

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4759343号
(P4759343)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
G 0 3 F 7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11 5 0 1
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 1
C 0 7 F 9/54 (2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 5
請求項の数 11 (全 56 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-238820 (P2005-238820)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年8月19日(2005.8.19)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2007-50660 (P2007-50660A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成19年3月1日(2007.3.1)	(72) 発明者	大橋 秀和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成20年2月7日(2008.2.7)	(72) 発明者	遠藤 章浩 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	小林 紀史
			最終頁に続く

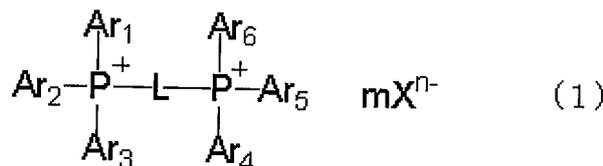
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物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であって、下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化1】



10

式中、Ar₁ ~ Ar₆ は各々独立してアリアル基または複素環基を表し、L は2価の連結基を表し、X はn価のカウンターアニオンを表し、n は1 ~ 3の整数を表し、m はn x m = 2を満たす数を表す。

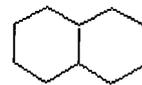
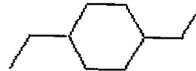
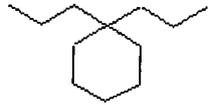
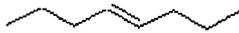
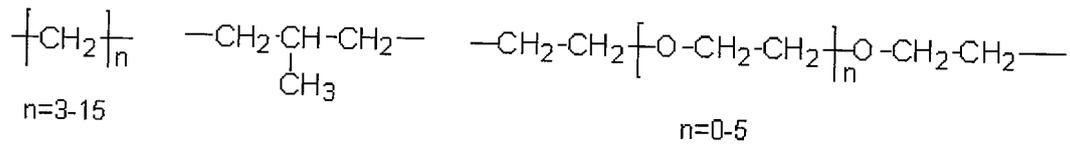
【請求項2】

一般式(1)におけるLが下記に示す2価の連結基から選ばれることを特徴とする請求

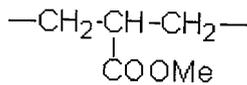
20

項 1 に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



10

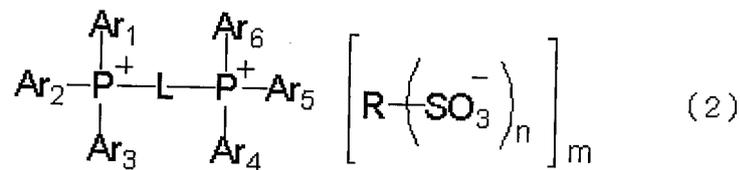


【請求項 3】

支持体上に、ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物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であって、下記一般式(2)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

20

【化 3】



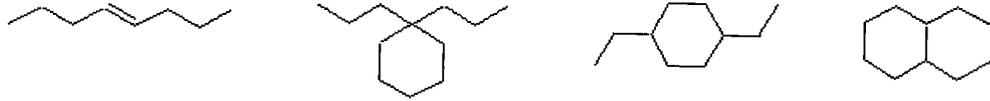
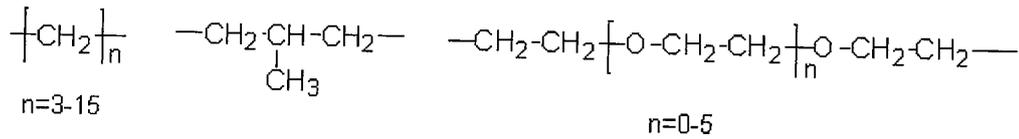
30

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立して炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表し、L は 2 価の連結基を表し、R はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノを表し、n は 1 ~ 3 の整数を表し、m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

【請求項 4】

一般式(2)における L が下記に示す 2 価の連結基から選ばれることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版原版。

【化4】



10



【請求項5】

一般式(2)で表されるホスホニウム塩において、 $m = 1$ 及び $n = 2$ であることを特徴とする請求項3又は4に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

該画像記録層が、更に赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項7】

該保護層が無機質層状化合物を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項8】

該平版印刷版原版が、画像形成後、印刷機上で現像することが可能であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項9】

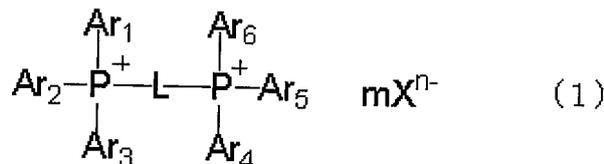
請求項8に記載の平版印刷版原稿を、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷することを特徴とする平版印刷方法。

30

【請求項10】

露光後、印刷機上で油性インキと湿し水とを供給して画像記録層の未露光部分を除去して印刷する平版印刷方法において、該湿し水が一般式(1)または(2)で表されるホスホニウム塩を含有する湿し水であることを特徴とする平版印刷方法。

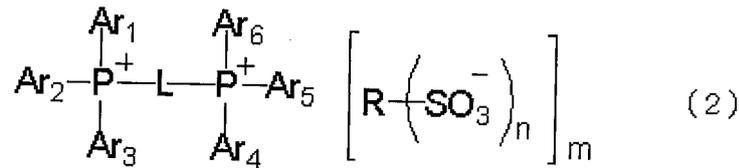
【化5】



40

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立してアリール基または複素環基を表し、 L は2価の連結基を表し、 X は n 価のカウンターアニオンを表し、 n は1～3の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

【化6】



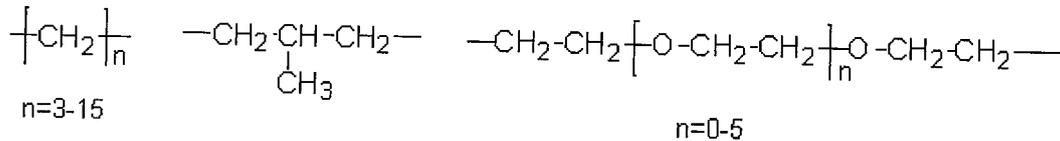
式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立して炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表し、 L は 2 価の連結基を表し、 R はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノを表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

10

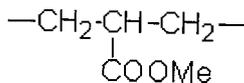
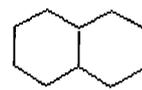
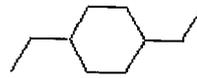
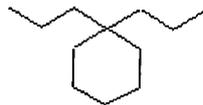
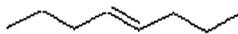
【請求項 11】

一般式 (1) 又は (2) における L が下記に示す 2 価の連結基から選ばれることを特徴とする請求項 10 に記載の平版印刷方法。

【化7】



20



30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版および平版印刷方法に関し、特に印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる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。

40

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

50

を行って、平版印刷版を得ている。

【 0 0 0 3 】

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

【 0 0 0 4 】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で画像記録層の不要部分を除去し、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。

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

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用する画像記録方式の画像記録層を用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため、例えば、印刷機に装着するまでの間に、露光後の平版印刷版原版を完全に遮光状態または恒温条件で保存するといった、手間のかかる方法を探る必要があった。

【 0 0 0 6 】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、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放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。

【 0 0 0 7 】

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化への適合化との両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【 0 0 0 8 】

最近、波長 760 ~ 1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザーなどの高出力レーザーが安価に入手できるようになってきたことから、デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による平版印刷版の製造方法として、これらの高出力レーザーを画像記録手段として用いる方法が有望視されるようになってきている。

従来の製版方法では、感光性の平版印刷版原版に対して、低照度から中照度で像様露光を行い、画像記録層における光化学反応による像様の物性変化によって画像記録を行う。これに対して、上述した高出力レーザーを用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換させ、その熱により、画像記録層において化学変化、相変化、形態または構造の変化などの熱変化を起こさ

10

20

30

40

50

せ、その変化を画像記録に利用する。従って、画像情報はレーザー光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は光エネルギーに加えて熱エネルギーによる反応も加味された状態で行われる。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼ばれ、光エネルギーを熱エネルギーに変えることは光熱変換と呼ばれる。

【0009】

ヒートモード記録を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では画像記録層が感光しないこと、および、高照度露光によって記録された画像の定着が必須ではないことにある。つまり、ヒートモード記録に用いられる平版印刷版原版は、露光前には室内光により感光してしまうおそれがなく、露光後には画像の定着が必須ではない。従って、例えば、高出力レーザーを用いた露光により不溶化または可溶化する画像記録層を用いた機上現像可能な平版印刷版原版があれば、露光後、たとえ室内の環境光に暴露されても、画像が影響を受けないような印刷システムが可能となる。すなわち、ヒートモード記録を利用すれば、機上現像に好適に用いられる平版印刷版原版を得ることも可能になると期待される。しかしながら、画像記録層として実用上有用な従来の感光性記録材料の多くは、感光波長が760nm以下の可視光域にあるため、赤外線レーザーでは画像記録をすることができない。このため、赤外線レーザーで画像記録をすることができる材料が望まれている。

10

【0010】

これに対して、例えば、特許文献1には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献1には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および/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。

20

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(支持体との密着性)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。

【0011】

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

30

更に、特許文献4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(画像記録層)を設けた平版印刷版原版が記載されている。

このように重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有する。

【0012】

しかしながら、ラジカル重合型感光層は、画像形成時に酸素の影響を受けやすい特徴を有しており、ポリビニルアルコール等の酸素遮断能の大きい親水性樹脂を含む保護層を設ける必要があった。そのような保護層は、機上現像時に除去されるまでに時間がかかり多数の損紙を発生させたり、取りきれずに画像部に微量に残存した場合、湿し水中の親水性成分を引き寄せインキ受容性を低下させたりするため、印刷途中で画像部の着肉不良を起こして耐刷低下となったりするなどの欠点があった。これらの欠点を克服するためには、保護層および画像記録層への親水性化合物添加により機上現像時の湿し水の浸透性を高めることが効果的であるが、同時に画像部の画像強度が低下したりインキ受容性が低下したりして満足な印刷物が得られないという問題があった。

40

【特許文献1】特許第2938397号公報

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0013】

したがって、本発明は、印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる平版印刷版原版を提供することを目的とする。また本発明は、レーザーにより画像記録が可能であり、画像記録後、現像処理工程を経ることなく、機上現像により製版可能な平版印刷版原版であって、良好な機上現像性を維持しつつ、印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる平版印刷版原版を提供することを目的とする。更に本発明は、レーザーによる画像記録および機上現像を含む平版印刷方法であって、良好な機上現像性を維持しつつ、印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる平版印刷方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

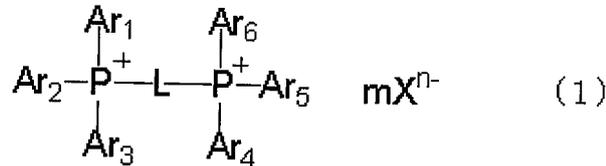
本発明者は、上記の問題点について詳細に検討を行ったところ、特定のホスホニウム化合物が機上現像性と画像部のインキ受容性のバランスに優れることを見出し、本発明に至った。

【0015】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

< 1 > 支持体上に、ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物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であって、下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

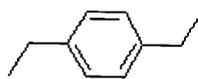
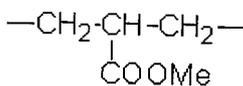
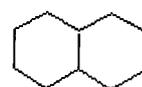
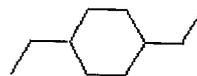
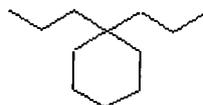
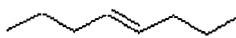
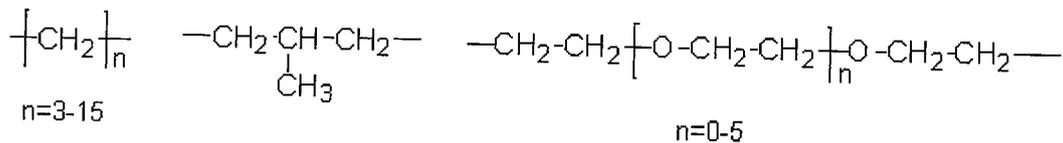
【化1】



式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立してアリール基または複素環基を表し、Lは2価の連結基を表し、Xはn価のカウンターアニオンを表し、nは1~3の整数を表し、mは $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

< 2 > 一般式(1)におけるLが下記に示す2価の連結基から選ばれることを特徴とする上記< 1 >に記載の平版印刷版原版。

【化2】



10

20

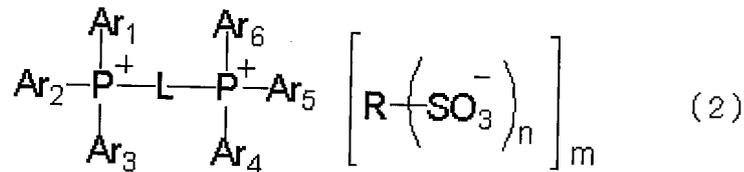
30

40

50

< 3 > 支持体上に、ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物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であって、下記一般式(2)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化3】

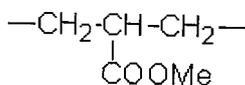
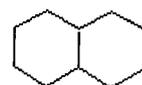
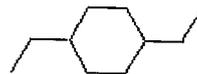
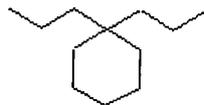
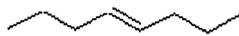
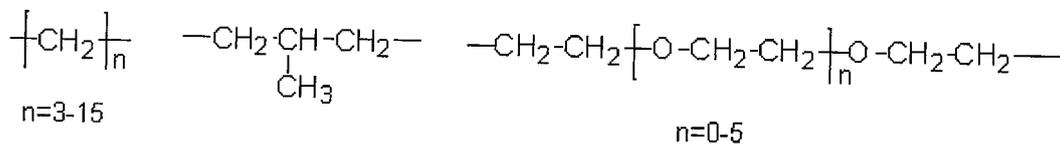


10

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立して炭素数6~15のアリール基を表し、Lは2価の連結基を表し、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノを表し、nは1~3の整数を表し、mは $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

< 4 > 一般式(2)におけるLが下記に示す2価の連結基から選ばれることを特徴とする上記< 3 >に記載の平版印刷版原版。

【化4】



30

< 5 > 一般式(2)で表されるホスホニウム塩において、 $m = 1$ 及び $n = 2$ であることを特徴とする上記< 3 > 又は< 4 >に記載の平版印刷版原版。

< 6 > 該画像記録層が、更に赤外線吸収剤を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 5 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

40

< 7 > 該保護層が無機質層状化合物を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 6 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

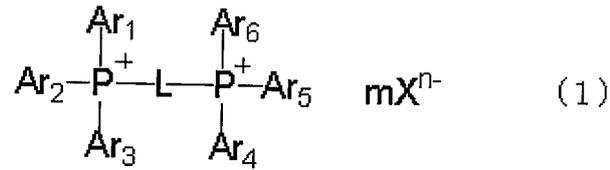
< 8 > 該平版印刷版原版が、画像形成後、印刷機上で現像することが可能であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

< 9 > 上記< 8 >に記載の平版印刷版原版を、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷することを特徴とする平版印刷方法。

< 10 > 露光後、印刷機上で油性インキと湿し水とを供給して画像記録層の未露光部分を除去して印刷する平版印刷方法において、該湿し水が一般式(1)または(2)で表されるホスホニウム塩を含有する湿し水であることを特徴とする平版印刷方法。

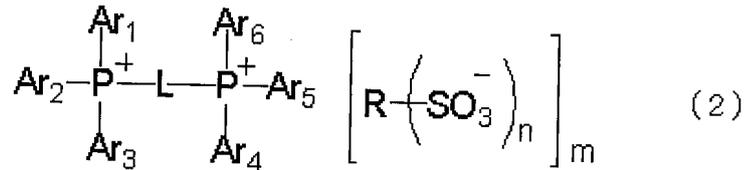
50

【化5】



式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立してアリール基または複素環基を表し、 L は2価の連結基を表し、 X は n 価のカウンターアニオンを表し、 n は1～3の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

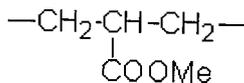
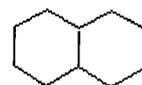
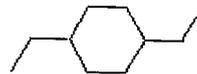
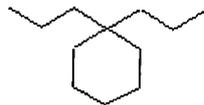
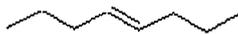
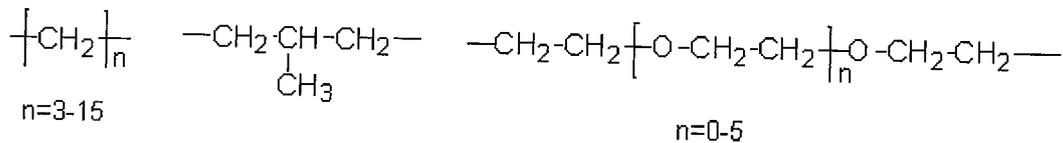
【化6】



式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立して炭素数6～15のアリール基を表し、 L は2価の連結基を表し、 R はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノを表し、 n は1～3の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

< 11 > 一般式(1)又は(2)における L が下記に示す2価の連結基から選ばれることを特徴とする上記< 10 >に記載の平版印刷方法。

【化7】



本発明は、上記< 1 >～< 11 >に係る発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

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であって、下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0016】

10

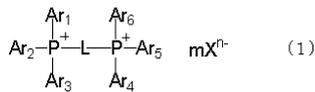
20

30

40

50

【化 1】



【0017】

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立してアリール基または複素環基を表し、 L は 2 価の連結基を表し、 X は n 価のカウンターアニオンを表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

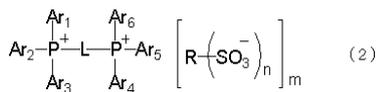
【0018】

2. 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であって、下記一般式(2)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

10

【0019】

【化 2】



【0020】

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立して炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表し、 L は 2 価の連結基を表し、 R はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表し、 m は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。

20

【0021】

3. 該画像記録層が、更に赤外線吸収剤を含有することを特徴とする前記 1 または 2 記載の平版印刷版原版。

4. 該画像記録層が、更にラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

5. 該保護層が無機質層状化合物を含有することを特徴とする前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

6. 該平版印刷版原版が、画像形成後、印刷機上で現像することが可能であることを特徴とする前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

30

7. 前記 6 に記載の平版印刷版原版を、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷することを特徴とする平版印刷方法。

8. 露光後、印刷機上で油性インキと湿し水とを供給して画像記録層の未露光部分を除去して印刷する平版印刷方法であって、該湿し水が上記一般式(1)または(2)で表されるホスホニウム塩を含有する湿し水であることを特徴とする平版印刷方法。

9. 上記一般式(2)で表されるホスホニウム塩。

【0022】

本発明は、一般式(1)で表されるホスホニウム塩を平版印刷版原版または湿し水に含有させることによって、機上現像性とインキ受容性を両立させることができた。

40

一般的にホスホニウム化合物は感光性酸発生剤として、例えば、特開昭 50 - 158698 号公報などに古くから知られている。また、ホスホニウム化合物を湿し水中に添加して PS 版において画像部の保護剤として機能させることは特開平 5 - 112085 号公報などにより知られている。しかし、これらは、本発明のごとき機上現像型の版材システムにおいて、機上現像時の湿し水の浸透を保持しつつ、露光部の親水性樹脂を主成分とする保護層の除去および再吸着の抑制を図るといった課題の解決に対して何ら開示も示唆もしていない。

【発明の効果】

【0023】

50

本発明によれば、印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる平版印刷版原版を提供できる。また本発明によれば、レーザーにより画像記録が可能であり、画像記録後、現像処理工程を経ることなく、機上現像により製版可能な平版印刷版原版であって、良好な機上現像性を維持しつつ、印刷中のインキ受容性が安定で耐刷性に優れる平版印刷版原版を提供できる。更に本発明によれば、レーザーによる画像記録および機上現像を含む平版印刷方法であって、良好な機上現像性を維持しつつ、耐刷性に優れ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】

【0024】

本発明の平版印刷版原版は、特定のホスホニウム塩を画像記録層または保護層に含有することを特徴とする。また、本発明の平版印刷方法は、特定のホスホニウム塩を湿し水に含有させて用いることを特徴とする。

10

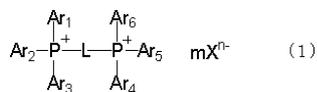
【0025】

〔ホスホニウム塩〕

以下に本発明の平版印刷版原版に用いられる一般式(1)で表されるホスホニウム塩について記載する。

【0026】

【化3】



20

【0027】

式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は各々独立してアリアル基または複素環基を表し、Lは2価の連結基を表し、Xはn価のカウンターアニオンを表し、nは1~3の整数を表し、mは $n \times m = 2$ を満たす数を表す。ここでアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基などが好適なものとして挙げられる。複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、ピリミジニル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。

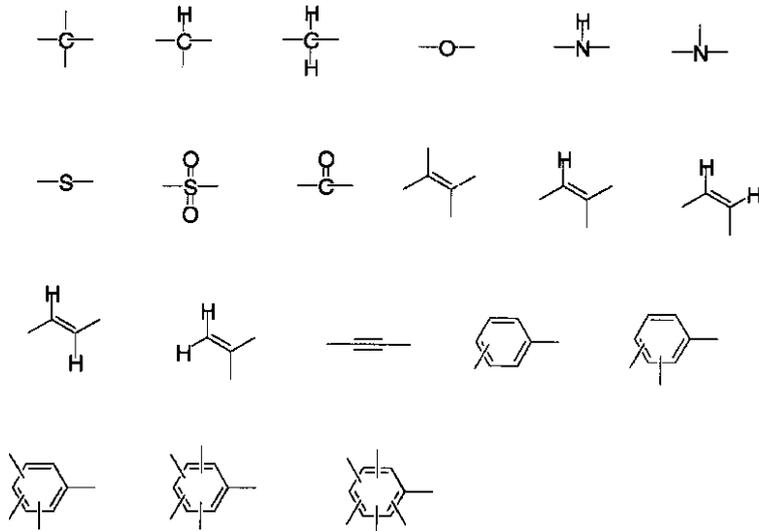
【0028】

30

Lで表される2価の連結基とは、具体的には非金属原子からなる連結基を表し、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0029】

【化4】



10

【0030】

上記Lで表される2価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～16までのアリール基、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1～6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1～6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2～7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を挙げることができる。

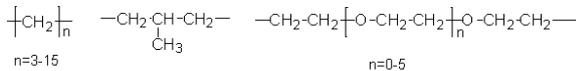
20

【0031】

連結基Lとして好ましいものは、以下に示すものが挙げられる。これらの中で特に好ましいのは、炭素数6～12の連結基である。

【0032】

【化5】



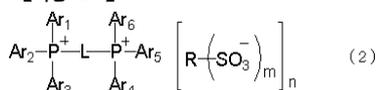
【0033】

カウンターアニオンXとして好ましいものは、ハロゲンアニオン、硝酸アニオン、硫酸アニオン、リン酸アニオン、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、 PF_6 、 BF_4 、過塩素酸アニオン、テトラアリールボレートアニオン等が挙げられる。特に好ましいのは、下記一般式(2)で表されるスルホン酸アニオンをカウンターアニオンとするホスホニウム塩である。一般式(2)のホスホニウム塩を機上現像型平版印刷版原版に用いると機上現像性が向上する効果が得られる。

40

【0034】

【化6】



【0035】

50

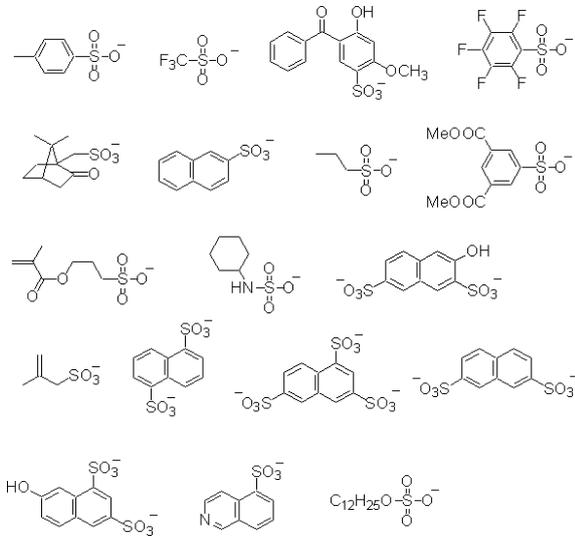
式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノを表す。Ar₁～Ar₆、L、m、nは、一般式(1)の場合と同義である。

【0036】

上記一般式(2)で表されるカウンターアニオンの具体例を以下に示す。

【0037】

【化7】



10

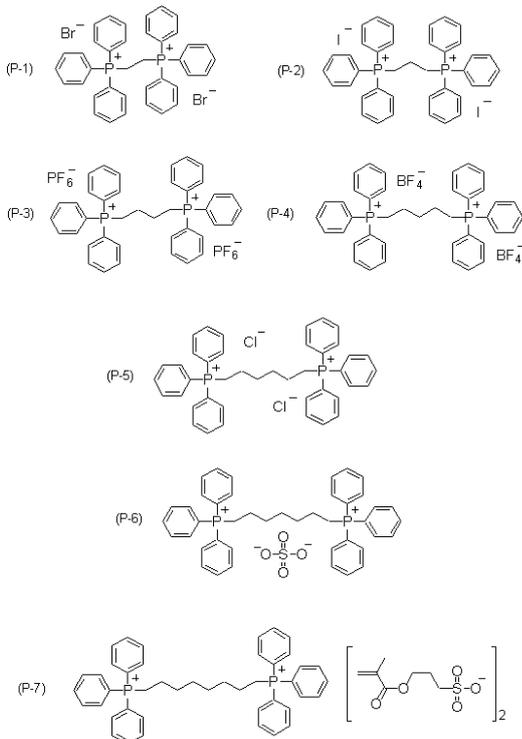
20

【0038】

本発明に用いられる上記一般式(1)または(2)で表されるホスホニウム塩の具体例を以下に示す。

【0039】

【化8】

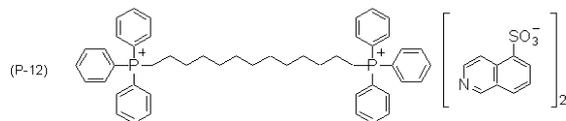
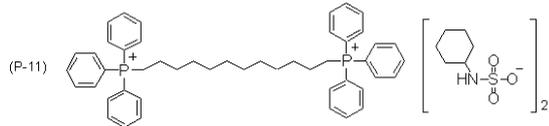
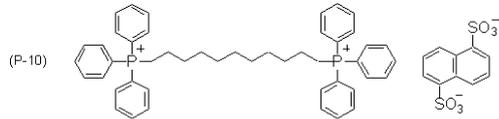
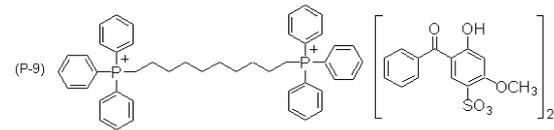
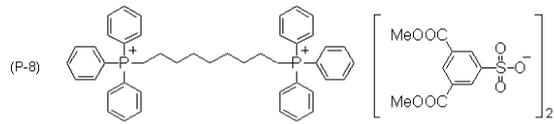


30

40

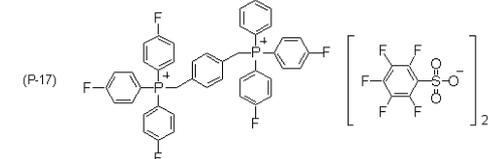
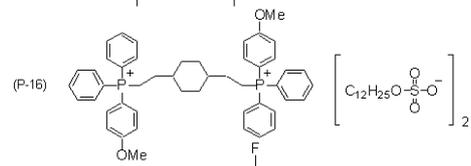
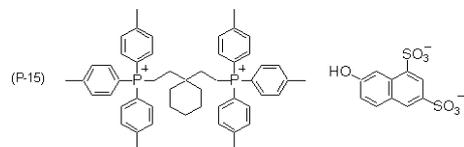
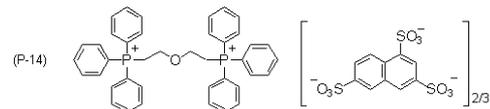
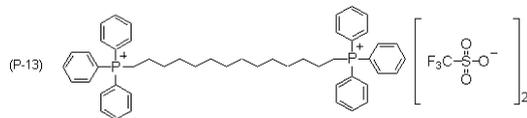
【0040】

【化9】



【0041】

【化10】



【0042】

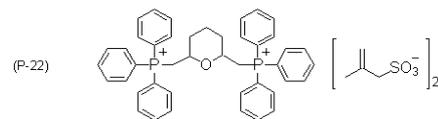
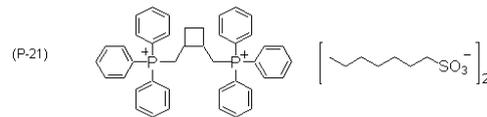
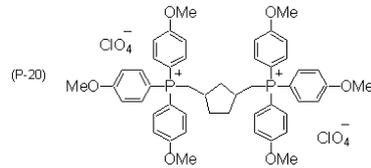
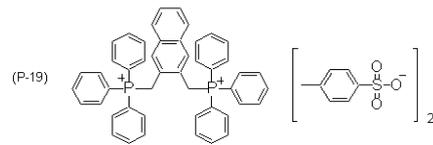
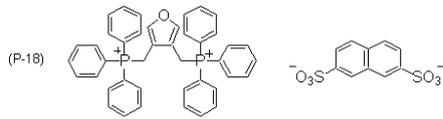
10

20

30

40

【化 1 1】



10

20

【 0 0 4 3 】

本発明に用いられるホスホニウム塩の合成例を以下に示す。

【 0 0 4 4 】

< ノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジブロミドの合成 >

1, 9 - ジブロモノナン: 28.61 g とトリフェニルホスフィン: 52.46 g を 500 mL の三口フラスコに秤取り、100 mL の N - メチルピロリドンに溶かした。80 °C にて 5 時間攪拌を行い、得られた反応混合物を室温まで冷却した後、よく攪拌した酢酸エチル: 500 mL に反応混合物を注いだ。析出した固体を吸引濾過により集め、酢酸エチル: 50 mL で 2 回洗浄した。得られた固体をシャーレに取り、減圧下、室温にて質量が一定になるまで乾燥し、ノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジブロミド: 73 g (収率: 90%) が白色固体として得られた。

30

【 0 0 4 5 】

< ノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジ(5 - スルホイソフタル酸ジメチル)(P - 8)の合成 >

5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム: 29.62 g と水: 118.48 g を 500 mL 三口フラスコに秤取り、80 °C に加熱して完全に溶解させた。一方、ノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジブロミド: 16.22 g と水: 16.22 g を 100 mL のナスフラスコに秤取り、80 °C に加熱して完全に溶解させた。こうして得られたノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジブロミド水溶液を、80 °C にて攪拌している 5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム水溶液に加え、そのまま 1 時間攪拌を続けた。1 時間後、加熱を止めて放冷し、70 °C になったところでアセトン: 34 mL を加えた。そのまま攪拌を続けながら放冷し、反応液が白く濁った(約 63 °C)ところで目的物の種結晶を添加した。室温まで放冷後、氷浴にて冷却し、内部温度約 0 °C にて 2 時間攪拌を続けた。2 時間後、析出した固体を吸引濾過にて集め、蒸留水: 400 mL にて洗浄した。得られた固体を 1 L のビーカーに取り、蒸留水: 400 mL を加えて室温にて 1 時間攪拌を続けた。吸引濾過により固体を集め、蒸留水: 100 mL で 2 回洗浄した。得られた固体をシャーレに取り、減圧下、50 °C にて質量が一定になるまで乾燥し、ノナメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジ(5 - スルホイソフタル酸ジメチル)(P - 8): 19.6 g (収率: 82%) が白色固体として得られた。

40

50

【 0 0 4 6 】

〔 画像記録層 〕

本発明の画像記録層は、赤外線吸収剤を含有し、赤外線の照射により記録可能であることが好ましい。また、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性化合物とを含有する画像記録層であることが好ましい。更に本発明の画像記録層は、露光後なんらの現像処理工程を経ることなく、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給して未露光部分を除去可能であることが好ましい。

このような組成の平版印刷版原版においては、赤外線の照射により画像記録層の露光部が硬化して疎水性（親油性）領域を形成し、かつ、印刷開始時に未露光部が湿し水、インキなどの油性成分または湿し水と油性成分との乳化物によって支持体上から速やかに除去される。

10

【 0 0 4 7 】

＜ 赤外線吸収剤 ＞

本発明の平版印刷版原版を、760～1200nmの赤外線を発するレーザーを光源により画像形成する場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、後述するラジカル重合開始剤（ラジカル発生剤）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。

【 0 0 4 8 】

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）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアンイン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアンイン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

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ンイン染料、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ンイン染料などを挙げる事ができる。

30

【 0 0 5 0 】

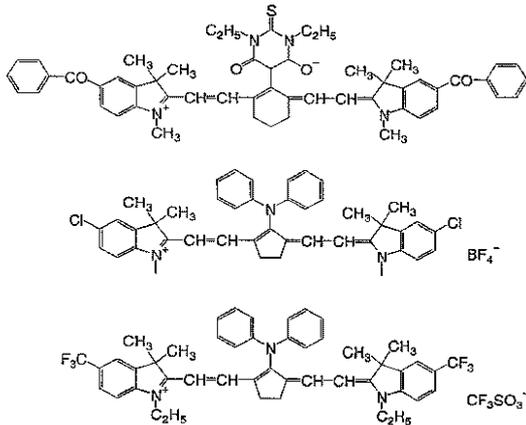
また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4,327,169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアンイン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピ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

40

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

【 0 0 5 1 】

【化 1 2】



10

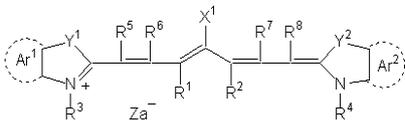
【0052】

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

【0053】

【化 1 3】

一般式(i)



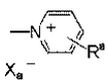
【0054】

一般式(i)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

30

【0055】

【化 1 4】



【0056】

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。

40

【0057】

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

50

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。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(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。

10

【0058】

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ができる。

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

【0059】

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。

20

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、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)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。

30

【0060】

顔料の粒径は0.01μm~10μmの範囲にあることが好ましく、0.05μm~1μmの範囲にあることが更に好ましく、特に0.1μm~1μm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。

40

【0061】

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

【0062】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作製した際に、画像記録層の波長760nm~1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.3~1.

50

2の範囲にあるように添加する。好ましくは、0.4～1.1の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

【0063】

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

10

【0064】

<ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられるラジカル重合開始剤（以下では単に重合開始剤ともいう。）は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。本発明に使用できる重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などが挙げられる。なかでも、本発明において好適に用いられる重合開始剤は、熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物である。

以下、本発明で用いる重合開始剤についてより具体的に説明するが、かかる重合開始剤は、単独または2種以上を併用して用いることができる。

20

【0065】

上記のような重合開始剤としては、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、ヘキサアリアルピ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。

【0066】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林など、「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)などに記載の化合物が挙げられる。なかでも、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。

30

【0067】

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、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-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[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

40

50

, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

【0068】

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 - プロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 - ヒドトキシ - 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 - メチルー(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) ケトンなど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など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などの安息香酸エステル誘導体などを挙げることができる。

【0069】

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などを使用することができる。

【0070】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチル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 - ジメチルヘキサン - 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)ヘキサン、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、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ニフタレート)、カルボニルジ(t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)などが挙げられる。

【0071】

10

20

30

40

50

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

10

【0072】

上記ヘキサリールピ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号の明細書など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'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、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)ピイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾールなどが挙げられる。

20

【0073】

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"などに記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報などの有機ホウ素遷移金属配位錯体などが挙げられる。

30

40

【0074】

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号公報など記載される化合物が挙げられる。

【0075】

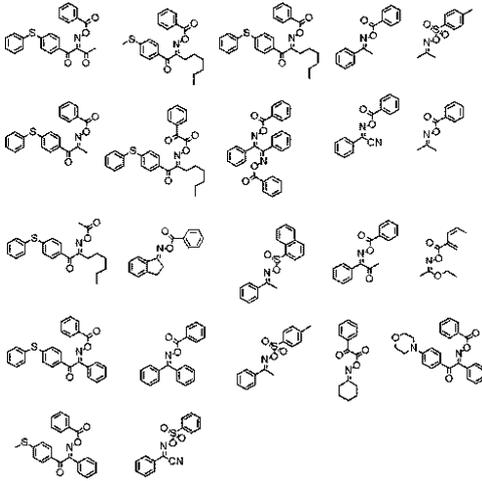
上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公

50

報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0076】

【化15】



10

【0077】

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号公報など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などのオニウム塩などが挙げられる。

20

30

【0078】

特に反応性、安定性の面から好適なものとして、上記オキシムエステル化合物またはオニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩もしくはスルホニウム塩）が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

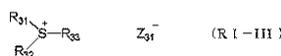
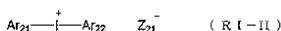
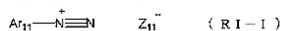
40

【0079】

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(RI-I)~(RI-III)で表されるオニウム塩である。

【0080】

【化16】



50

【0081】

式(RI-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、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリ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。なか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。

10

【0082】

式(RI-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、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリ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。なかでも、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。

20

【0083】

式(RI-III)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。なかでも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリアル基である。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、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリアル基が挙げられる。 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、カルボン酸イオンが挙げられる。なかでも安定性、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。

30

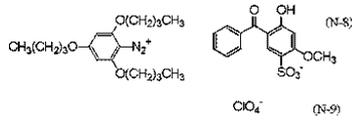
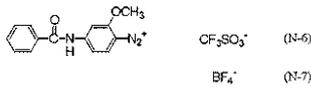
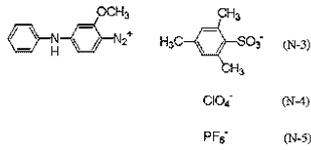
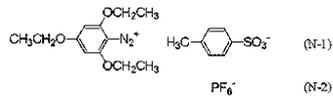
40

【0084】

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。

【0085】

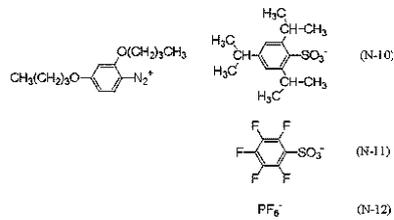
【化 17】



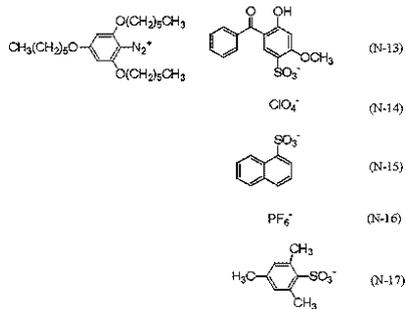
10

【0086】

【化 18】



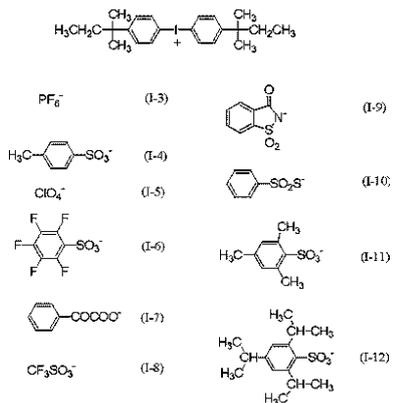
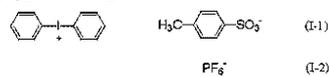
20



30

【0087】

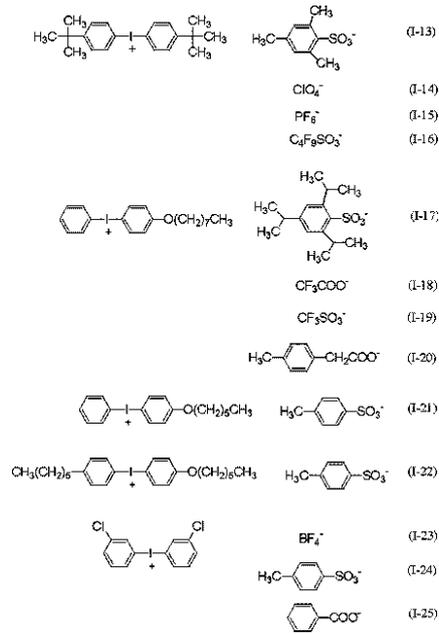
【化 19】



40

【0088】

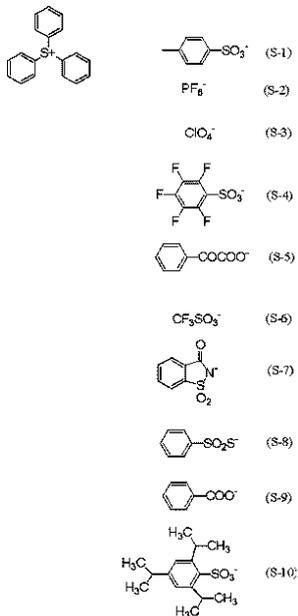
【化 2 0】



10

【 0 0 8 9 】

【化 2 1】

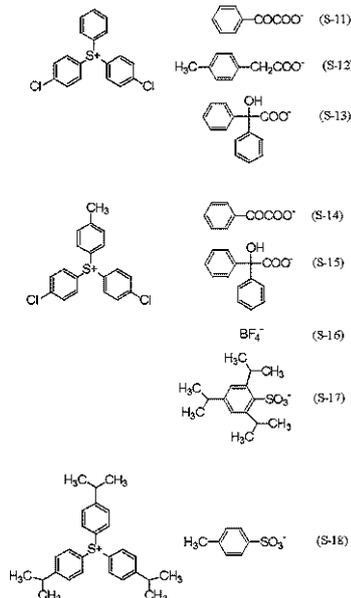


20

30

【 0 0 9 0 】

【化 2 2】



10

【0091】

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%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

20

【0092】

<ラジカル重合性化合物>

本発明に用いることができるラジカル重合性化合物（以下では単に重合性化合物ともいう。）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。

30

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どの化学的形態をもつ。このような重合性化合物の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基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。

40

【0093】

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

50

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。

10

【0094】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタンなどがある。

20

【0095】

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。

30

【0096】

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。

40

【0097】

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ことができる。

【0098】

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

50

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。

【0099】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0100】

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。

10

【0101】

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。

20

【0102】

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。

30

また、画像記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤など)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。

【0103】

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5~48質量%、更に好ましくは10~45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。

40

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。

【0104】

<バインダーポリマー>

本発明の画像記録層には層の膜強度を向上させるためバインダーポリマーを用いることができる。このような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

50

、皮膜性を有するポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。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などの架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

【0105】

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-イソプレンなどが挙げられる。

10

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COORまたは-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0106】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_n CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR^1 = CR^2 R^3$ および $-(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1~10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

20

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2 CH_2 O-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 CH = CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH = CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 -NHCOO-CH_2 CH = CH_2$ および $-CH_2 CH_2 O-X$ (式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 -Y$ (式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2 CH_2 -OCO-CH = CH_2$ が挙げられる。

30

【0107】

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

【0108】

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、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

40

【0109】

また、画像記録層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび/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、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバイン

50

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。

【0110】

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

【0111】

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などが挙げられる。

【0112】

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、1.1~10であるのが好ましい。

【0113】

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

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

【0114】

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、5~80質量%であるのが好ましく、10~70質量%であるのがより好ましい。この範囲で、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0.5/1~4/1となる量で用いるのが好ましい。

【0115】

<マイクロカプセル>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分および後述のその他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

10

20

30

40

50

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

【0116】

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

【0117】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記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。

【0118】

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

【0119】

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、更に必要に応じて種々の化合物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。

【0120】

<界面活性剤>

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

【0121】

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

10

20

30

40

50

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。

10

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

20

【0122】

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

30

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

【0123】

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。

【0124】

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ノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

40

50

【 0 1 2 5 】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～5質量%であるのがより好ましい。

【 0 1 2 6 】

< 着色剤 >

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

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、補助的に添加される場合があり、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

【 0 1 2 7 】

< 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、キサントレン系、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。

【 0 1 2 8 】

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、ニールブルー2B、ニールブルー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、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、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、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。

【 0 1 2 9 】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーン

ラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2 - (N - フェニル - N - メチルアミノ) - 6 - (N - p - トリル - N - エチル)アミノ - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - エチル - p - トルイジノ)フルオラン、3, 6 - ジメトキシフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 5 - メチル - 7 - (N, N - ジベンジルアミノ) - フルオラン、3 - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - (4 - クロロアニリノ)フルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7, 8 - ベンゾフロオラン、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

20

【0130】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~10質量%の割合である。

【0131】

<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重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の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、ヒドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4 - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

30

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0.01~約5質量%であるのが好ましい。

【0132】

<高級脂肪酸類>

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またはその誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1~約10質量%であるのが好ましい。

40

【0133】

<可塑剤>

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

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘシルフタレート、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など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な

50

ど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など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など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、ラウリン酸ブチルなどが好適に挙げられる。

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

【0134】

<無機微粒子>

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

10

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

無機微粒子は、平均粒径が5nm~10μmであるのが好ましく、0.5μm~3μmであるのがより好ましい。上記範囲であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れた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。

20

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

【0135】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなど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など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など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などの有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸など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、アミノ酸類などの有機カルボン酸類およびその塩などが挙げられる。

30

【0136】

<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、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ブチルラクトン、トルエン、水などを挙げるができるが、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。

40

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。

50

【 0 1 3 7 】

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 $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

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、ロール塗布などを挙げられる。

【 0 1 3 8 】

〔 保護層 〕

本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

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

【 0 1 3 9 】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。なかでも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

【 0 1 4 0 】

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

【 0 1 4 1 】

保護層の成分（PVA の選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVA の加水分解率が高いほど（すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時の不要な重合反応、画像露光時の不要なカブリ、画線の太り等を防止するためには、酸素遮断性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、 $25 < A < 20$ ($\text{mL/m}^2 \cdot \text{day}$) であることが好ましい。

【 0 1 4 2 】

本発明の保護層には、たとえば特開平 11 - 38633 号公報等に記載の無機質層状化

合物を含有させることが好ましい。無機質の層状化合物と上記バインダーと組み合わせによって良好な酸素遮断性を得ることができる。

本発明において用いられる無機質層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、一般式 $A(B, C)_{2.5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ [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、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。
【0143】

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。

【0144】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物のなかでも、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。

【0145】

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。

【0146】

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 $0.3 \sim 20 \mu m$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu m$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu m$ である。また、該粒子の平均の厚さは、 $0.1 \mu m$ 以下、好ましくは、 $0.05 \mu m$ 以下、特に好ましくは、 $0.01 \mu m$ 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 $1 \sim 50 nm$ 、面サイズが $1 \sim 20 \mu m$ 程度である。

【0147】

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する。

【0148】

無機質の層状化合物の保護層に含有される量は、保護層の全固形分量に対し、5質量%～55質量%である。好ましくは10質量%～40質量%である。5質量%未満であると、耐接着性に対して効果がなく、55質量%を超えると塗膜形成が不十分で感度が低下する。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質層状化合物の合計量が上記の質量%であることが好ましい。

【0149】

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

保護層の膜厚は、 $0.05 \sim 4 \mu m$ が適当であり、特に $0.1 \sim 2.5 \mu m$ が好適であ

10

20

30

40

50

る。

【0150】

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

【0151】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20~60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいづれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

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

【0152】

〔支持体〕

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

【0153】

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、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ピスマス、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。

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗

10

20

30

40

50

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、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、アルミニウムの圧延段階において凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も用いてもかまわない。

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。

【0157】

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。

【0158】

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

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 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。

【0159】

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良いが、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号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、や封孔処理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处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。

たとえば封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

【0160】

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、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。以下にこれらの方法について説明する。

【0161】

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

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

【0162】

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

10

20

30

40

50

ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0163】

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

【0164】

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

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

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

【0165】

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

【0166】

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

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

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

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

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

【0167】

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

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

水蒸気の圧力は、(大気圧 - 50 mmAq) から (大気圧 + 300 mmAq) までの範囲 (1.008 × 10⁵ ~ 1.043 × 10⁵ Pa) であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのが

10

20

30

40

50

より好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0168】

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

熱水は、無機塩（例えば、リン酸塩）または有機塩を含有していてもよい。熱水の温度は、80以上であるのが好ましく、95以上であるのがより好ましく、また、100以下であるのが好ましい。

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

10

【0169】

本発明においては、上記封孔に先立って、特開2001-322365号公報に記載のごとき陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理を行うこともできる。また、封孔後、表面親水化処理を行うこともできる。

【0170】

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号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウムなど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号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが挙げられる。

20

【0171】

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。なかでも、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。

30

【0172】

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ット剤を分散したポリマー層等が使用できる。

40

【0173】

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

【0174】

〔バックコート層〕

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

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高

50

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。なかでも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0175】

〔下塗層〕

本発明の平版印刷版原版においては、特に機上現像型平版印刷版原版の場合、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗層を設けることができる。下塗層は、未露光部において、画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。

10

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

最も好ましい下塗層としては、吸着性基を有するモノマー／親水性基を有するモノマー／架橋性基を有するモノマーを共重合した高分子樹脂が挙げられる。

【0176】

20

高分子下塗りの必須成分は、親水性支持体表面への吸着性基である。親水性支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

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

30

【0177】

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

酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が7以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性水酸基、カルボキシル基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ および $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ を含む。リン酸基（ $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。

40

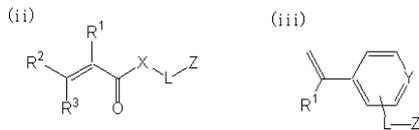
カチオン性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、スタンニウム基、ヨードニウム基を含む。アンモニウム基、ホスホニウム基およびスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基およびホスホニウム基が更に好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

【0178】

吸着性基を有するモノマーの特に好ましい例としては、下記式(ii)または(iii)で表される化合物が挙げられる。

【0179】

【化 2 3】



【 0 1 8 0】

式 (ii) において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。 R^2 および R^3 は、水素原子であることが特に好ましい。

10

式 (ii) において、 X は、酸素原子 ($-O-$) またはイミノ ($-NH-$) である。 X は、酸素原子であることが更に好ましい。式 (ii) において、 L は、2 価の連結基である。 L は、2 価の脂肪族基 (アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基)、2 価の芳香族基 (アリレン基、置換アリレン基) または 2 価の複素環基であるか、あるいはそれらと、酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 (S)、イミノ ($-NH-$)、置換イミノ ($-NR-$ 、 R は脂肪族基、芳香族基または複素環基) またはカルボニル ($-CO-$) との組み合わせであることが好ましい。

20

脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1 乃至 20 が好ましく、1 乃至 15 が更に好ましく、1 乃至 10 が最も好ましい。脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基および複素環基を含む。

芳香族基の炭素原子数は、6 乃至 20 が好ましく、6 乃至 15 が更に好ましく、6 乃至 10 が最も好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基および複素環基を含む。

複素環基は、複素環として 5 員環または 6 員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキシ基 ($=O$)、チオキシ基 ($=S$)、イミノ基 ($=NH$)、置換イミノ基 ($=N-R$ 、 R は脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂肪族基、芳香族基および複素環基を含む。

30

L は、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることが更に好ましい。言い換えると、 L は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ (n は 2 以上の整数) を含むことが好ましい。

式 (ii) において、 Z は、親水性支持体表面に吸着する官能基である。また、 Y は、炭素原子または窒素原子である。 $Y =$ 窒素原子で Y 上に L が連結し四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が吸着性を示すことから Z は必須ではない。

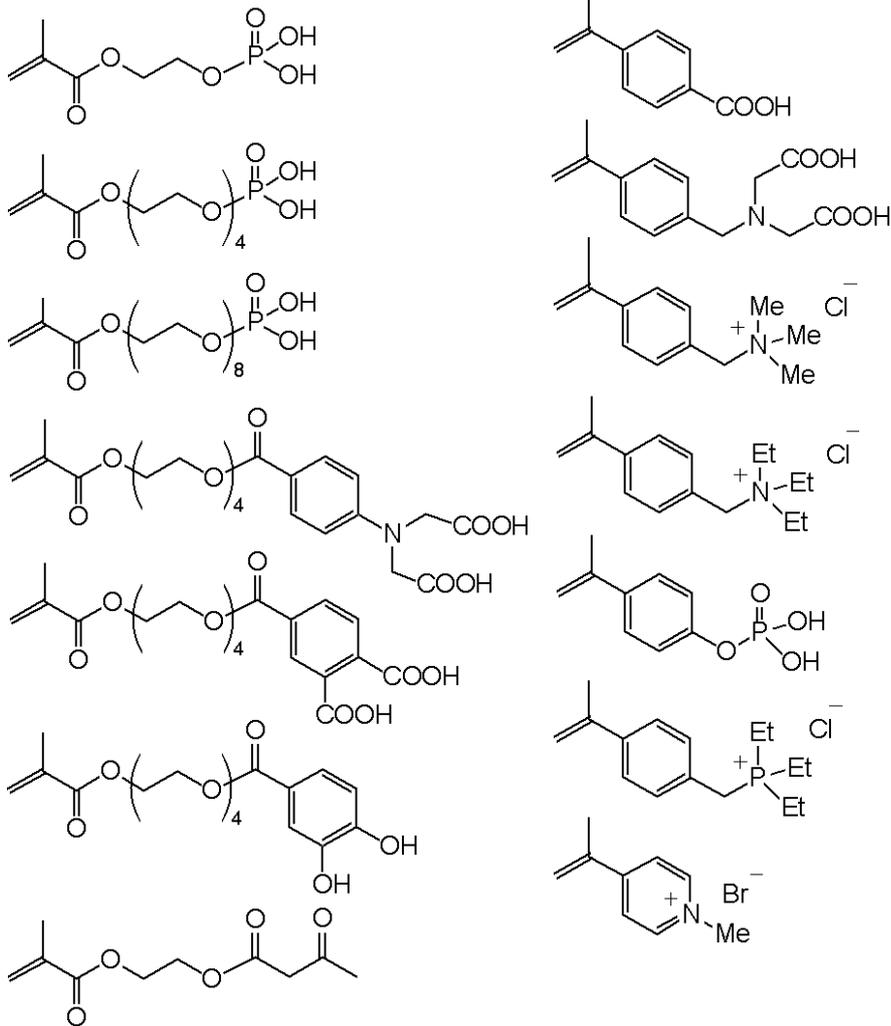
吸着性の官能基については、前述した通りである。

40

以下に、式 (ii) または (iii) で表される代表的なモノマーの例を示す。

【 0 1 8 1】

【化24】



10

20

【0182】

本発明に用いることができる下塗り用高分子樹脂の親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等が好適に挙げられる。これらの親水性基と重合性基を有するモノマーが上記高分子樹脂の共重合成分として用いられる。

30

【0183】

本発明で用いられる下塗り用高分子樹脂は、架橋性基を有することが好ましい。架橋性基によって画像部との密着の向上が得られる。下塗り用高分子樹脂に架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の側鎖中に導入したり、高分子樹脂の極性置換基と対荷電を有する置換基とエチレン性不飽和結合を有する化合物で塩構造を形成させたりして導入することができる。

40

【0184】

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COORまたは-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0185】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_n CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2O)_n CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2)_n NH - CO - O - CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2)_n$

50

- O - CO - CR₁ = CR₂ R₃、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、- CH₂CH₂NHCOO - 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。

10

アミド残基の具体例としては、- CH₂CH = CH₂、- CH₂CH₂O - Y (式中、Y はシクロヘキセン残基を表す。)、- CH₂CH₂OCO - CH = CH₂ が挙げられる。

下塗り用高分子樹脂の架橋性基を有するモノマーとしては、上記架橋性基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドが好適である。

【0186】

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

20

【0187】

下塗り用の高分子樹脂は、質量平均分子量が 5000 以上であるのが好ましく、1万 ~ 30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が 1000 以上であるのが好ましく、2000 ~ 25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量 / 数平均分子量)は、1.1 ~ 10 であるのが好ましい。

下塗り用の高分子樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0188】

本発明の下塗り用高分子樹脂としては、親水性基を有する公知の樹脂を用いることもできる。そのような樹脂の具体例として、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コポリマー、N - メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、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

40

【0189】

下塗り用高分子樹脂は単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

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

【0190】

50

〔平版印刷版原版の製版〕

本発明の平版印刷版原版的画像様露光は赤外線レーザーで行うことが好ましい。

本発明に用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長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が好適なものとして挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

1画素あたりの露光時間は、20マイクロ秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10～300mJ/cm²であるのが好ましい。

本発明の平版印刷版原版的画像様を赤外線レーザーで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油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

10

具体的には、平版印刷版原版的画像様を赤外線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、平版印刷版原版的画像様を印刷機に装着した後、印刷機上において赤外線レーザーで露光し、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。

【0191】

平版印刷版原版的画像様を赤外線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水性成分と油性インキ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油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された水性成分および/または油性インキによって、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。

20

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分としては通常の平版印刷用の湿し水が用いられる。本発明の平版印刷版原版的画像様によれば、通常の湿し水によっても、印刷中の安定なインキ受容性および高耐刷など本発明の効果が得られる。もちろん、後述の本発明の平版印刷方法を適用することもできる。また、油性インキとしては、通常の平版印刷用の印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版的画像様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。

30

【0192】

〔平版印刷方法〕

本発明の平版印刷方法の一つは、一般式(1)または(2)で表されるホスホニウム塩を画像記録層および/または保護層に含有する平版印刷版原版的画像様を、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷することを特徴とする。

また本発明の平版印刷方法のもう一つは、機上現像において前記のホスホニウム塩を含有する湿し水を用いることを特徴とする。画像露光から印刷に至るその他の工程は、前記平版印刷版原版的画像様と同様に行うことができる。この平版印刷方法によれば、前記ホスホニウム塩を含まない平版印刷版原版的画像様を用いた場合においても印刷中の安定したインキ受容性など本発明の効果が得られる。

40

【0193】

ホスホニウム塩を含有する本発明の湿し水には、ホスホニウム塩以外の成分として、特開平5-112085号、特開平6-183171号などの公報に記載の成分を適宜用いることができる。

例えば、(a)皮膜形成性を有する親水性高分子化合物としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロースおよびこれらセルロース誘導体のグリオキザール変性体等のセルロース誘導体でその置換率20～90%の誘導体が好ましく使

50

用できる。この中で特に好ましく使用できる誘導体としてヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。これらの誘導体は単独でも2種以上の誘導体を併用してもよく、好適に使用できる範囲は0.1～10質量%である。

セルロース誘導体以外の水溶性高分子化合物を併用することができる。例えば、アラビアガム、澱粉誘導体（例えば、デキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化酵素分解デキストリン、カルボキシメチル化澱粉、リン酸澱粉、オクテニルコハク化澱粉）、アルギン酸塩、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）等の天然物およびその変性体、ポリエチレングリコールおよびその共重合体、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その共重合体、ポリアクリル酸およびその共重合体、
10
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、ポリスチレンスルホン酸およびその共重合体の合成物が挙げられる。これらの高分子化合物は単独でまたは混合して使用することができ、その使用濃度範囲は使用時の湿し水組成物中0.005～1質量%の範囲が望ましい。

【0194】

(b) pH緩衝剤としては、水溶性の有機酸、無機酸またはそれらの塩が挙げられる。pH緩衝剤は、湿し水のpH調整あるいはpH緩衝、平版印刷版支持体の適度なエッチングまたは防食に効果がある。好ましい有機酸としては、例えばクエン酸、アスコルビン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、酢酸、グルコン酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、蔞酸、マロン酸、
20
マレイン酸、レブリン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸等が挙げられる。無機酸としては例えばリン酸、硝酸、硫酸が挙げられる。更にこれら有機酸および/または無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいはアンモニウム塩、有機アミン塩も好適に用いられ、これらの有機酸、無機酸および/またはこれらの塩は単独でも2種以上の併用でもよい。アルカリ金属水酸化物、リン酸、アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、ケイ酸塩などを用いることもできる。

【0195】

(c) 給水ローラの濡れを更に向上させ、水上りの安定化を実現するための化合物としては、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、テトラプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラ
30
プロピ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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラ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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、テトラプロピレングリコール
40
モノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、分子量200～1000のポリプロピレングリコールおよびそれら化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテルおよびイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は単独でも2種以上の化合物を併用してもよい。好適に使用できる範囲は10～70質量%である。特に化合物の中で0.1～0.5質量%の水溶液で表面張力が55ダイン/cm以下になる化合物が特に好ましく使用できる。

10

20

30

40

50

(d) 湿し水の濃縮化に有用な化合物としては、3-メトキシブタノール、3-エトキシブタノール、3-プロポキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-メチル-3-プロポキシブタノール等が挙げられる。これらの化合物は単独でも2種以上併用しても好適に使用できる。好ましく使用できる範囲は0.1~20質量%である。

【0196】

(e) 水の蒸発によって発生する溶剤残渣による印刷版の画像部劣化を防止するのに効果のある化合物の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、安息香酸、サリチル酸、イソフタルルスルホン酸、没食子酸、フェノールスルホン酸、チオサリチル酸、4-(ブチルフェニル)-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、4-(ブチルフェニル)ベンゼンスルホン酸、ジフェニルエーテルスルホン酸等が挙げられる。また、これらのアルカリ金属塩(Na、K、Li塩)、アンモニウム塩も有効に使用できる。好適な使用範囲は0.01~7質量%である。またこれらの化合物は2種以上併用することもできる。

10

【0197】

その他に、印刷版の腐蝕防止および印刷機に使用されている金属の腐蝕防止効果を発揮する。具体例としては硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ベリリウム、硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛、硝酸ジルコニウム、硝酸ニッケル、硝酸マンガン、硝酸クロム等が挙げられる。これらの塩は1種もしくは2種以上併用してもよい。

20

【0198】

更に、界面活性剤を添加してもよい。例えば、アニオン型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、ジアルキルスルホ琥珀酸塩類、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塩類、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン錯塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、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けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらのなかでもジアルキルスルホ琥珀酸塩類、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。

30

【0199】

非イオン型界面活性剤としては、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、ソルピ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、蔗糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルピ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類、トリエタノールアミン脂肪酸エステル類、トリアルキルアミノオキシド類などが挙げられる。その他、弗素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤も使用することができる。そのなかでもポリオキシエチレンアルキル

40

50

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ブロックポリマー類等が好ましく用いられる。

【0200】

カチオン界面活性剤としては、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等が挙げられる。これらの界面活性剤の含有量は発泡の点を考慮すると、10質量%以下、好ましくは0.01～3.0質量%が適当である。

【0201】

更に、湿潤剤としてエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、オクタジール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独でも2以上の併合でもよい。一般に上記湿潤剤は0.1～25質量%の量で使用することが好ましい。

10

【0202】

更に、本発明の湿し水組成物にはキレート化合物を添加してもよい。通常、湿し水組成物は水道水、井戸水等を加えて希釈して使用される。この際希釈する水道水や井戸水に含まれているカルシウムイオン等が印刷に悪影響を与え、印刷物を汚れ易くする原因となることもある。このような場合、キレート化合物を添加して、上記欠点を解消することができる。好ましい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、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出来る。上記のキレート剤のナトリウム塩あるいはカリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。これらのキレート剤は湿し水組成物中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。

20

【0203】

更に本発明の湿し水組成物には防錆剤としてベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-メトキベンゾトリアゾール、4-クロロベンゾトリアゾール、4-プロモベンゾトリアゾール、4-プロモ-6-メチルベンゾトリアゾール、4-プロモ-6-トリフロロメチルベンゾトリアゾール等が挙げられる。また、これらの化合物の1Hの位置をアルカリ金属塩(K, Na, Li)またはNH₄に置換した化合物、ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、メルカプト化合物および/またはチオエーテル化合物としては、例えば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、2, 4-ジメルカプトブタン酸、2-メルカプトテトラデカン酸、2-メルカプトミリスチン酸、メルカプトこはく酸、2, 3-ジメルカプトこはく酸、システイン、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、N-(2-メルカプト-2-メチルプロピオニル)グリシン、N-(3-メルカプトプロピオニル)グリシン、N-(2-メルカプト-2-メチルプロピオニル)システイン、ペニシラミン、N-アセチルペニシラミン、グリシン・システイン・グルタミン縮合物、N-(2, 3-ジメルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、チオサリチル酸、3-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸、3-カルボキシ-2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンゾチアゾール-5-カルボン酸、2-メルカプト-3-フェニルプロパン酸、2-メルカプト-5-カルボキシエチルイミダゾール、5-メルカプト-1-(4-カルボキシフェニル)テトラゾール、N-(3, 5-ジカルボキシフェニル)-2-メルカプトテトラゾール、2-(1, 2-ジカルボキシエチルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾリルチオ)ヘキサン酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、2, 3-ジメル

30

40

50

カプト - 1 - プロパンスルホン酸、2 - メルカプトベンゼンスルホン酸、4 - メルカプトベンゼンスルホン酸、3 - メルカプト - 4 - (2 - スルホフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール - 5 - スルホン酸、2 - メルカプトベンゾイミダゾール - 6 - スルホン酸、メルカプトコハクイミド、4 - メルカプトベンゼンスルホンアミド、2 - メルカプトベンゾイミダゾール - 5 - スルホンアミド、3 - メルカプト - 4 - (2 - (メチルアミノスルホニル)エトキシ)トルエン、3 - メルカプト - 4 - (2 - (メチルスルホニルアミノ)エトキシ)トルエン、4 - メルカプト - N - (p - メチルフェニルスルホニル)ベンズアミド、4 - メルカプトフェノール、3 - メルカプトフェノール、2 - メルカプトフェノール、3, 4 - ジメルカプトトルエン、2 - メルカプトヒドロキノン、2 - チオウラシル、3 - ヒドロキシ - 2 - メルカプトピリジン、4 - ヒドロキシチオフェノール、4 - ヒドロキシ - 2 - メルカプトピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシ - 2 - メルカプトピリミジン、2, 3 - ジヒドロキシプロピルメルカプタン、2 - メルカプト - 4 - オクチルフェニルメタンスルホニルアミノエチルエーテル、2 - メルカプト - 4 - オクチルフェノールメタンアミノスルホニルブチルエーテル、チオジグリコール酸、チオジフェノール、6, 8 - ジチオオクタン酸、5 - メトキシ - 2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール - 5 - スルホン酸等、および前記化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。これらの化合物の含有量としては、0.0001質量% ~ 5質量%の範囲が好ましい。また、単独または2種以上を混合して使用することもできる。

10

【0204】

20

更に、本発明の湿し水組成物には各種着色剤、消泡剤、防腐剤などを添加することができる。例えば着色剤としては食品用色素等が好ましく使用できる。例えば、黄色色素としてはC I No. 19140、15985、赤色色素としてはC I No. 16185、45430、16255、45380、45100、紫色色素としてはC I No. 42640、青色色素としてはC I No. 42090、73015、緑色色素としてはC I No. 42095、等が挙げられる。また、消泡剤としては、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型等いずれも使用できる。好ましい添加量は0.001 ~ 1質量%の範囲が最適である。

【0205】

30

更に、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、ベンズトリアゾール誘導体、アミジンまたはグアニジンの誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリンまたはグアニジンの誘導体、ダイアジンまたはトリアゾールの誘導体、オキサゾールまたはオキサジンの誘導体等が挙げられる。

【0206】

前記各成分はこれら水を、好ましくは脱塩水、すなわち純水に溶解した水溶液とすることにより、本発明の湿し水組成物が得られる。濃縮液を使用するとき、水道水、井戸水等で10倍 ~ 100倍に希釈して用いる方が経済的に好ましい。

【実施例】

【0207】

40

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。

【0208】

1. 支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 μ mのパミス - 水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いアルミ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、更に60で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチン

50

量は約 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0209】

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 $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、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 $175 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0210】

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 $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ 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 $15 \text{ A} / \text{dm}^2$ で $2.5 \text{ g} / \text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し支持体 A とした。この基板の中心線平均粗さ（ Ra ）を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.51 \mu\text{m}$ であった。

【0211】

上記支持体に下記下塗り液（1）を乾燥塗布量が $6 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布して水溶性高分子を含む下塗層を設け、以下の実験に用いる下塗層付きの支持体を作製した。

20

【0212】

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

【0213】

【化25】



30

【0214】

2. 平版印刷版原版の作製

〔実施例 1 ~ 7〕

下塗層を有する上記支持体上に、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 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成した。画像記録層塗布液（1）は、下記感光液（1）およびマイクロカプセル液（1）を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0215】

感光液（1）

・バインダーポリマー（1）	0.162 g
・重合開始剤（1）	0.160 g
・重合開始剤（2）	0.180 g
・赤外線吸収剤（1）	0.020 g
・重合性化合物、アロニックス M - 215（東亜合成（株）製）	0.385 g
・フッ素系界面活性剤（1）	0.044 g
・メチルエチルケトン	1.091 g
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8.210 g
・表 1 記載のホスホニウム塩	表 1 記載量

40

50

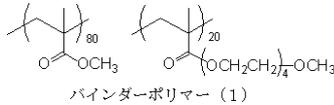
【 0 2 1 6 】

マイクロカプセル液 (1)

- ・ 下記の通り合成したマイクロカプセル (1) 2 . 6 4 0 g
- ・ 水 2 . 4 2 5 g

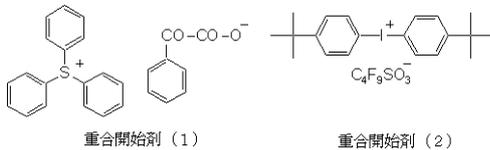
【 0 2 1 7 】

【 化 2 6 】



【 0 2 1 8 】

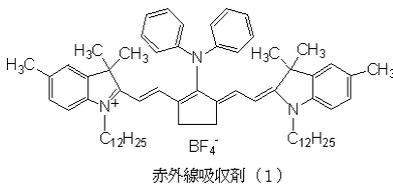
【 化 2 7 】



10

【 0 2 1 9 】

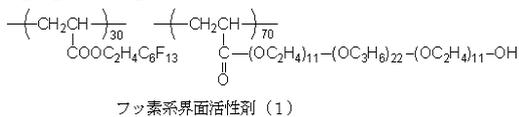
【 化 2 8 】



20

【 0 2 2 0 】

【 化 2 9 】



【 0 2 2 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ネート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネート D - 1 1 0 N、7 5 質量% 酢酸エチル溶液) 1 0 g、アロニックス S R - 3 9 9 (東亜合成 (株) 製) 6 . 0 0 g、パイオニン A - 4 1 C (竹本油脂 (株) 製) 0 . 1 2 g を酢酸エチル 1 6 . 6 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 3 7 . 5 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 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、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。

30

【 0 2 2 2 】

上記の画像記録層上に下記保護層塗布液 (1) をバー塗布した後、1 2 5 7 5 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0 . 1 5 g / m² の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

40

【 0 2 2 3 】

保護層塗布液 (1)

- ・ ポリビニルアルコール ((株) クラレ製 P V A 1 0 5、
ケン化度 9 8 . 5 モル%、重合度 5 0 0) 6 質量% 水溶液 2 . 2 4 g
- ・ ポリビニルピロリドン (K 3 0) 0 . 0 0 5 3 g
- ・ 界面活性剤 (花王 (株) 製エマレックス 7 1 0) 1 質量% 水溶液 2 . 1 5 g
- ・ 鱗状合成雲母 (U N I C O O (株) 製 M E B 3 L、平均粒径 1 ~ 5 μ m)
3 . 4 質量% 水分散物 3 . 7 5 g

50

・蒸留水 10.60g

【0224】

〔実施例7～12〕

下塗層を有する上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(2)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.3g/m²の画像記録層を形成した。更に実施例1と同様に保護層を設けて、平版印刷版原版を得た。

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

【0225】

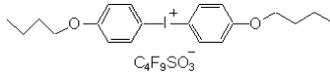
感光液(2)

- ・バインダーポリマー(1) 0.162g
- ・重合開始剤(3) 0.180g
- ・赤外線吸収剤(2) 0.038g
- ・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 8.210g
- ・表1記載のホスホニウム塩 表1記載量

10

【0226】

【化30】

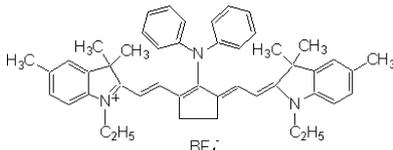


重合開始剤(3)

20

【0227】

【化31】



赤外線吸収剤(2)

30

【0228】

〔比較例1〕

感光液(1)のホスホニウム塩を未添加とした以外は実施例1と同様にして比較用の平版印刷版原版を得た。

【0229】

〔比較例2〕

感光液(2)のホスホニウム化合物を未添加とした以外は実施例6と同様にして比較用の平版印刷版原版を得た。

【0230】

〔実施例13〕

比較例2と同様の画像記録層上に、下記の保護層塗布液(2)をバー塗布した後、125、75秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

40

【0231】

保護層塗布液(2)

- ・ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA105、ケン化度98.5モル%、重合度500)6質量%水溶液 2.24g
- ・ポリビニルピロリドン(K30) 0.0053g
- ・界面活性剤(花王(株)製エマレックス710)1質量%水溶液

50

	2 . 1 5 g
・ 鱗状合成雲母 (U N I C O O (株) 製 M E B 3 L 、 平均粒径 1 ~ 5 μ m)	
3 . 4 質量 % 水分散物	3 . 7 5 g
・ ホスホニウム化合物 (P - 8)	0 . 2 0 g
・ 蒸留水	1 0 . 6 0 g

【 0 2 3 2 】

3 . 平版印刷版原版の評価

上記のようにして得た平版印刷版原版について、機上現像性および耐刷性について、下記のように測定、評価した。結果は表 1 に示す。

【 0 2 3 3 】

< 機上現像性 >

得られた平版印刷版原版を水冷式 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 . 6 W 、外面ドラム回転数 1 5 0 r p m 、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光済み原版を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 c o l i t y 2 (富士写真フイルム (株) 製エッチ液) / 水 = 2 / 9 8 (体積比)] 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 枚の印刷速度で印刷を 1 0 0 枚行った。画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、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の枚数を機上現像性として計測した。

【 0 2 3 4 】

< 耐刷性 >

上記機上現像性の評価後、更に印刷を継続した。印刷枚数を増やしていくと、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度 (反射濃度) が印刷開始時よりも 0 . 1 低下したときの印刷枚数により、耐刷性として評価した。

【 0 2 3 5 】

【 表 1 】

表 1

	ホスホニウム塩	感光液への 添加量 (g)	機上現像性 (枚)	耐刷性 (枚)
実施例 1	P-1	0.032	30	5500
実施例 2	P-3	0.04	28	6000
実施例 3	P-7	0.062	19	6500
実施例 4	P-8	0.05	15	7000
実施例 5	P-9	0.068	17	6800
実施例 6	P-11	0.072	20	6300
比較例 1	無添加		30	3000
実施例 7	P-1	0.032	32	6000
実施例 8	P-4	0.041	30	6200
実施例 9	P-6	0.042	25	6000
実施例 10	P-5	0.048	30	5800
実施例 11	P-14	0.038	20	6200
実施例 12	P-8	0.05	16	6800
比較例 2	無添加		32	1000
実施例 13	P-8	0.20 (*1)	19	6500

(*1) 保護層塗布液添加

【 0 2 3 6 】

表 1 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版によれば、従来の平版印刷版原版を

用いた場合（比較例 1～2）に比べて、機上現像性を維持しつつ耐刷性（インキ受容性）が極めて優れたものになることが分かる。また、実施例 1～6 および実施例 7～12 から明らかかなように、一般式（2）で表されるホスホニウム塩を用いた場合は、それ以外のホスホニウム塩を用いた場合に比べて機上現像性が良好になることが分かる。

【0237】

〔実施例 14 および比較例 3〕

湿し水を表 2 に示す 液を 3 体積%に水希釈したものに変更した以外は、すべて比較例 2 と同じ評価を行ったものを実施例 14 とし、湿し水を表 2 に示す 液を 3 体積%に水希釈したものに変更した以外はすべて比較例 2 と同じ評価を行ったものを比較例 3 とした。結果を表 3 に示す。

【0238】

【表 2】

表 2

	α 液	β 液
純水	35.6	36.6
プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	28.4	28.4
プロピレングリコール	25	25
オクタンジオール	4.7	4.7
グリセリン	1	1
マレイン酸	1.9	1.9
KOH(48質量%水溶液)	2.3	2.3
硝酸アンモニウム	0.3	0.3
リン酸第2アンモニウム	0.3	0.3
硫酸マグネシウム	0.8	0.8
クエン酸	0.2	0.2
クエン酸第2アンモニウム	0.7	0.7
ホスホニウム塩(P-8)	0.1	0
1,2-ベンズイソチアゾール3(2H)-オン	0.6	0.6
合計	100	100

【0239】

【表 3】

表 3

	湿し水種	機上現像性(枚)	耐刷性(枚)
実施例 14	α 液	32	7000
比較例 3	β 液	32	1000

【0240】

表 3 から明らかかなように、ホスホニウム塩を含む湿し水を用いる本発明の機上現像型平版印刷方法によれば、通常の湿し水を用いる方法（比較例 3）に比べて、機上現像性を維持しつつ耐刷性（インキ受容性）が極めて優れたものになることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 9/54 C S P

- (56)参考文献 特開平07 - 070361 (JP, A)
特開平04 - 107569 (JP, A)
特開平05 - 289413 (JP, A)
特開平02 - 268144 (JP, A)
特開2005 - 060332 (JP, A)
特開平11 - 288082 (JP, A)
特開平10 - 246956 (JP, A)
特開平11 - 129639 (JP, A)
特開2002 - 318452 (JP, A)
特開2004 - 109320 (JP, A)
特開2003 - 312159 (JP, A)
特開2005 - 119273 (JP, A)
特開2005 - 219393 (JP, A)
特許第2673436 (JP, B2)

LIN, Tu-Chen et al, Reactivity of Iminophosphoranes. Formation of the Piperazine Ring
, Journal of the Chinese Chemical Society, 中国, Chinese Chemical Society, 1995年
7月11日, vol42(3) 1995, 543-546

KLAMANN, D. et al, Alkylierung Tertiaerer Phosphine mit Sulfonsaeureestern, Chemische
Berichte, ドイツ, Verlag Chemie GMBH, 1964年12月 3日, 97.Jahrg/1964/Nr.9, 2534
-2538

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 N 1 / 1 4