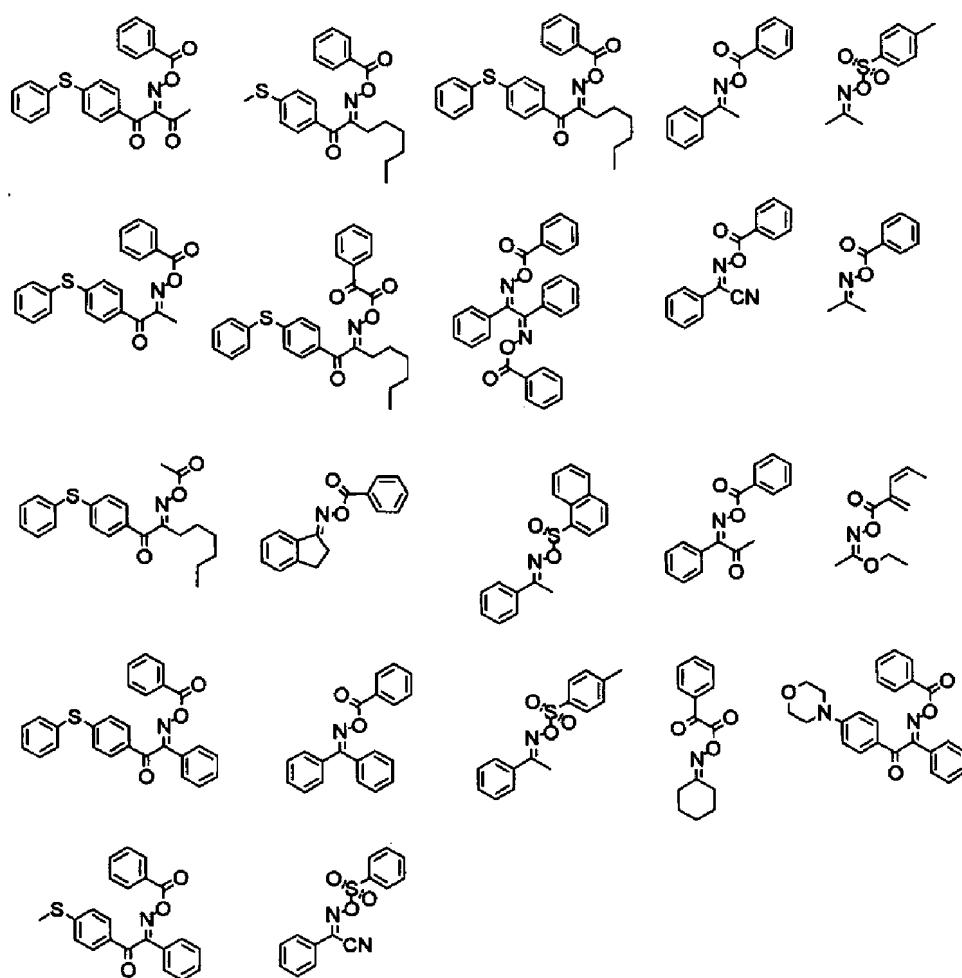
上記ジスルホン化合物としては、特開昭 61 - 166544 号公報、特開 2003 - 328465 号公報等記載される化合物が挙げられる。

【0057】

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。

【0058】

【化3】



10

20

30

【0059】

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

40

【0060】

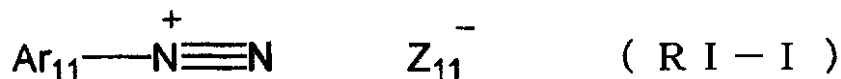
50

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

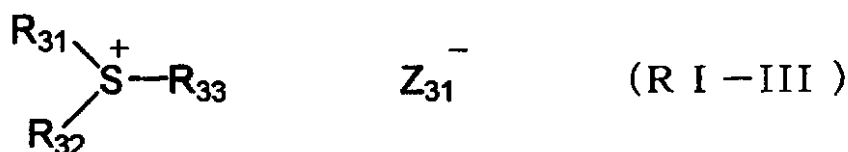
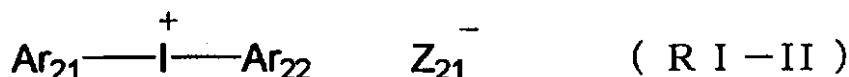
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I) ~ (R I - I I I)で表されるオニウム塩である。

【0061】

【化4】



10



20

【0062】

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

30

【0063】

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

40

50

【 0 0 6 4 】

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

10

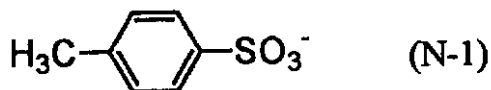
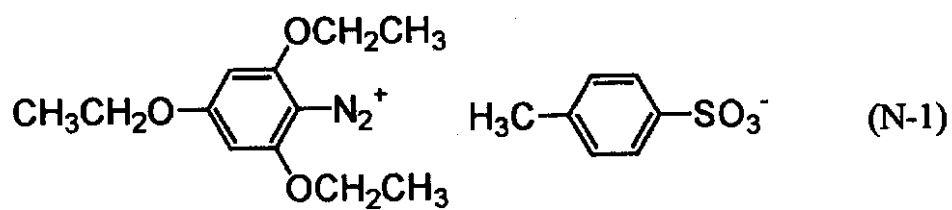
【 0 0 6 5 】

以下に本発明に好適なオニウム塩化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 6 】

20

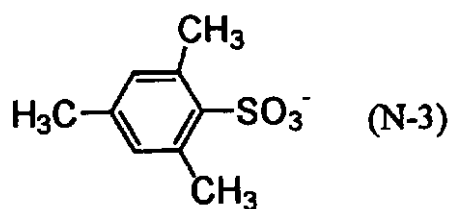
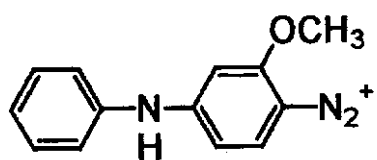
【化 5】



(N-1)



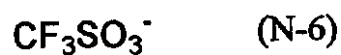
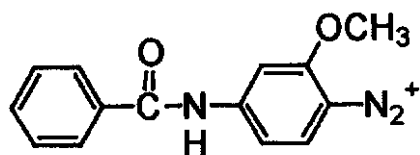
10



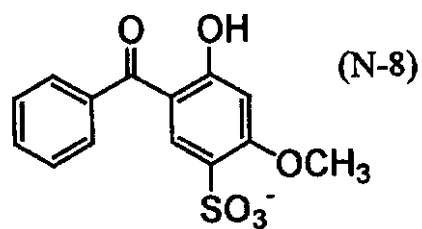
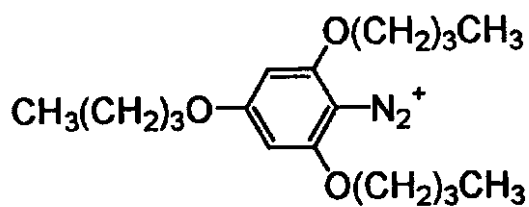
(N-3)



20



30



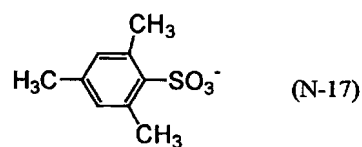
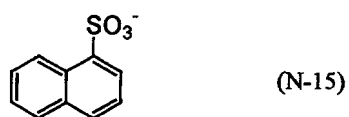
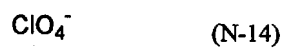
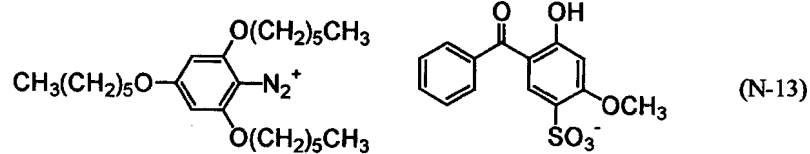
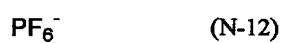
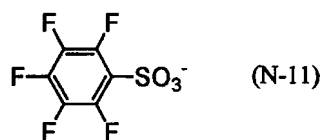
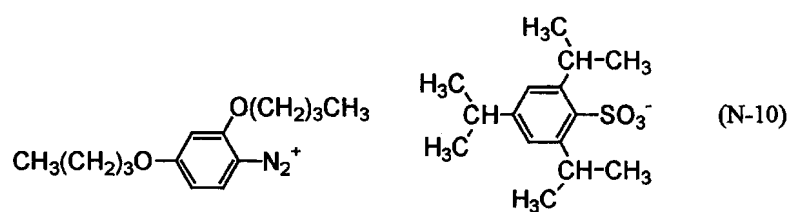
(N-8)



40

【 0 0 6 7 】

【化 6】



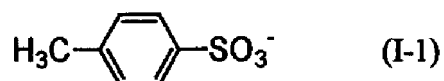
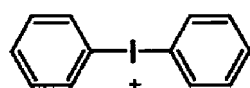
【 0 0 6 8 】

10

20

30

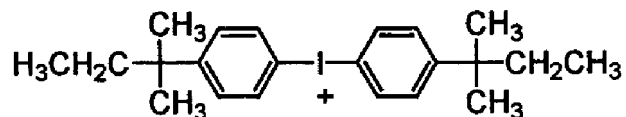
【化7】



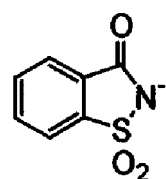
(I-1)



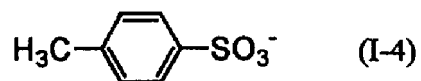
(I-2)



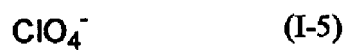
(I-3)



(I-9)



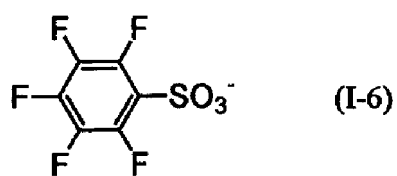
(I-4)



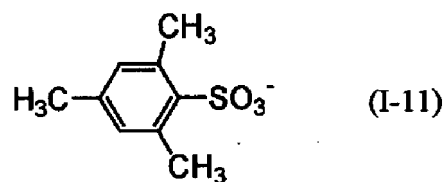
(I-5)



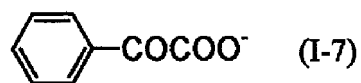
(I-10)



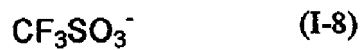
(I-6)



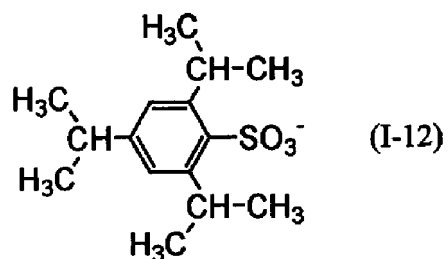
(I-11)



(I-7)



(I-8)



(I-12)

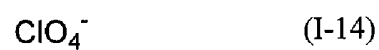
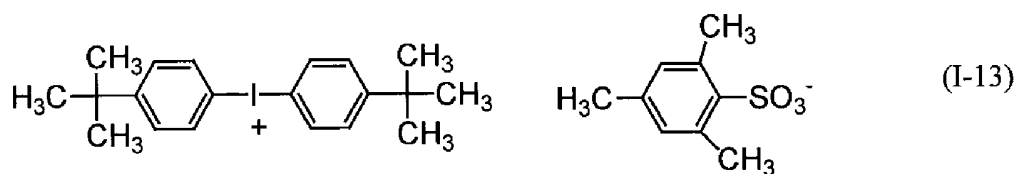
【0069】

10

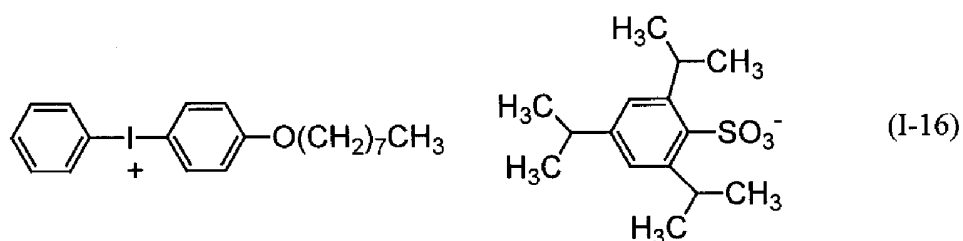
20

30

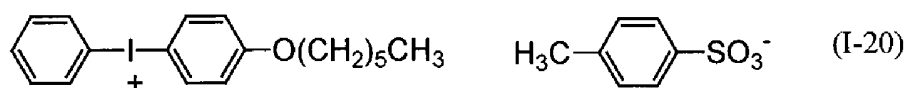
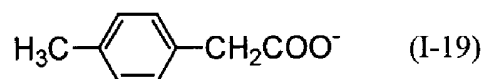
【化 8】



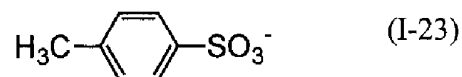
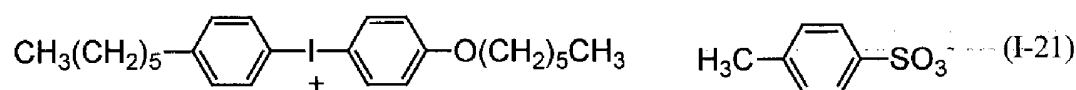
10



20



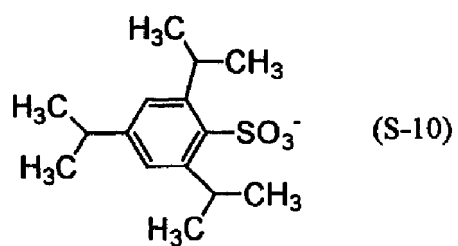
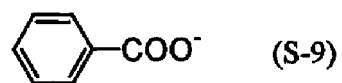
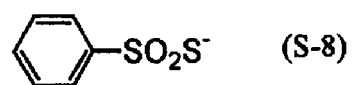
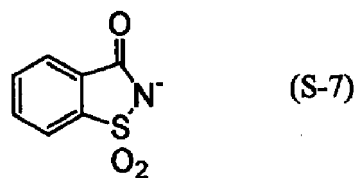
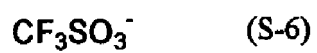
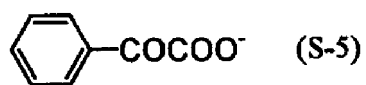
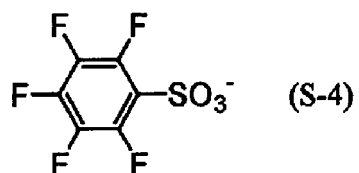
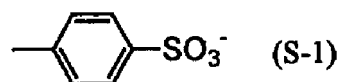
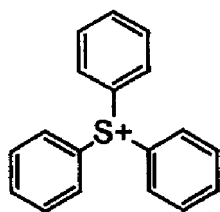
30



40

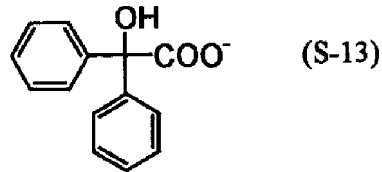
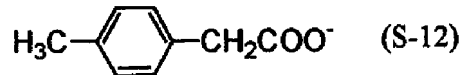
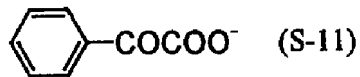
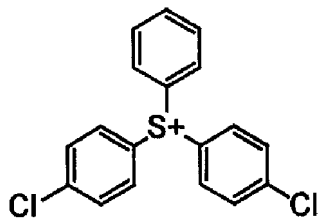
【 0 0 7 0 】

【化 9】

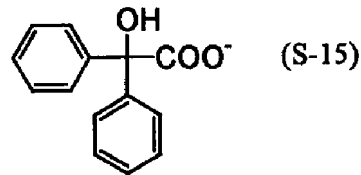
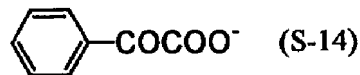
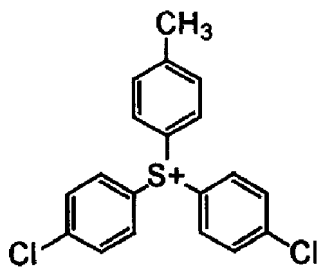


【 0 0 7 1 】

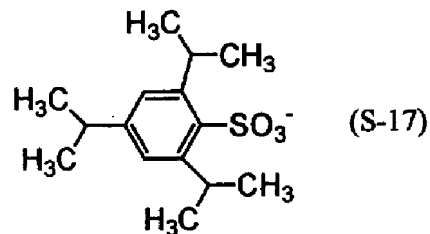
【化 10】



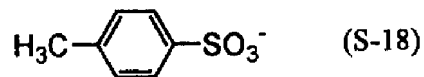
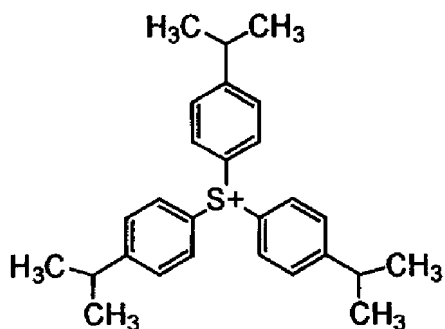
10



20



30



40

【0072】

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。

【0073】

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

50

加してもよい。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。

【0074】

< 重合性化合物 >

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。このようなモノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基などの求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物なども好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基などの脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテルなどに置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0075】

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、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレートなどがある。

【0076】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリロキシ-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)ジメチルメタンなどがある。

【0077】

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などがある。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などがある。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などがある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートなどがある。

10

【0078】

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など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。

【0079】

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

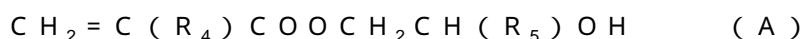
20

【0080】

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などが挙げられる。

30

【0081】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0082】

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

40

【0083】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類などの多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物なども挙げるができる。

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

50

含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0084】

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、添加量など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。

10

また、画像記録層中の他の成分(例えば非水溶性高分子、開始剤、着色剤など)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、基板や後述の保護層など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。

【0085】

上記重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

20

そのほか、上記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、表面粘着性など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。

【0086】

<赤外線吸収剤>

赤外線を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて赤外線吸収剤を用いることができる。一般的に、赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、重合開始剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

30

【0087】

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

【0088】

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

40

【0089】

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

50

明細書)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩などや特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

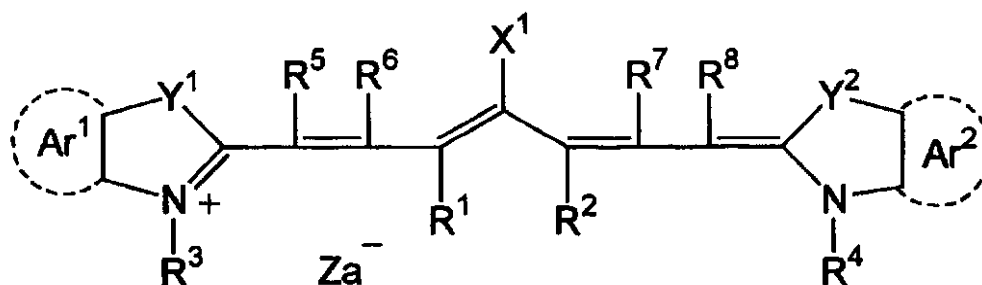
【0090】

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

【0091】

【化11】

一般式(I)

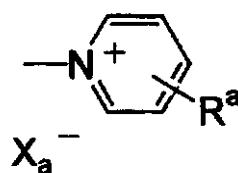


【0092】

一般式(I)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹または以下に示す基を表す。

【0093】

【化12】



【0094】

X²は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。Xa⁻は後述するZa⁻と同様に定義され、Raは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0095】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0096】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(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 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0097】

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号公報の段落番号[0017]から[0019]に記載されたものを挙げることができる。

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

【0098】

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

【0099】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、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、カーボンブラックなどが使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0100】

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

【0101】

顔料の粒径は0.01～10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05～1 μ mの範

囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 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塗布液中での良好な安定性と画像記録層の良好な均一性が得られる。

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

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

【0105】

<増感色素>

$250 \sim 420 \text{ nm}$ の光を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて増感色素を用いることによりラジカル発生効率を高めることもできる。

【0106】

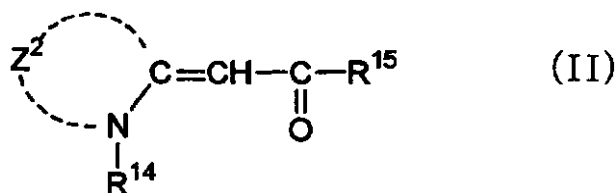
増感色素の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールなどを挙げることができる。

【0107】

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

【0108】

【化13】



【0109】

式中、 R^{14} はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメ

10

20

30

40

50

チル基、2 - カルボキシエチル基など)を表わす。R¹⁵はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p - ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

【0110】

Z²は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5 - クロロベンゾチアゾール、6 - クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(- ナフトチアゾール、 - ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、6 - メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(- ナフトセレナゾール、 - ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(- ナフトオキサゾール、 - ナフトオキサゾールなど)を表わす。

10

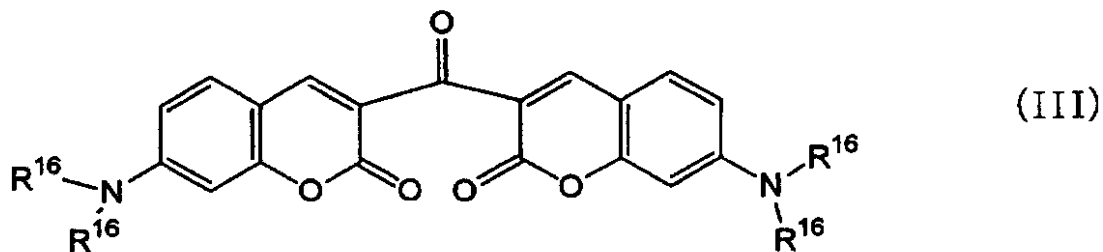
【0111】

一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ²、R¹⁴およびR¹⁵を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公平5 - 47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(III)で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

【0112】

20

【化14】



30

【0113】

ここでR¹⁶はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

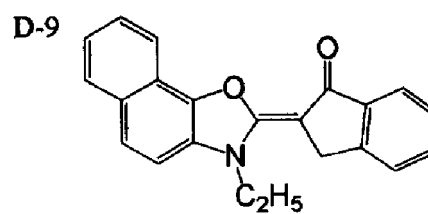
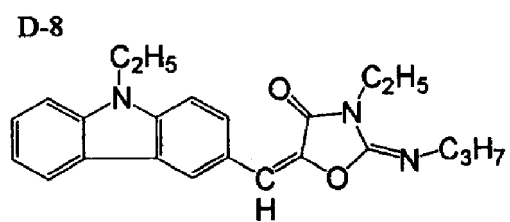
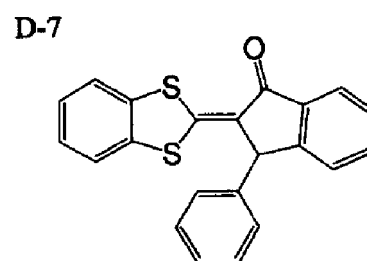
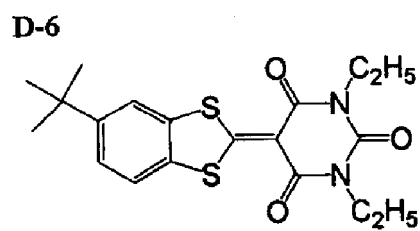
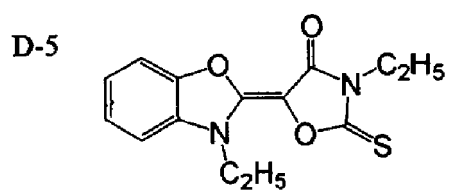
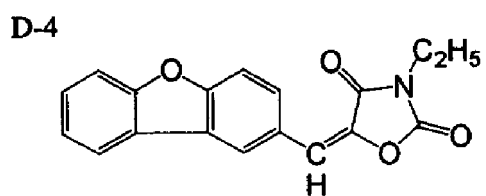
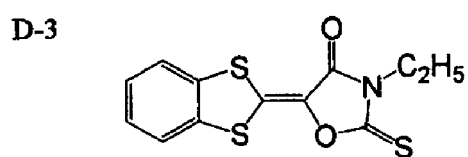
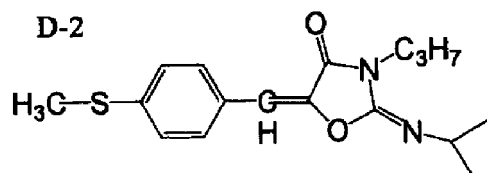
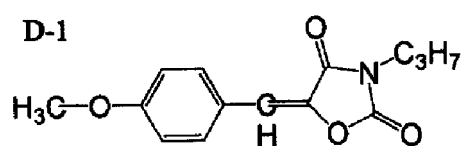
【0114】

また、増感色素としては特開2000 - 147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。また、特開2001 - 100412号公報の増感色素も好適である。具体的には、下記化合物を挙げることができる。

【0115】

40

【化 1 5】



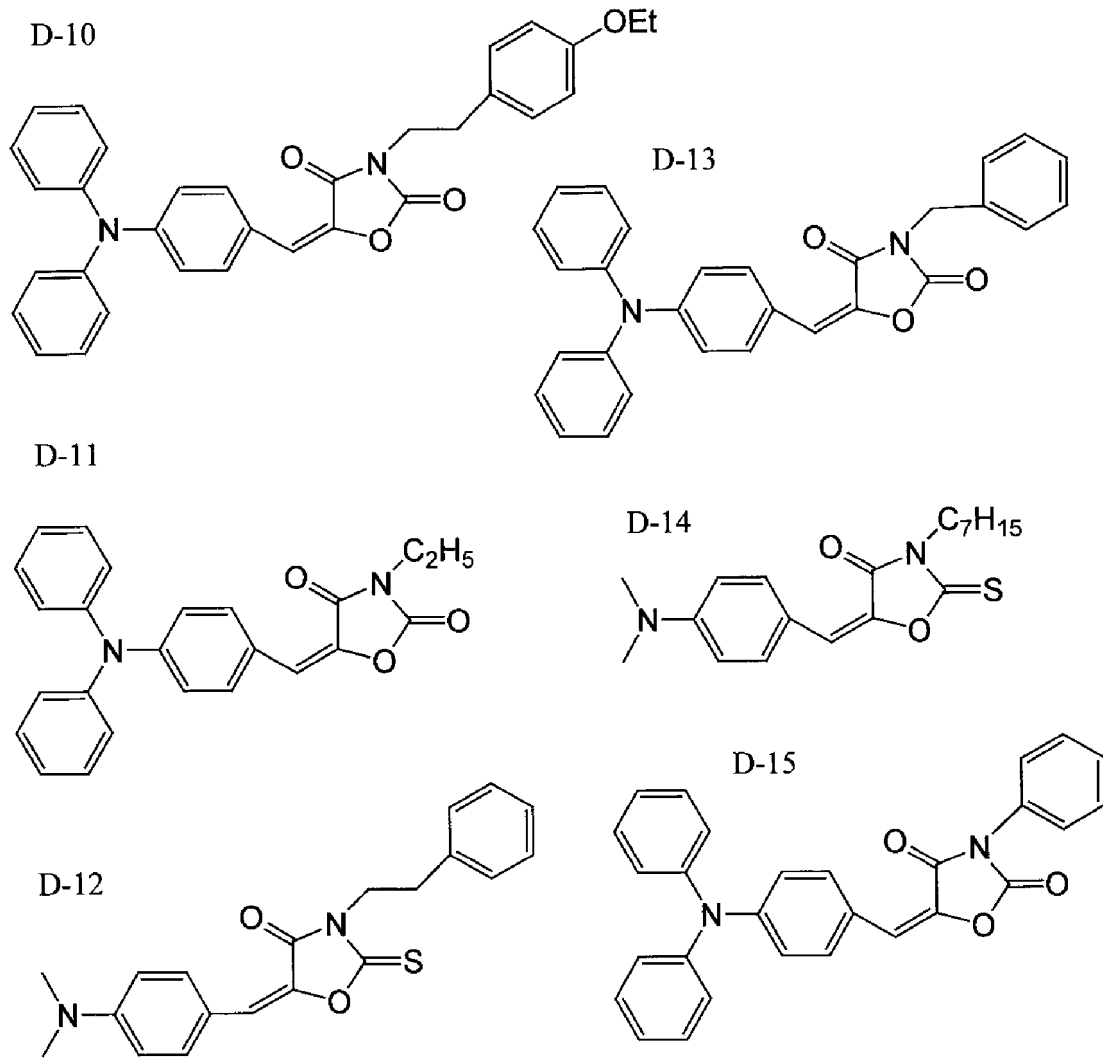
10

20

30

【 0 1 1 6】

【化 16】



10

20

30

【0117】

これら増感色素は、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。

【0118】

<マイクロカプセル・ミクロゲル>

本発明においては、画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。他の一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。更に他の態様として、画像記録層に架橋樹脂粒子、すなわちミクロゲルを含有する態様が挙げられる。該ミクロゲルは、その中および/または表面に該構成成分の一部を含有することが出来る。特に重合性化合物をその表面に有することによって反応性ミクロゲル

40

50

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。

より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型もしくはミクログル型画像記録層であることが好ましい。

【0119】

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

【0120】

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号明細書、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号明細書、特公昭38-19574号公報、同42-446号公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号明細書、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号明細書、同第4087376号明細書、同第4089802号明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号公報、同51-9079号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号明細書、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号明細書、同第967074号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。

【0121】

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、バインダーポリマー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良い。

【0122】

一方、ミクログルを調製する方法としては、特公昭38-19574号公報、同42-446号公報に記載されている界面重合による造粒、特開平5-61214号公報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。

【0123】

本発明に用いられる好ましいミクログルは、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。

【0124】

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

【0125】

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0126】

< 界面活性剤 >

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

【0127】

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

【0128】

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サルホン酸塩類、アルカンサルホン酸塩類、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サルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンサルホン酸塩類、アルキルナフタレンサルホン酸塩類、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、石油サルホン酸塩類、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、ナフタレンサルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0129】

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

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

【0130】

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。

【0131】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル

リン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

【0132】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

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

【0133】

<親水性ポリマー>

本発明においては、現像性の向上、マイクロカプセルの分散安定性の向上などのため、親水性ポリマーを含有させることができる。

親水性ポリマーとしては、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。

20

【0134】

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

30

【0135】

親水性ポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。親水性ポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

40

親水性ポリマーの画像記録層への含有量は、画像記録層全固形分の20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0136】

<着色剤>

本発明では、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(

50

株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI 145170B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

【0137】

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

【0138】

<焼き出し剤>

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

【0139】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾブルプリン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、ピクトリアピュアブルーBOH[保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603[オリエント化学工業(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[保土ケ谷化学工業(株)製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-フェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp,p',p"-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【0140】

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-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオ

10

20

30

40

50

ラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 , 8 - ベンゾフルオラン、3 - (N , N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N , N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 , 3 - ビス (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス (1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - ザフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、などが挙げられる。

10

【 0 1 4 1 】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して 0 . 0 1 ~ 1 5 質量 % の割合である。

【 0 1 4 2 】

< 重合禁止剤 >

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において、ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、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ルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

20

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 1 4 3 】

< 高級脂肪酸誘導体等 >

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 0 . 1 ~ 約 1 0 質量 % であるのが好ましい。

30

【 0 1 4 4 】

< 可塑剤 >

本発明の画像記録層は可塑剤を含有してもよい。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約 3 0 質量 % 以下であるのが好ましい。

40

【 0 1 4 5 】

< 無機微粒子 >

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン

50

、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5 nm ~ 10 μmであるのが好ましく、0.5 ~ 3 μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

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

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

10

【0146】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩や、テトラエチルアミン塩酸塩等の有機4級アンモニウム塩等が挙げられる。

20

【0147】

本発明の画像記録層には上記以外に、たとえば共増感剤を含有することができる。

共増感剤を用いることで、該感光層の感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の光重合開始系の光吸収により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

30

【0148】

（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素 - ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素 - ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル - s - トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素 - 窒素結合を有する化合物：還元的に窒素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

40

酸素 - 酸素結合を有する化合物：還元的に酸素 - 酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素 - ヘテロ結合や、酸素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアルスルホニウム塩類、N - アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0149】

50

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素 - ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上の C - X 結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。X としては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N - フェニルグリシン類、N - トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S - S 結合を有する化合物も S - S 解裂による増感が知られる。

- 置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル - 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2 - アルキル - 1 - [4 - (アルキルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロノン - 1 類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N - OH をエーテル化したオキシムエーテル類をあげる事ができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0150】

(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物

ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内に S H、P H、S i H、G e H を有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2 - メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

【0151】

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開平 9 - 236913 号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。これらの共増感剤は、単独でまたは 2 種以上併用して用いることができる。使用量は重合性化合物 100 質量部に対し 0.05 ~ 100 質量部、好ましくは 1 ~ 80 質量部、さらに好ましくは 3 ~ 50 質量部の範囲が適当である。

【0152】

< 画像記録層の形成 >

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシエチルアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ - ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは 1 ~ 50 質量 % である。

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

【0153】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量 (固形分) は、用途によって異なるが、一般的に 0.3 ~ 3.0 g / m² が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

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

【0154】

〔支持体〕

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

10

【0155】

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

20

【0156】

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く、0.2～0.3mmであるのが更に好ましい。

【0157】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、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。

30

【0158】

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

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

電気化学的粗面化处理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

40

【0159】

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

【0160】

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

50

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、液温度 5 ~ 70、電流密度 5 ~ 60 A / d m²、電圧 1 ~ 100 V、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 ~ 5.0 g / m² であるのが好ましく、1.5 ~ 4.0 g / m² であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0161】

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もよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開 2001 - 253181 号や特開 2001 - 322365 号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。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。

【0162】

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など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

なかでも、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および熱水による封孔処理が好ましい。

【0163】

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

【0164】

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

【0165】

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

【0166】

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

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

【0167】

〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、画像記録層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着性を強化し、また、未露光部においては、画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

10

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げるができる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～30mg/m²であるのがより好ましい。

【0168】

20

〔バックコート層〕

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

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)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。

【0169】

30

2. 製版方法

本発明の平版印刷版を作製する方法は、画像様露光後、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の画像記録層を除去することを特徴とする。

【0170】

本発明において用いられる現像液は、pHが2～10の非アルカリ水溶液である。例えば、水単独または水を主成分（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や界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系等）を含有する水溶液が好ましい。該現像液のpHは、より好ましくは3～9、さらに好ましくは4～8である。

40

【0171】

本発明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-メチル-N-オレイ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

50

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、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、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およ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。

【0172】

本発明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。

10

【0173】

本発明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コポリマー、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)ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよ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。

20

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良い。本発明においては、ソルビトールおよび/またはソルビタン脂肪酸エステル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コポリマー、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)ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

【0174】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明の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。さらに、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。

30

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。

本発明の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。

【0175】

また、本発明の現像液には、有機溶剤を含有しても良い。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)あるいはガソリン、灯油等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、ある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、トリクレン、モノクロルベンゼン等)や、極性溶剤が挙げられる。

40

【0176】

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

50

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、シクロヘキサノン等)、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)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、*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。

10

【0177】

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。

【0178】

また、本発明の現像液には、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、繊維素誘導体(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)およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよ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。

20

【0179】

上記大豆多糖類は、公知のものが使用でき、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10~100mPa/secの範囲にあるものである。

【0180】

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、小麦等の澱粉を酸または酵素等で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。

【0181】

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中における含有量は、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

【0182】

本発明の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。

【0183】

防腐剤としては、フェノールまたはその誘導体、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-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

40

【0184】

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;トリエチレント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

50

、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、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ある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。

【0185】

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および可溶化等がいずれも使用できる。

【0186】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、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またはアンモニウム塩の形で用いることもできる。

【0187】

無機酸および無機塩としては、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。

【0188】

本発明における非アルカリ水溶液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部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。なかでも、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。

【0189】

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、さらには、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。

また、ブラシ素材としては、プラスチック繊維（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繊維）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は、20～400μm、毛の長さは、5～30mmのものが好適に使用できる。

さらに、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。

【0190】

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、図1に例示した自動処理機のように、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロール

10

20

30

40

50

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、非画像部の感熱層の除去が、さらに確実となる。さらに、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。

【0191】

上記現像液の温度は、任意の温度で利用できるが、好ましくは10～50である。

【0192】

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。

【0193】

上記の現像処理に先立って、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ、ストロボ、紫外線、赤外線、レーザー光線などが挙げられる。特にレーザー光線が好ましく、760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザー、250～420nmの光を放射する紫外線半導体レーザー、可視光を放射するアルゴンイオンレーザー、FD-YAGレーザーなどが挙げられる。なかでも、製版の簡易化の点からは、白灯または黄色灯下で作業を行うことができる赤外線または紫外線を放射するレーザーが好ましい。

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20μs以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²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。

【0194】

3. 機上現像可能な平版印刷版原版

機上現像可能な平版印刷版原版の構成要素のうち、支持体、下塗り層およびバックコート層は、自動現像機処理用の平版印刷版原版の場合に述べた成分および方法などから適宜選択することにより形成することができる。

以下、保護層および画像記録層について説明する。

【0195】

〔保護層〕

本発明の機上現像可能な平版印刷版原版の保護層は、分子中にカルボキシル基および/またはスルホン酸基を有するポリビニルアルコールを必須成分として含有する。以下では、このポリビニルアルコールを酸変性ポリビニルアルコールとも呼ぶ。

【0196】

本発明で用いる酸変性ポリビニルアルコールは、分子内にカルボキシル基および/またはスルホン酸基を有するポリビニルアルコールであれば特に制限はないが、例えば、酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体を、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ビニルスルホン酸またはこれらの塩などのエチレン性不飽和基含有化合物と共重合した後にけん化したもの、および、末端にチオール基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下、上記エチレン性不飽和カルボン酸および/またはエチレン性不飽和スルホン酸をラジカル重合したものが好適に用いられる。

なお、上記のビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル以外に、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどを用いることも可能である。

【0197】

また、本発明に用いる酸変性ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲

10

20

30

40

50

で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合することもできる。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル - (3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル) - アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N - ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

【 0 1 9 8 】

また、本発明に用いる酸変性ポリビニルアルコールとしては、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体をエチレン性不飽和カルボン酸と共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

10

【 0 1 9 9 】

本発明における酸変性ポリビニルアルコールの重合度については特に制限はないが、50 ~ 3000 の範囲が好ましく、100 ~ 2000 の範囲がより好ましい。また、けん化度についても特に制限はないが、70 ~ 100 モル% の範囲が好ましく、80 ~ 98 モル% の範囲がより好ましい。さらに、カルボキシル基および / またはスルホン酸基の変性量についても特に制限はないが、0.1 ~ 50 モル% の範囲が好ましく、0.5 ~ 10 モル% の範囲がより好ましく、3 ~ 8 モル% の範囲が特に好ましい。

【 0 2 0 0 】

また、本発明に用いる酸変性ポリビニルアルコールの別の例として、ポリビニルアルコール (P V A) 系重合体と変性剤との反応物も有用である。P V A 系重合体と変性剤との反応は、P V A の水酸基と変性剤との反応によって形成される化学的結合様式によって種々分類されるが、代表的な結合にはアセタール結合、エステル結合などがある。

20

【 0 2 0 1 】

アセタール結合による変性剤の導入は、分子内にアルデヒドあるいはそのアセタールを有する変性剤を用い、P V A 系重合体と変性剤とをアセタール化反応させることにより達成される。アセタール化反応は通常酸触媒存在下で進行する。

【 0 2 0 2 】

アセタール結合を利用することにより P V A 系重合体に導入される変性剤の例としては、2 - ホルミル酢酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、3 - ホルミルプロピオン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、5 - ホルミルペンタン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、4 - ホルミルフェノキシ酢酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、2 - カルボキシベンズアルデヒドおよびその金属塩あるいはアンモニウム塩、4 - カルボキシベンズアルデヒドおよびその金属塩あるいはアンモニウム塩、2, 4 - ジカルボキシベンズアルデヒドおよびその金属塩あるいはアンモニウム塩、ベンズアルデヒド 2 - スルホン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、ベンズアルデヒド - 2, 4 - ジスルホン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、4 - ホルミルフェノキシスルホン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、3 - ホルミル - 1 - プロパンスルホン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩、7 - ホルミル - 1 - ヘプタンスルホン酸およびその金属塩あるいはアンモニウム塩などがある。

30

40

【 0 2 0 3 】

エステル結合による変性剤の導入は、分子内にカルボキシル基、エステル基、酸無水物骨格などを有する変性剤を用い、P V A 系重合体と変性剤とをエステル化反応させることにより達成される。エステル化反応は通常酸、塩基いずれの触媒でも進行する。酸無水物に関しては無触媒でも反応は進行する。

【 0 2 0 4 】

エステル結合により P V A 系重合体に導入される変性剤としては、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、無水 1, 2 - シクロヘキセンジカルボン酸、無水ノルボルナンジカルボン酸、無水ノルボルネンジカルボン酸、無水トリメリト酸、無水ピロメリト酸、無水ジフエン酸などの無水酸、ギ酸

50

、酢酸、プロピオン酸、メルカプトプロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸などの酸およびそのメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ベンジルのいずれか1つから選ばれるエステルなどが挙げられる。

【0205】

以上のように、アセタール結合、エステル結合によりPVA系重合体に様々な変性剤を導入可能であるが、これらの中で特にアセタール結合は、広範囲の官能基を有する変性剤を高い反応率でPVA中に導入できる点で最も優れており、変性剤としてはアルデヒドあるいはそのアセタールが好ましい。

【0206】

PVA系重合体に対する変性剤の導入率は、反応条件を選ぶことによって任意にコントロール可能であるが、通常は0.01～20モル%、生成する変性PVAに明確な機能性を付与する点からは0.5モル%以上がより好ましく、3～8モル%が特に好ましい。

【0207】

本発明の保護層は、さらに前記の無機質層状化合物を含有することが好ましい。保護層中の無機質層状化合物の含有量は、上記酸変性ポリビニルアルコールに対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。複数種の無機質層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質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。また、本発明の保護層は、非アルカリ現像処理用平版印刷版原版の保護層の説明に記載のその他の添加剤を必要に応じて含有することができる。

【0208】

本発明に係る保護層の形成は、前記自動現像機処理用の平版印刷版原版の場合と同様の方法で行うことができる。

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01～10g/m²の範囲であることが好ましく、0.02～3g/m²の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02～1g/m²の範囲である。

【0209】

〔画像記録層〕

機上現像型平版印刷版原版における印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層は、画像記録要素として重合開始剤および重合性化合物を含有する光および/または熱によって重合硬化する画像記録層であることが、感度、機上現像性、耐刷性などの点から好ましい。

かかる画像記録層に用いることができる重合開始剤、重合性化合物、赤外線吸収剤および増感色素は、自動現像機処理用の平版印刷版原版用として前述した化合物から適宜選択することができる。

【0210】

上記画像記録層は、該層の膜強度など皮膜性の向上および機上現像性の向上のために、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、(メタ)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、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。

【0211】

より好ましいものとして(メタ)クリル樹脂、すなわち、(メタ)アクリル酸エステルの重合体が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル酸エステルにおける-COORのR部分に-CH₂CH₂O-構造を有するモノマー単位を含む(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好ましい。具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

【0212】

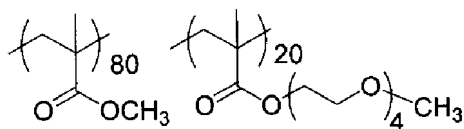
10

20

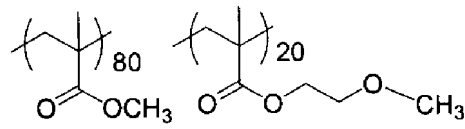
30

40

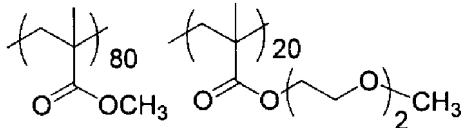
【化 17】



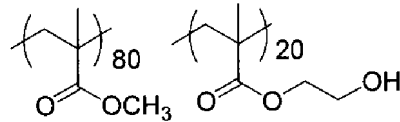
(1)



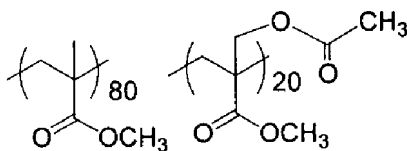
(2)



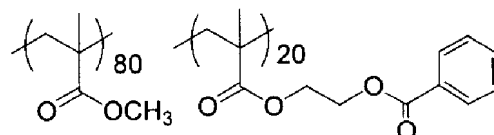
(3)



(4)



(5)



(6)

【0213】

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

【0214】

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ - 1 , 4 - ブタジエン、ポリ - 1 , 4 - イソプレン等が挙げられる。

【0215】

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、疎水性バインダーポリマーの項で前述した、エステルまたはアミドの残基 (- C O O R ' または - C O N H R ' 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。バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、前述の範囲が好ましい。

【0216】

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

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油の方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的の方が好ましい。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。

親水的なバインダーポリマーの具体例としては、前述の親水性ポリマーを挙げられる。

【0217】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

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

また、重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9～7/3となる量で用い

10

20

30

40

50

るのが好ましい。

【0218】

さらに上記画像記録層は、その他の添加剤を含有させることができる。その他の添加剤の具体例としては、自動現像機処理用の平版印刷版原版の説明に記載した界面活性剤、着色剤、焼き出し剤などの化合物が挙げられる。

【0219】

上記画像記録層においても、画像記録層の成分を必要に応じてマイクロカプセル又はミクログルに内包させて含有させることができる。内包される成分は任意の比率で、一部をマイクロカプセル又はミクログルに内包させ、残りをマイクロカプセル又はミクログル外に含有させることもできる。

10

本発明の機上現像型画像記録層は、上記の赤外線吸収剤、増感色素、重合開始剤および重合性化合物の少なくとも一つを内包したマイクロカプセル又はミクログルを含有することが好ましい。画像記録層は、マイクロカプセル又はミクログルの含有により、機上現像性が向上する。

画像記録層構成成分をマイクロカプセル又はミクログルに内包させる方法としては、自動現像処理用の平版印刷版原版の場合に述べた方法と同様の方法を挙げることができる。

【0220】

上記画像記録層は、前記自動現像機処理用の平版印刷版原版の場合と同様にして、支持体上に塗布、乾燥して得られる。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 $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

20

【0221】

4. 平版印刷方法

本発明の平版印刷方法においては、画像様に露光した後、なんら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。具体的には、平版印刷版原版をレーザーで露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上においてレーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

画像様露光の光源は、前述の自動現像機を用いる製版方法に例示の光源から適宜選択されるが、なかでも $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーまたは $250 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて行うことが明室取り扱い性の点で好ましい。

30

【0222】

平版印刷版原版をレーザー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、印刷インキまたはその両方によって、未硬化の画像記録層が溶解しまた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、印刷が開始される。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、湿し水が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

40

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。

【実施例】

【0223】

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。

【0224】

50

1. 支持体の作製

厚み 0.3 mm のアルミニウム板（材質 1050）の表面の圧延油を除去するため、10 質量％アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 50 で 30 秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0.3 mm の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 25 μm のパミス - 水懸濁液（比重 1.1 g/cm^3 ）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45 の 25 質量％水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 60 で 20 質量％硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。

【0225】

次に、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 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 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として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 30 A/dm^2 、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 175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0226】

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 50 C/dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を 15 質量％硫酸（アルミニウムイオンを 0.5 質量％含む）を電解液として電流密度 15 A/dm^2 で 2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

このようにして得た支持体の中心線平均粗さ（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。

【0227】

更に、下記下塗り液（1）を乾燥塗布量が 10 mg/m^2 になるよう塗布し、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

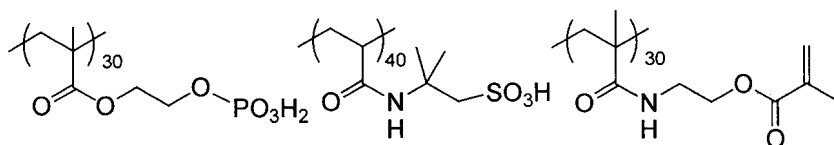
【0228】

<下塗り液（1）>

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

【0229】

【化18】



下塗り化合物（1）

【0230】

2. 自動現像機処理用の平版印刷版原版の作製

〔平版印刷版原版（1）の作製〕

上記の下塗り層を付与した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、100、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.4 g/m^2 の画像記録層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液（1）を、乾燥時の塗布量が 1.0 g/m^2 となるようにバーを用いて塗布した後、120 で 1 分間乾燥して平版印刷版原版（1）を得た。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 1 】

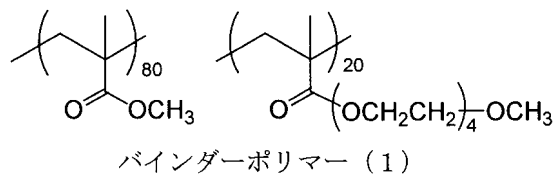
< 画像記録層塗布液 (1) >

・ 下記バインダーポリマー (1)	2 . 0 g	
・ 重合性化合物	1 . 4 g	
イソシアヌール酸 E O 変性トリアクリレート		
(東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 3 1 5)		
・ 重合性化合物		
エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート	0 . 1 g	
(日本化薬 (株) 製、S R 9 0 3 5、E O 付加モル数 1 5、分子量 1 0 0 0)		
・ 下記増感色素 (1)	0 . 1 5 g	10
・ 下記重合開始剤 (1)	0 . 2 0 g	
・ 下記共増感剤 (1)	0 . 4 g	
・ エチルバイオレット	0 . 1 g	
・ 熱重合禁止剤	0 . 1 g	
N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩		
・ 下記水溶性フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 2 g	
・ テトラエチルアミン塩酸塩	0 . 0 6 g	
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 7 . 5 g	
・ メチルエチルケトン	1 9 . 0 g	

【 0 2 3 2 】

20

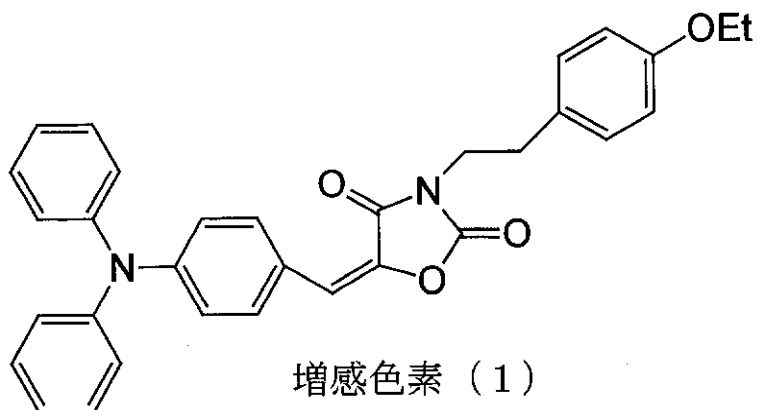
【 化 1 9 】



【 0 2 3 3 】

【 化 2 0 】

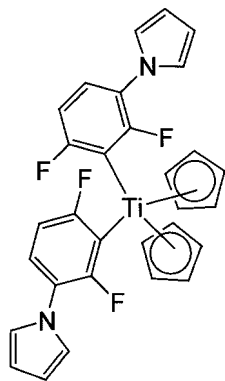
30



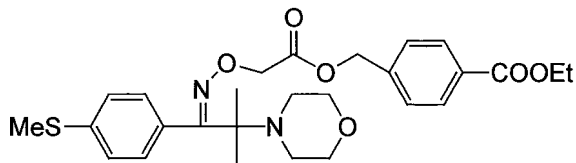
40

【 0 2 3 4 】

【化 2 1】



重合開始剤 (1)

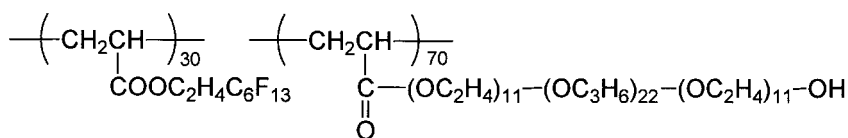


共増感剤 (1)

10

【 0 2 3 5】

【化 2 2】



フッ素系界面活性剤 (1)

20

【 0 2 3 6】

保護層塗布液 (1)

・ 下記雲母分散液 (1)	13.0 g
・ ポリビニルアルコール (ケン化度 98.5 モル%) (クラレ (株) 製、PVA110)	1.3 g
・ 2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ	0.3 g
・ 水	133 g

30

【 0 2 3 7】

(雲母分散液 (1) の調製)

水 368 g に合成雲母 (「ソマシフ ME-100」: コープケミカル社製、アスペクト比: 1000 以上) の 32 g 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) 0.5 μm になる迄分散し、雲母分散液 (1) を得た。

【 0 2 3 8】

〔平版印刷版原版 (2) の作製 (比較例用)〕

保護層を設けない以外は平版印刷版原版 (1) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (2) を得た。

【 0 2 3 9】

〔平版印刷版原版 (3) ~ (5) の作製〕

保護層の塗布量を、各々、0.48 g/m²、0.24 g/m²、0.12 g/m² に変える以外は平版印刷版原版 (1) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (3)、(4)、(5) を各々得た。

40

【 0 2 4 0】

〔平版印刷版原版 (6) ~ (8) の作製〕

保護層塗布液 (1) の雲母分散液 (1) の添加量を、各々、30 g、8 g および 0 g に変え、保護層の塗布量が 0.48 g/m² となるように塗布する以外は、平版印刷版原版 (3) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (6)、(7)、(8) を各々得た。

【 0 2 4 1】

50

〔平版印刷版原版（９）の作製〕

保護層塗布液を下記組成の保護層塗布液（２）に変える以外は、平版印刷版原版（３）の製作と同様にして、平版印刷版原版（９）を得た。

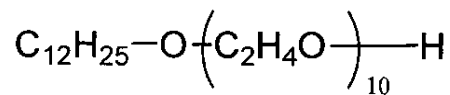
【０２４２】

<保護層塗布液（２）>

・変性ポリビニルアルコール	0.6 g	
（クラレ（株）製、KL-318、ケン化度８８モル％、重合度１８００）		
・下記ノニオン系界面活性剤（１）	0.06 g	
・上記雲母分散液（１）	10 g	
・水	150 g	10

【０２４３】

【化２３】



ノニオン系界面活性剤（１）

【０２４４】

20

〔平版印刷版原版（１０）の作製〕

上記の下塗り層を付与した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液（２）をバー塗布した後、７０、６０秒でオープン乾燥し、乾燥塗布質量１．０ｇ／ｍ^２の画像記録層を形成し、この上に上記の保護層塗布液（１）を、乾燥塗布質量が０．３５ｇ／ｍ^２となるように塗布し、１２０で１分間乾燥して平版印刷版原版（１０）を得た。

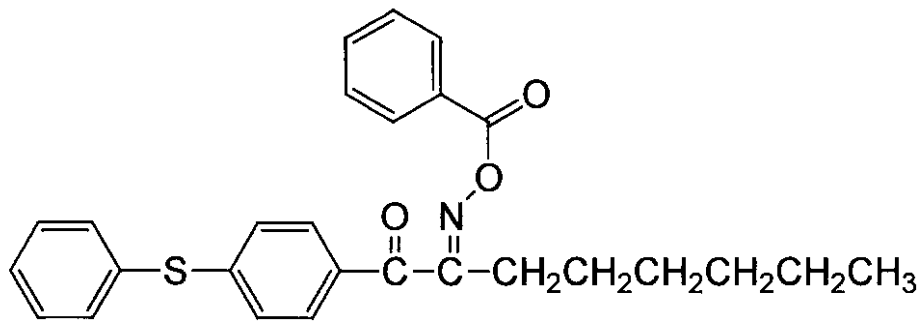
【０２４５】

<画像記録層塗布液（２）>

・下記重合開始剤（２）	0.2 g	
・下記増感色素（２）	0.1 g	
・下記バインダーポリマー（２）（平均分子量８万）	6.0 g	30
・重合性化合物	12.4 g	
イソシアヌール酸ＥＯ変性トリアクリレート		
（東亜合成（株）製アロニックスＭ-３１５）		
・ロイコクリスタルバイオレット	0.5 g	
・テトラエチルアミン塩酸塩	0.1 g	
・上記のフッ素系界面活性剤（１）	0.1 g	
・メチルエチルケトン	70.0 g	

【０２４６】

【化 2 4】

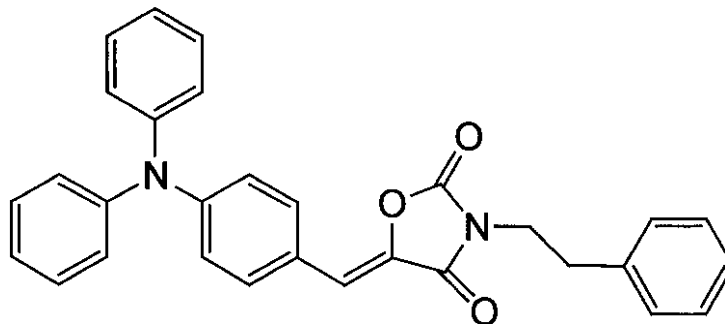


10

重合開始剤 (2)

【 0 2 4 7】

【化 2 5】



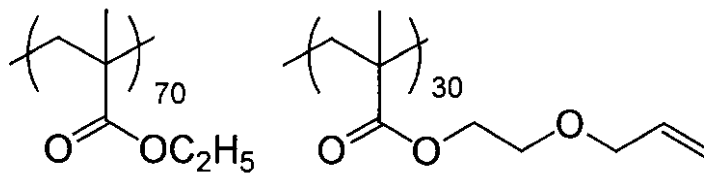
20

増感色素 (2)

30

【 0 2 4 8】

【化 2 6】



バインダーポリマー (2)

40

【 0 2 4 9】

〔平版印刷版原版 (11) の作製〕

上記画像記録層塗布液 (2) を下記組成の画像記録層塗布液 (3) に変更した以外は、平版印刷版原版 (10) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (11) を得た。

【 0 2 5 0】

< 画像記録層塗布液 (3) >

・ 上記重合開始剤 (2)

0 . 2 g

50

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

【 0 2 5 1 】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D - 1 1 0 N) 1 0 g、イソシアヌール酸 E O 変性ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックス M - 2 1 5) 4 . 1 5 g、およびパイオニン A - 4 1 C (竹本油脂 (株) 製) 0 . 1 g を酢酸エチル 1 7 g に溶解した。水相成分として P V A - 2 0 5 の 4 質量 % 水溶液 4 0 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 2 5 g に添加し、室温で 3 0 分攪拌後、4 0 で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液 (1) の固形分濃度を、2 0 質量 % になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0 . 2 5 μ m であった。

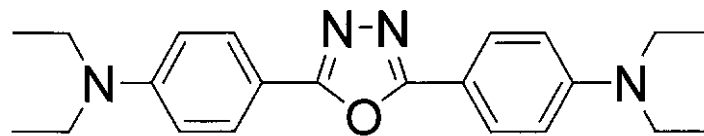
【 0 2 5 2 】

[平版印刷版原版 (1 2) の作製]

画像記録層塗布液 (2) の増感色素 (2) を下記増感色素 (3) に変える以外は、平版印刷版原版 (1 0) と同様にして、平版印刷版原版 (1 2) を得た。

【 0 2 5 3 】

【 化 2 7 】



増感色素 (3)

【 0 2 5 4 】

[平版印刷版原版 (1 3) の作製]

画像記録層塗布液 (3) の増感色素 (2) を上記増感色素 (3) に変える以外は、平版印刷版原版 (1 1) と同様にして、平版印刷版原版 (1 3) を得た。

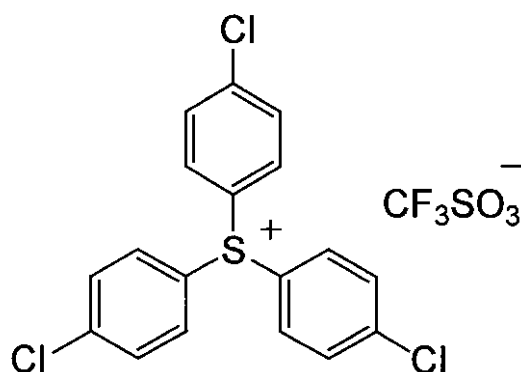
【 0 2 5 5 】

[平版印刷版原版 (1 4) の作製]

画像記録層塗布液 (2) の重合開始剤 (2) を下記重合開始剤 (3) に変える以外は、平版印刷版原版 (1 0) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (1 4) を得た。

【 0 2 5 6 】

【化 2 8】



重合開始剤 (3)

10

【0 2 5 7】

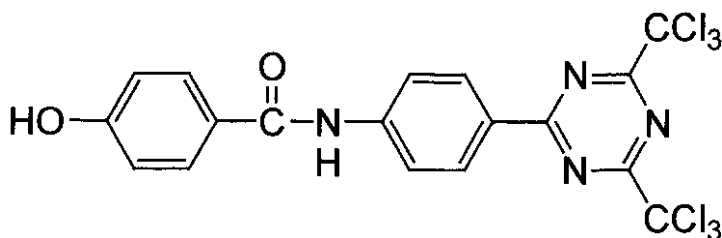
〔平版印刷版原版 (15) の作製〕

画像記録層塗布液 (2) の重合開始剤 (2) を下記重合開始剤 (4) に変え、増感色素 (2) を添加しない以外は、平版印刷版原版 (10) と同様にして、平版印刷版原版 (1

20

【0 2 5 8】

【化 2 9】



重合開始剤 (4)

30

【0 2 5 9】

〔平版印刷版原版 (16) の作製〕

上記の下塗り層を付与した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液 (4) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布質量 1.0 g / m² の画像記録層を形成し、この上に上記の保護層塗布液 (2) を、乾燥塗布質量が 0.4 g / m² となるように塗布し、120 で1分間乾燥して平版印刷版原版 (16) を得た。

40

【0 2 6 0】

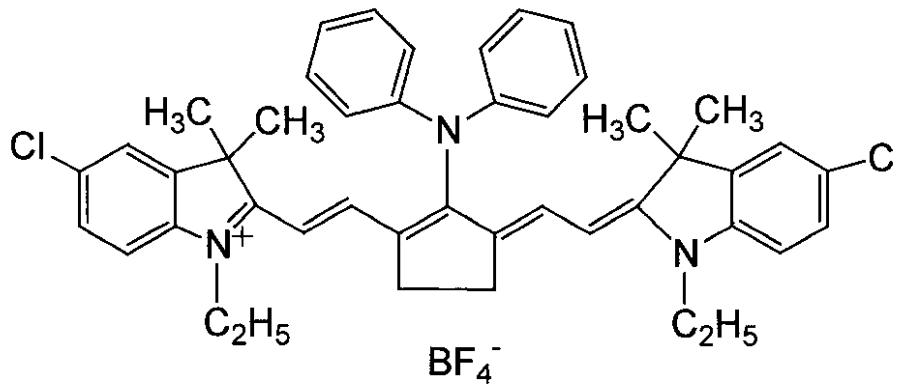
< 画像記録層塗布液 (4) >

・ 下記の赤外線吸収剤 (1)	0 . 0 5 g
・ 下記の重合開始剤 (5)	0 . 2 0 g
・ 上記バインダーポリマー (1)	0 . 5 0 g
・ 重合性化合物	1 . 0 0 g
イソシアヌール酸 E O 変性ジアクリレート	
(東亜合成 (株) 製アロニックス M - 215)	
・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0 . 0 2 g
・ 上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0 . 1 0 g

50

・メチルエチルケトン
 【 0 2 6 1 】
 【 化 3 0 】

1 8 . 0 g

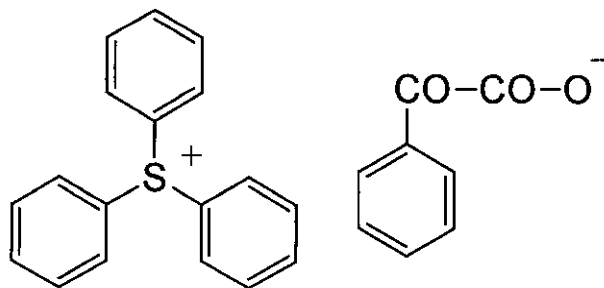


10

赤外線吸収剤 (1)

【 0 2 6 2 】
 【 化 3 1 】

20



30

重合開始剤 (5)

【 0 2 6 3 】

〔平版印刷版原版 (17) の作製〕

画像記録層塗布液 (4) を下記画像記録層塗布液 (5) に変更する以外は、平版印刷版原版 (16) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (17) を得た。

【 0 2 6 4 】

< 画像記録層塗布液 (5) >

40

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

【 0 2 6 5 】

感光液 (1)

・上記バインダーポリマー (1)	0 . 1 6 g
・上記重合開始剤 (4)	0 . 1 0 g
・上記赤外線吸収剤 (1)	0 . 0 2 g
・重合性モノマー、アロニックス M-215 (東亜合成 (株) 製)	0 . 3 8 g
・上記フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 4 g
・メチルエチルケトン	1 . 0 9 g

50

・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール

8 . 6 0 g

【 0 2 6 6 】

マイクロカプセル液 (2)

・ 下記の通り合成したマイクロカプセル (2)

2 . 6 4 g

・ 水

2 . 4 2 g

【 0 2 6 7 】

マイクロカプセル (2) の合成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネート D - 1 1 0 N) 1 0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製、S R 4 4 4) 3 . 1 5 g、下記の赤外線吸収剤 (2) 0 . 3 5 g、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン (山本化成製 O D B) 1 g、およびパイオニン A - 4 1 C (竹本油脂(株)製) 0 . 1 g を酢酸エチル 1 7 g に溶解した。水相成分として P V A - 2 0 5 の 4 質量 % 水溶液 4 0 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 2 5 g に添加し、室温で 3 0 分攪拌後、4 0 で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、1 5 質量 % になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0 . 2 μ m であった。

10

【 0 2 6 8 】

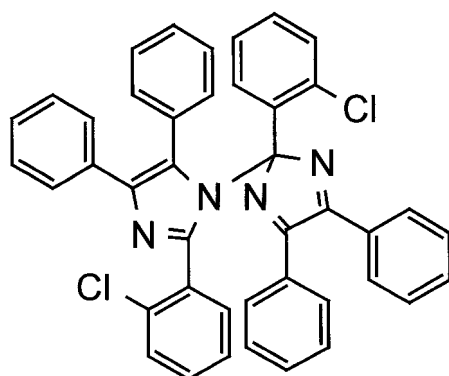
〔平版印刷版原版 (1 7 - 1) の作製 〕

画像記録層塗布液 (1) の重合開始剤 (1) 及び共増感剤 (1) を、下記の重合開始剤 (6) 及び共増感剤 (2) に変える以外は、平版印刷版原版 (3) の作製と同様にして平版印刷版原版 (1 7 - 1) を得た。

20

【 0 2 6 9 】

【化 3 2】

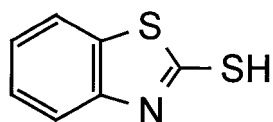


重合開始剤 (6)

30

【 0 2 7 0 】

【化 3 3】



共増感剤 (2)

40

【 0 2 7 1 】

〔平版印刷版原版 (1 7 - 2) の作製 〕

マイクロカプセル (1) を、下記のミクロゲル (1) に変更した以外は、平版印刷版原版 (1 1) の作製と同様にして平版印刷版原版 (1 7 - 2) を得た。

【 0 2 7 2 】

(ミクロゲル (1) の合成)

50

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N）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およびパイオニン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。油相成分およ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マイ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。

【0273】

10

3. 平版印刷版の作製方法実施例

〔実施例1～7および比較例1〕

【0274】

(1) 露光、現像および印刷

上記平版印刷版原版(1)～(8)各々について、出力10mWの405nm半導体レーザーを用いて、エネルギー密度を変えて画像様露光を行った。

その後、下記組成の現像液(1)を用い、図1に示す構造の自動現像処理機にて、現像処理を実施した。現像液のpHは、約5であった。自動現像処理機は、回転ブラシロールを2本有する自動処理機であり、回転ブラシロールとしては、1本目のブラシロールに、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200μm、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径90mmのブラシロールを用い、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.94m/sec）させ、2本目のブラシロールには、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200μm、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径60mmのブラシロールを用い、搬送方向と反対方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.63m/sec）させた。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度100cm/minで行った。

20

現像液は、循環ポンプによりスプレーパイプからシャワーリングして、版面に供給した。現像液のタンク容量は、10リットルであった。

【0275】

現像液(1)

30

・ 水	100g
・ ベンジルアルコール	1g
・ ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート（HLB=10.0）	1g
・ ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	0.5g
・ アラビアガム	1g
・ エチレングリコール	0.5g
・ 第1リン酸アンモニウム	0.05g
・ クエン酸	0.05g
・ エチレンジアミンテトラアセテート4ナトリウム塩	0.05g

【0276】

40

次いで、現像後の平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mに取り付け、湿し水（EU-3（富士写真フイルム(株)製エッチ液）/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業(株)製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0277】

(2) 評価

先に作製した平版印刷版原版を用いて、感度、耐傷性および現像処理性を下記のように評価した。

【0278】

< 感度 >

50

上記の通り、100枚印刷を行って、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて500枚の印刷を行った。合計600枚目の印刷物において、画像部のインキ濃度にムラがない露光量を感度として計測した。

【0279】

<耐傷性>

保護層強度の評価は、半径4.0mmのサファイア針を持つ引掻き試験機にて200gの荷重をかけて引掻きを行い、その後、上記の感度評価において求めた露光量で、レーザー露光を行い、更に印刷して正常な印刷画像が形成されうるかを評価した。保護層の強度が不足している場合には、保護層に傷が生じ、酸素遮断性が不十分となったり、保護層と共に、画像記録層が削り取られ、引掻いた部分で画像形成性が不良となったりする。評価は、画像形成が正常の場合に○、許容レベルの場合△、不良な場合を×とした。

10

【0280】

<処理性>

上記の通り、自動現像処理機で、各々の平版印刷版原版を500m²現像処理した際に、自動現像機の槽壁に付着したカスの発生状況を観察した。発生したカスは、主として、保護層のバインダーに起因するものである。評価は、カスの発生がない場合○、許容レベルの場合△、カス発生が顕著な場合×とした。

【0281】

評価結果を表1に示す。

【0282】

20

【表1】

表1 実施例1～7および比較例1

実施例	平版印刷版 原版	保護層 塗布量 g/m ²	保護層中 雲母含有率 質量%	感度 mJ/cm ²	耐傷性	処理性
実施例1	(1)	1.0	39.4	0.05	○	△
比較例1	(2)	0	39.4	2.5	×	○
実施例2	(3)	0.48	39.4	0.07	○	○
実施例3	(4)	0.24	39.4	0.08	○	○
実施例4	(5)	0.12	39.4	0.09	△	○
実施例5	(6)	0.48	60.0	0.05	○	○
実施例6	(7)	0.48	28.6	0.08	○	○
実施例7	(8)	0.48	0	0.10	△	△

30

【0283】

〔実施例8～10〕

実施例1と同様にして、平版印刷版原版(9)(10)(11)について、画像露光、現像処理および印刷を実施した。評価の結果を表2に示す。

40

【0284】

〔実施例11～14〕

上記平版印刷版原版(12)～(15)各々について、出力10mWの375nm半導体レーザーを用いて、エネルギー密度を変えて画像様露光を行った。

それ以外は、実施例1と同様に、現像処理および印刷を実施した。評価の結果を表2に示す。

【0285】

〔参考例15および16〕

上記平版印刷版原版(16)、(17)各々について、水冷式40W赤外線(830nm)半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、エネル

50

ギー密度を変えて画像露光を行った。

それ以外は、実施例 1 と同様に、現像処理および印刷を実施した。評価の結果を表 2 に示す。

【 0 2 8 6 】

表 2 実施例 8 ～ 1 4 及び参考例 1 5 及び 1 6

	平版印刷版 原版	露光レーザー 波長 nm	感度 mJ/cm ²	耐傷性	処理性
実施例 8	(9)	4 0 5	0 . 0 5	○	○
実施例 9	(1 0)	4 0 5	0 . 0 7	○	○
実施例 1 0	(1 1)	4 0 5	0 . 0 7	○	○
実施例 1 1	(1 2)	3 7 5	0 . 0 5	○	○
実施例 1 2	(1 3)	3 7 5	0 . 0 6	○	○
実施例 1 3	(1 4)	3 7 5	0 . 0 8	○	○
実施例 1 4	(1 5)	3 7 5	0 . 0 7	○	○
参考例 1 5	(1 6)	8 3 0	7 5	○	○
参考例 1 6	(1 7)	8 3 0	9 0	○	○

10

【 0 2 8 7 】

〔 実施例 1 7 〕

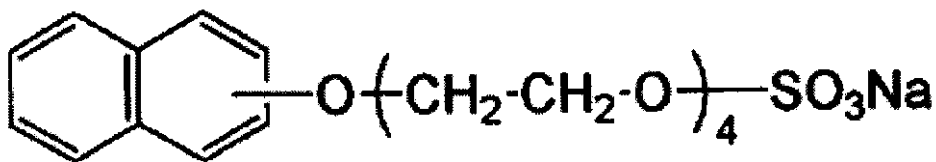
現像液 (1) のポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート (H L B = 1 0 . 0) を下記構造式のアニオン界面活性剤に変え、消泡剤 F S アンチホーム D R 1 1 0 N (ダウコーニング社製、シリコン系エマルジョン) を 0 . 1 g 添加する以外は、実施例 2 と同様にして、画像露光、現像処理および印刷を実施したところ、実施例 2 と同じ評価結果を得た。

【 0 2 8 8 】

【 化 3 4 】

20

30



アニオン界面活性剤

40

【 0 2 8 9 】

〔 実施例 1 7 - 1 〕

実施例 2 と同様にして、平版印刷版原版 (1 7 - 1) について、画像露光、現像処理および印刷を実施した。

露光レーザー波長は 4 0 5 n m 、感度は 0 . 0 7 m J / c m²、耐傷性は 、処理性はであった。

【 0 2 9 0 】

〔 実施例 1 7 - 2 〕

実施例 1 7 と同様にして、平版印刷版原版 (1 7 - 1) について、画像露光、現像処理

50

および印刷を実施した。

露光レーザー波長は405nm、感度は0.07mJ/cm²、耐傷性は、処理性はであった。

【0291】

〔実施例17-3〕

実施例10と同様にして、平版印刷版原版(17-2)について、画像露光、現像処理および印刷を実施した。

露光レーザー波長は405nm、感度は0.07mJ/cm²、耐傷性は、処理性はであった。

【0292】

10

4. 機上現像型平版印刷版原版の作製(なお、以下の実施例18~37は参考例である。)

〔実施例18~27〕

上記支持体の作製で得られた下塗り層を有する支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(6)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(6)は下記感光液(2)およびマイクロカプセル液(3)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0293】

20

<感光液(1)>

・バインダーポリマー(1)	0.162g
・重合開始剤(5)	0.100g
・赤外吸収剤(1)	0.020g
・重合性化合物、アロニックスM-215(東亜合成(株)製)	0.385g
・フッ素系界面活性剤(1)	0.044g
・メチルエチルケトン	1.091g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609g

【0294】

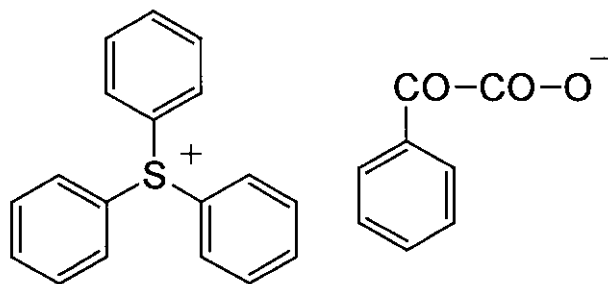
<マイクロカプセル液(3)>

30

・下記の通り合成したマイクロカプセル(3)	2.640g
・水	2.425g

【0295】

【化35】



40

重合開始剤(5)

【0296】

<マイクロカプセル(3)の合成>

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体(三井武

50

田ケミカル(株)製、タケネートD - 110N、75質量%酢酸エチル溶液)10g、アロニックスM-215(東亜合成(株)製)6.00g、パイオニンA-41C(竹本油脂(株)製)0.12gを酢酸エチル16.67gに溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール(PVA-205(株)クラレ製)の4質量%水溶液37.5gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpm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、40℃で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2μmであった。

【0297】

上記のように形成した画像記録層の上に下記組成の保護層塗布液(3)を、乾燥塗布質量が0.2g/m²となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版(18)~(27)を得た。

【0298】

<保護層塗布液(3)>

- ・酸変性ポリビニルアルコール 60g
(表3に記載の比率で共重合して得られる酢酸ビニル共重合体をけん化したもの。
重合度およびけん化度も表3に示す。)
- ・ノニオン系界面活性剤(1) 6g
- ・下記に示す無機化合物水分散液 1000g
- ・水 15000g

【0299】

<無機化合物水分散液の調製>

水360gに合成雲母(「ソマシフME-100」:コープケミカル社製)の40gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径2.0μmになるまで分散して、無機化合物水分散液を調製した。

【0300】

【表3】

表3 実施例18~27で用いた酸変性ポリビニルアルコール

実施例	共重合モノマー種			共重合比(モル%)			重合度	けん化度(モル%)
	A	B	C	A	B	C		
実施例18	イタコン酸	酢酸ビニル	—	2	98	—	1700	88
実施例19	マレイン酸	酢酸ビニル	—	8	92	—	500	88
実施例20	マレイン酸	酢酸ビニル	—	2.5	97.5	—	500	88
実施例21	無水マレイン酸	酢酸ビニル	—	3	97	—	500	95
実施例22	2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム	酢酸ビニル	—	2.5	97.5	—	1700	88
実施例23	2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム	酢酸ビニル	—	3	97	—	500	88
実施例24	アリスルホン酸ナトリウム	酢酸ビニル	—	1.5	98.5	—	500	98
実施例25	N-スルホイソブチレンアクリルアミドナトリウム	酢酸ビニル	—	1	99	—	1700	98
実施例26	ナトリウムスルホプロピルトリメチルアクリルアミド	酢酸ビニル	—	1	99	—	500	98
実施例27	2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム	マレイン酸	酢酸ビニル	2.5	2.5	95	500	88

【0301】

[実施例28~34]

保護層塗布液(3)を保護層塗布液(4)に変更した以外は、実施例(18)と同様の方法で平版印刷版原版(28)~(34)を作製した。

【0302】

<保護層塗布液(4)>

- ・酸変性ポリビニルアルコール 60g
(平均重合度500、けん化度98モル%のポリビニルアルコール(PVA)を、
表4に記載の変性剤および変性比率(モル%)で変性したもの)
- ・ノニオン系界面活性剤(1) 6g
- ・上記記載の無機化合物水分散液 1000g

・水
【 0 3 0 3 】
【 表 4 】

1 5 0 0 0 g

表 4 実施例 28～34 で用いた酸変性ポリビニルアルコール

実施例	PVA	変性剤	変性モル数
実施例28	重合度500、けんか度98モル%	2-カルボキシベンズアルデヒド	3
実施例29	重合度500、けんか度98モル%	4-カルボキシベンズアルデヒド	3
実施例30	重合度500、けんか度98モル%	ベンズアルデヒド-2-スルホン酸ナトリウム	3
実施例31	重合度500、けんか度98モル%	ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸ナトリウム	3
実施例32	重合度500、けんか度98モル%	無水マレイン酸	10
実施例33	重合度500、けんか度98モル%	無水フタル酸	10
実施例34	重合度500、けんか度98モル%	無水コハク酸	10

10

【 0 3 0 4 】
【 実施例 3 5 】

上記の下塗り層を有する支持体上に下記組成の画像記録層塗布液（7）を、バーを用いて塗布した後、オープンを用いて100、60秒で乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成し、この上に実施例23で用いた保護層塗布液（3）を、乾燥時の塗布量が0.2g/m²となるようにバーを用いて塗布した後、120で1分間乾燥して平版印刷版原版（35）を得た。

20

【 0 3 0 5 】

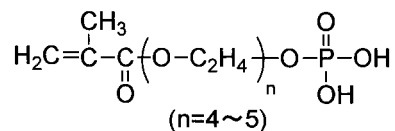
< 画像記録層塗布液（7）>

- ・上記重合開始剤（4）0.2g
- ・上記バインダーポリマー（1）12.0g
- ・重合性化合物、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート（東亜合成（株）製、アロニックスM-315）6.0g
- ・下記エチレンオキシド基含有化合物1.5g
- ・ロイコクリスタルバイオレット3.0g
- ・熱重合禁止剤0.1g
- N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩
- ・上記フッ素系界面活性剤（1）0.1g
- ・メチルエチルケトン70.0g

30

【 0 3 0 6 】

【 化 3 6 】



エチレンオキシド基含有化合物

40

【 0 3 0 7 】

【 実施例 3 6 】

上記の下塗り層を有する支持体上に下記組成の画像記録層塗布液（8）を、バーを用いて塗布した後、オープンを用いて100、60秒で乾燥し、乾燥塗布量1.4g/m²の画像記録層を形成し、この上に実施例23で用いた保護層塗布液（3）を、乾燥後の塗布量が0.3g/m²となるようにバーを用いて塗布した後、120で1分間乾燥して平版印刷版原版（36）を得た。

【 0 3 0 8 】

< 画像記録層塗布液（8）>

50

・ 上記バインダーポリマー (1)	2 . 0 g	
・ 重合性化合物、イソシアヌール酸 E O 変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 3 1 5)	1 . 5 g	
・ 上記増感色素 (1)	0 . 1 5 g	
・ 上記重合開始剤 (1)	0 . 2 0 g	
・ 上記共増感剤 (1)	0 . 4 g	
・ エチルバイオレット	0 . 1 g	
・ 熱重合禁止剤	0 . 1 g	
・ N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩		
・ 上記フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 2 g	10
・ テトラエチルアミン塩酸塩	0 . 0 6 g	
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 7 . 5 g	
・ メチルエチルケトン	1 9 . 0 g	

【 0 3 0 9 】

〔 比較例 2 〕

保護層塗布液 (3) 中の酸変性ポリビニルアルコールを未変性ポリビニルアルコール (重合度 5 0 0 、 けん化度 8 8 モル %) に変更した比較用保護層塗布液を用いた以外は、実施例 1 8 と同様の方法で比較用の平版印刷版原版 (3 7) を作製した。

【 0 3 1 0 】

〔 比較例 3 〕

上記比較用保護層塗布液中から無機化合物水分散液を除いた以外は、比較例 2 と同様の方法で比較用の平版印刷版原版 (3 8) を作製した。

【 0 3 1 1 】

5 . 機上現像型平版印刷版原版の露光、印刷および評価

得られた平版印刷版原版 (1 8) ~ (3 7) を水冷式 4 0 W 赤外線半導体レーザー搭載の C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X にて、出力 9 W 、外面ドラム回転数 2 1 0 r p m 、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光画像には細線チャートを含むようにした。また平版印刷版原版 (3 5) だけは、出力 2 0 m W の 3 7 5 n m 半導体レーザーを用いて、エネルギー密度 3 m J / c m ² の条件にて画像様露光を行った。また平版印刷版原版 (3 6) は出力 1 0 m W の 4 0 5 n m 半導体レーザーを用いて、エネルギー密度 3 m J / c m ² の条件にて画像様露光を行った。

【 0 3 1 2 】

得られた露光済み平版印刷版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M のシリンダーに取り付けた。湿し水 (E U - 3 (富士写真フイルム (株) 製エッチ液) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 8 9 / 1 0 (容量比)) と T R A N S - G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時 6 0 0 0 枚の条件にて 1 0 0 0 枚印刷を行った。いずれの平版印刷版も印刷 1 0 0 0 枚目では地汚れのない印刷物が得られた。

【 0 3 1 3 】

上記のように作製した平版印刷版原版について、下記の要領で、機上現像性、インキ着肉性、細線再現性、塗れ性および耐傷性を評価した。評価結果は表 5 に示す。

【 0 3 1 4 】

(1) 機上現像性

画像記録層未露光部が印刷機上で印刷インキおよび / または湿し水により除去され、印刷用紙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枚数を機上現像性として計測した。

【 0 3 1 5 】

(2) インキ着肉性

印刷開始後、徐々にインキが画像記録層に付着し、結果として紙上でのインキ濃度が高まる。インキ濃度が標準的印刷物濃度に達したときの印刷枚数をインキ着肉性として計測

10

20

30

40

50

した。

【0316】

(3) 細線再現性

1000枚印刷して非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認し細線チャート(10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、60、80、100および200 μ mの細線を露光したチャート)を25倍のルーペで観察し、途切れることなくインキで再現された細線幅により、細線再現性を評価した。

一般に、ネガ型平版印刷版原版の場合、露光量が少ないと画像記録層の硬化度が低くなり、露光量が多いと硬化度が高くなる。画像記録層の硬化度が低すぎる場合には、平版印刷版の小点や細線の再現性が不良となる。一方、画像記録層の硬化度が高い場合には、小点や細線の再現性が良好となる。従って、同一露光量条件での細線再現性の評価は、ネガ型平版印刷版原版の感度の指標ともなる。すなわち、細線再現性における細線幅が細いほど、平版印刷版原版の感度が高いといえる。

10

【0317】

(4) 塗れ性

保護層中に無機化合物を含有する場合、無機化合物の凝集等によって塗布面状が劣化する場合がある。保護層を塗布乾燥後の面状を目視で評価し、良好な場合を、不良の場合を×と評価した。

【0318】

(5) 耐傷性

保護層強度の評価は、半径4.0mmのサファイア針を持つ引掻き試験機にて荷重を変えて引掻きを行い、その後上記のレーザー露光を行い、更に印刷して正常な画像が形成されうる最大荷重を測定することで求めた。過剰な力で引掻いた場合は保護層に傷が生じ、酸素遮断性が不十分となり画像形成性が劣る。この最大荷重が大きいほど保護層の膜強度が高く耐傷性に優れると言える。下表の評価は200gの荷重をかけた際に正常な画像形成が得られた場合に、不良な場合を×として評価した。

20

【0319】

【表 5】

表5 実施例および比較例の評価結果

実施例	平版印刷版 原版	着肉性	塗れ性	機上現像性	細線再現性	耐傷性
実施例18	18	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例19	19	30枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例20	20	50枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例21	21	50枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例22	22	100枚	○	15枚	10 μ m	○
実施例23	23	50枚	○	15枚	10 μ m	○
実施例24	24	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例25	25	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例26	26	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例27	27	20枚	○	15枚	10 μ m	○
実施例28	28	70枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例29	29	70枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例30	30	70枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例31	31	50枚	○	15枚	10 μ m	○
実施例32	32	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例33	33	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例34	34	100枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例35	35	50枚	○	20枚	10 μ m	○
実施例36	36	70枚	○	20枚	10 μ m	○
比較例2	37	300枚	×	30枚	10 μ m	×
比較例3	38	300枚	○	50枚	20 μ m	○

【0320】

上記の結果から、カルボン酸および/またはスルホン酸で変性したポリビニルアルコールを用いることによって、着肉性が大幅に改良され、耐傷性、機上現像性および細線再現性も良好であり、また無機化合物と併用した場合の塗れ性が向上していることが判る。

【0321】

〔実施例37〕

マイクロカプセル(3)の代わりに、平版印刷版原版(17-2)に記載のミクロゲル(1)を用いた他は、実施例18と同様にして平版印刷版原版(39)を作製し、実施例18と同様に評価を行った。

着肉性は100枚、塗れ性は、機上現像性は20枚、細線再現性は10 μ m、耐傷性はであった。

【図面の簡単な説明】

【0322】

【図1】自動現像処理機の構造

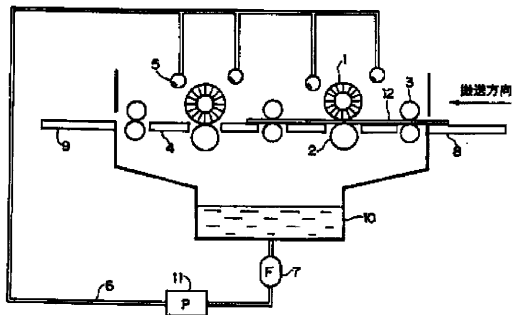
【符号の説明】

【0323】

- 1：回転ブラシロール
- 2：受けロール
- 3：搬送ロール
- 4：搬送ガイド板
- 5：スプレーパイプ
- 6：管路
- 7：フィルター
- 8：給版台
- 9：排版台
- 10：現像液タンク

- 1 1 : 循環ポンプ
1 2 : 版

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/038 (2006.01) G 0 3 F 7/038 5 0 1

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開2003-107718(JP,A)
特開2003-107728(JP,A)
特開2003-098681(JP,A)
特開平11-038633(JP,A)
特開2003-315986(JP,A)
特開2002-202616(JP,A)
特開2005-186300(JP,A)
特開2006-039339(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2