

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-221692

(P2010-221692A)

(43) 公開日 平成22年10月7日(2010.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B41N 1/14 (2006.01)	B41N 1/14	2H096
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	2H114
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	
G03F 7/029 (2006.01)	G03F 7/029	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-202014 (P2009-202014)
 (22) 出願日 平成21年9月1日 (2009.9.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-44733 (P2009-44733)
 (32) 優先日 平成21年2月26日 (2009.2.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 鈴木 昭太
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2H096 AA06 BA05 EA02 EA04 EA23
 2H114 AA04 AA23 AA24 AA27 BA01
 BA10 DA24 DA31 EA02 EA06
 EA08 FA10 FA13 FA14

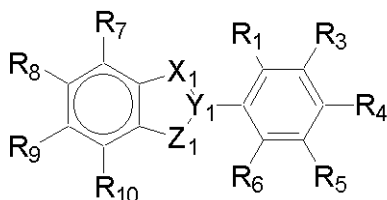
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及びその製版方法

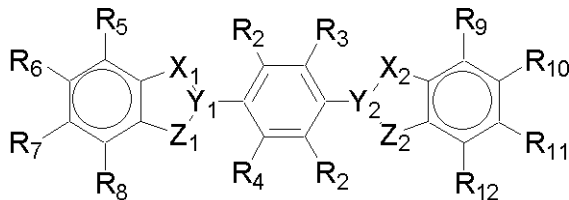
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 赤外線レーザー露光により検版性が良好な色画像を形成できる機上現像可能な平版印刷版原版及び製版方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、(A) 下記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物及び(B) 赤外線吸収剤を画像記録層に含有する平版印刷版原版、及び該平版印刷版原版を用いる製版方法。



一般式 (1)



一般式 (2)

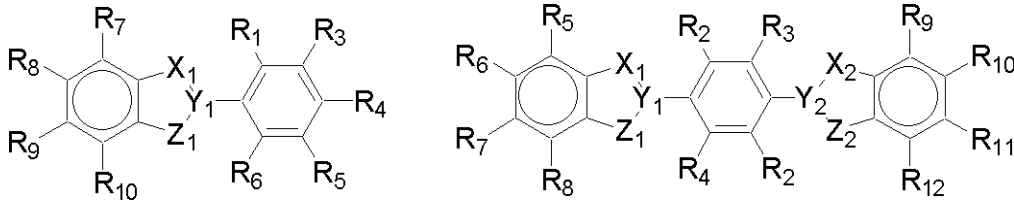
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、(A) 下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくともいずれか並びに(B) 赤外線吸収剤を画像記録層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化 1】



一般式(1)

一般式(2)

一般式(1)及び(2)において、 R_1 - 及び R_2 - は、各々、 $R_a - SO_3 -$ 、 $R_a - CO_2 -$ 又は $R_a - OCO_2 -$ を表し、 R_a は一価の有機基を表す。 $R_3 \sim R_{12}$ は、各々、水素原子又は一価の置換基を表す。また、 $R_3 \sim R_{12}$ のうち隣接する2つが互いに結合して環を形成してもよい。 X_1 、 Y_1 および Z_1 ならびに X_2 、 Y_2 および Z_2 は、各々が含まれる環が、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又は3H-インドール環を形成するのに必要な原子群を表し、イミダゾール環である場合は、一方の窒素原子は水素原子又は一価の有機基と結合する。

【請求項 2】

前記画像記録層が(C) 光開始剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記(C) 光開始剤がヨードニウム塩、スルホニウム塩又はアジニウム塩であることを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記画像記録層が(D) ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記画像記録層が、さらに(E) 疎水化前駆体を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記画像記録層の上に、さらに保護層を有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記保護層が、無機質層状化合物を含有することを特徴とする請求項6に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

前記画像記録層が、露光後に印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して未露光部分を除去することにより画像形成可能な画像記録層であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1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版を、画像露光した後に印刷機に装着するか印刷機に装着した後に画像露光し、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

【請求項 10】

請求項8に記載の平版印刷版原版を、画像露光した後に印刷機に装着するか印刷機に装着した後に画像露光し、露光部を発色させた後、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版及びそれを用いる製版方法に関する。詳しくは、レーザーによる画像露光により直接製版可能な平版印刷版原版、及び、前記平版印刷版原版を機上現像する製版方法に関する。

【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、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来は、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）を用い、PS版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

【0003】

この分野の最近の進歩によって、現在、平版印刷版は、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術によって得られるようになってきている。すなわち、レーザーやレーザーダイオードを用いて、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版原版を走査露光し、現像して平版印刷版が得られる。

【0004】

上記進歩に伴って、平版印刷版原版に関わる課題は、CTP技術に対応した画像形成特性、印刷特性、物理特性などの改良へと変化してきている。また、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版に関わるもう一つの課題として、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

【0005】

上記の環境課題に対して、現像あるいは製版の簡易化や無処理化が指向されている。簡易な製版方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が行われている。すなわち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

また、簡易現像の方法としては、画像記録層の不要部分の除去を、従来の高アルカリ性現像液ではなく、pHが中性に近いフィニッシャー又はガム液によって行う「ガム現像」と呼ばれる方法も行われている。

【0006】

上述のような製版作業の簡易化においては、作業のしやすさの点から明室又は黄色灯下で取り扱い可能な平版印刷版原版及び光源を用いるシステムが好ましいので、光源としては、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー及びYAGレーザー等の固体レーザーが用いられる。また、UVレーザーを用いることができる。

【0007】

機上現像可能な平版印刷版としては、例えば特許文献1及び2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画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献3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画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。更に、特許文献4には、支持体上に、重合性化合物と、ポリエチレンオキシド鎖を側鎖に有するグラフトポリマー又はポリエチレンオキシドブロックを有するブロックポリマーを含有する画像記録層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が記載さ

10

20

30

40

50

れている。

【0008】

一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版に目的通りの画像記録がされているか、印刷版上の画像を検査、識別する作業（検版）が行われる。現像処理行程を伴う通常の平版印刷版原版は、一般に画像記録層を着色しておけば現像処理により着色画像が得られるので、印刷機に印刷版を取り付ける前に画像を確認することは容易である。

しかし、現像処理を行わない機上現像型又は無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、印刷版を印刷機に取り付ける段階で印刷版上に画像がなく、検版ができない。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスタマーク）が描きこまれていることを判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。そのため、機上現像型又は無処理（無現像）型平版印刷版原版は、露光した段階で画像を確認する手段、すなわち、露光領域が発色又は消色する、いわゆる焼き出し画像が生ずることが要求されている。

10

【0009】

焼き出し剤として、光又は熱で酸、塩基又はラジカルを発生する化合物と、発生した酸、塩基又はラジカルと相互作用して変色する化合物とを用いた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献5参照）。また、熱分解性化合物の色変化を、感熱層を有する直描型平版印刷版原版の焼き出し剤として利用することも提案されている（例えば、特許文献6参照）。更に、熱分解温度が250以下の熱分解性色素を焼き出し剤として用いることも提案されている（例えば、特許文献7参照）。

これらによれば、露光部において発色あるいは消色が生じ、画像の検版性はある程度向上はするが、未だ十分ではなかった。

20

【0010】

特許文献8には、メチン鎖に5員環を有するシアニン色素系の赤外線吸収剤とラジカル発生剤を含有する系によって、良好な視認性を有し、検版が可能なレベルの焼き出し画像が得られることが記載されている。しかしながら、市場からは、更に優れた検版性の付与が要望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2001-277740号公報

30

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2003/0064318号明細書

【特許文献5】特開平11-277927号公報

【特許文献6】特開2000-335129号公報

【特許文献7】特開2003-191657号公報

【特許文献8】特開2007-090850号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

40

本発明の目的は、赤外線レーザー露光により検版性が良好な色画像を形成することができる現像工程不要の平版印刷版原版及び製版方法を提供することにある。

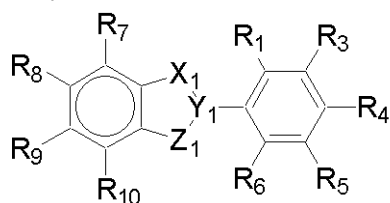
【課題を解決するための手段】

【0013】

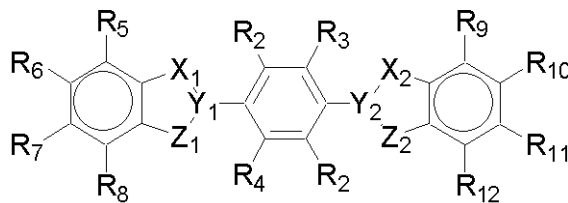
1. 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、(A) 下記一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくともいずれか並びに(B) 赤外線吸収剤を画像記録層に含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0014】

【化 1】



一般式 (1)



一般式 (2)

【0015】

一般式 (1) 及び (2) において、 R_1 - 及び R_2 - は、各々、 R_a - SO_3 -、 R_a - CO_2 - 又は R_a - $OCCO_2$ - を表し、 R_a は一価の有機基を表す。 $R_3 \sim R_{12}$ は、各々、水素原子又は一価の置換基を表す。また、 $R_3 \sim R_{12}$ のうち隣接する 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。 X_1 、 Y_1 および Z_1 ならびに X_2 、 Y_2 および Z_2 は、各々が含まれる環が、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又は 3H-インドール環を形成するのに必要な原子群を表し、イミダゾール環である場合は、一方の窒素原子は水素原子又は一価の有機基と結合する。

10

【0016】

2. 前記画像記録層が (C) 光開始剤を含有することを特徴とする前記 1 に記載の平版印刷版原版。

3. 前記 (C) 光開始剤がヨードニウム塩、スルホニウム塩又はアジニウム塩であることを特徴とする前記 2 に記載の平版印刷版原版。

20

4. 前記画像記録層が (D) 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. 前記画像記録層が、更に (E) 疎水化前駆体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. 前記画像記録層の上に、更に保護層を有す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。

7. 前記保護層が、無機質層状化合物を含有することを特徴とする前記 6 に記載の平版印刷版原版。

8. 前記画像記録層が、露光後に印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して未露光部分を除去することにより画像形成可能な画像記録層であることを特徴とする前記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

30

9. 前記 8 に記載の平版印刷版原板を、画像露光した後に印刷機に装着するか印刷機に装着した後に画像露光し、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

10. 前記 8 に記載の平版印刷版原板を、画像露光した後に印刷機に装着するか印刷機に装着した後に画像露光し、露光部を発色させた後、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

【0017】

本発明においては、画像記録層に (A) 一般式 (1) で表される化合物及び一般式 (2) で表される化合物から選ばれる少なくともいずれか並びに (B) 赤外線吸収剤を画像記録層に含有させることによって、赤外線レーザー露光により検版性が良好な色画像を形成することができた。

40

一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される化合物による発色機構は明確ではないが、以下のように推定している。

一般式 (1) 及び一般式 (2) 中の R_1 及び R_2 は、熱もしくは光刺激により分解する性質を有する。画像記録層中では、赤外線レーザー露光により該化合物が効率的に分解し、それに伴って共役系変化が引き起こされ、高発色体が生成するものと考えられる。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明によれば、赤外線レーザー露光により検版性が良好な色画像を形成する機上現像可能な平版印刷版原版及び製版方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、(A)下記一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくともいずれか並びに(B)赤外線吸収剤を画像記録層に含有することを特徴とする。これによって、赤外線レーザー露光した場合に良好な検版性を有する色画像を形成できる。

また、本発明の平版印刷版原版は機上現像可能であることが好ましく、支持体上に機上現像可能な画像記録層を有することが好ましい。また、本発明の平版印刷版原版は、場合によって、画像記録層上に保護層、支持体と画像記録層の間に下塗り層を有してもよい。

10

以下、本発明の平版印刷版原版的構成要素及び成分などについて説明する。

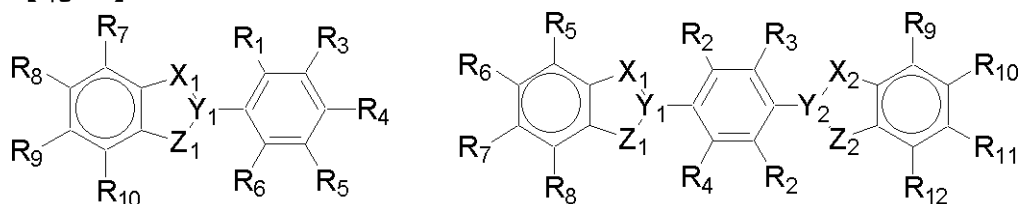
【0020】

((A)一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物)

本発明の画像記録層は、(A)下記一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくともいずれかを含有する。

【0021】

【化2】



一般式(1)

一般式(2)

20

【0022】

一般式(1)及び(2)において、 R_1 - 及び R_2 - は、各々、 $R_a - SO_3 -$ 、 $R_a - CO_2 -$ 又は $R_a - OCO_2 -$ を表す。好ましくは $R_a - SO_3 -$ である。

R_a は、一価の有機基を表す。一価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及び複素環基が挙げられ、置換基を有してもよいアルキル基及びアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述の $R_3 \sim R_{12}$ が表す置換基の例と同一である。具体例としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、4-メチルフェニル基などが挙げられ、フェニル基及び4-メチルフェニル基がより好ましく、4-メチルフェニル基が特に好ましい。

30

【0023】

一般式(1)及び(2)の、 $R_3 \sim R_{12}$ は、各々、水素原子又は一価の置換基を表す。一価の置換基としては、例えば、アミノ基、アルキルまたはアリール置換アミノ基、アルキルまたはアリール置換カルボニル基、ヒドロキシ基、アルキルまたはアリール置換オキシ基、メルカプト基、アルキルまたはアリール置換チオ基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、スルホ基、アルキルまたはアリール置換スルホニル基、スルホナト基、アルキルまたはアリール置換スルフィニル基、ホスホノ基、アルキルまたはアリール置換ホスホノ基、ホスホナト基、アルキルまたはアリール置換ホスホナト基、ハロゲン等が挙げられ、導入可能な場合には更に置換基を有していてもよい。これらの中でも、アルキル基、アルキルまたはアリール置換オキシ基、スルホ基及びスルホナト基が好ましく、アルキルまたはアリール置換オキシ基(例えば、メトキシ基)、スルホ基及びスルホナト基が特に好ましい。アルキル基としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキ

40

50

ル基がより好ましい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基を挙げられる。

【0024】

置換基を有していてもよいアルキル基の場合、アルキル部分としては、上述した炭素原子数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げる事ができ、好ましい炭素原子数の範囲についても上記アルキル基と同様である。

置換基を有していてもよいアルキル基である場合の好ましい具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、s-ブトキシブチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、ピリジルメチル基、テトラメチルピペリジニルメチル基、N-アセチルテトラメチルピペリジニルメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げる事ができる。

それ以外の好ましい置換基の例としては、特開2008-233685号公報の段落番号[0026]~[0049]に記載のものが挙げられる。

【0025】

また、一般式(1)及び(2)の $R_3 \sim R_{12}$ のうち隣接する2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成される環はベンゼン環が好ましい。形成された環は、置換基を有することができる。置換基としては、前記 $R_3 \sim R_{12}$ で一価の置換基として表されるものと同じ基が挙げられる。好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、スルホ基及びスルホナト基である。

【0026】

X_1 、 Y_1 および Z_1 ならびに X_2 、 Y_2 および Z_2 は、各々が含まれる環が、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又は3H-インドール環を形成するのに必要な原子群を表し、イミダゾール環である場合は、一方の窒素原子は水素原子又は一価の有機基と結合する。有機基としては、置換基があってもよいアルキル基が好ましく、炭素原子数が1~5のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチ

10

20

30

40

50

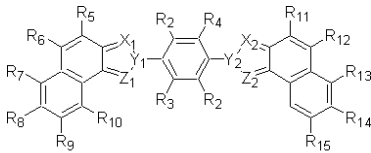
ル基、プロピル基、ペンチル基、クロロエチル基、メトキシエチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。3H-インドール環である場合は、特に3,3-ジアルキル-3H-インドール環が好ましい。すなわち、 X_1 もしくは Z_1 、および/又は、 X_2 もしくは Z_2 が、ジアルキルメチレン基であることが好ましく、ジアルキルメチレン基の炭素原子数は12個以下であることが好ましく、8個以下がより好ましく、4個以下が最も好ましい。

【0027】

検版性向上の観点からは、一般式(2)で表される化合物が、その発色体の視感度に対する適合性の点で好ましく、その中でも特に下記一般式(3)で表される化合物が好ましい。

【0028】

【化3】



一般式(3)

【0029】

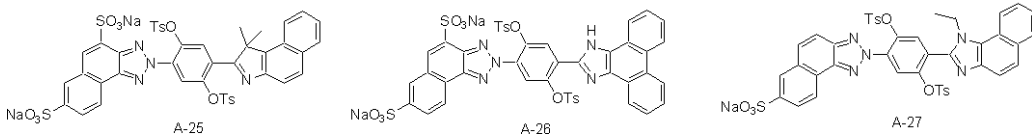
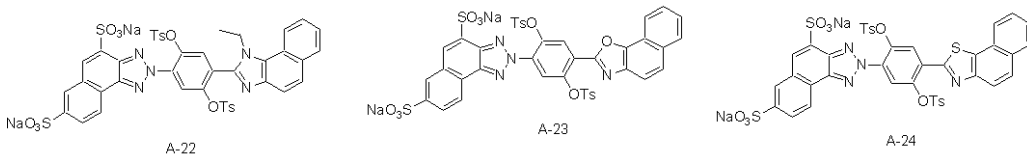
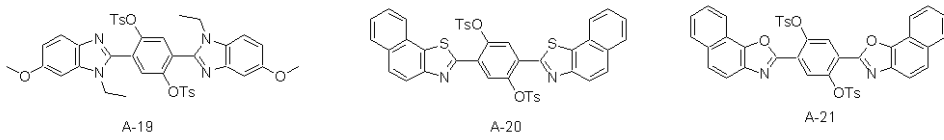
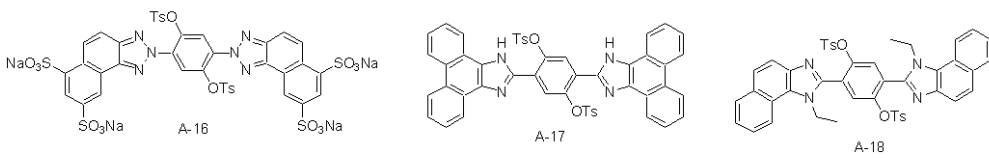
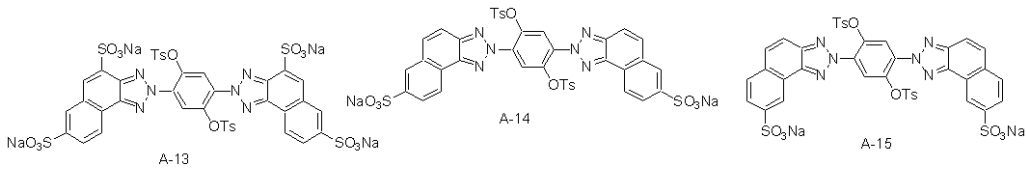
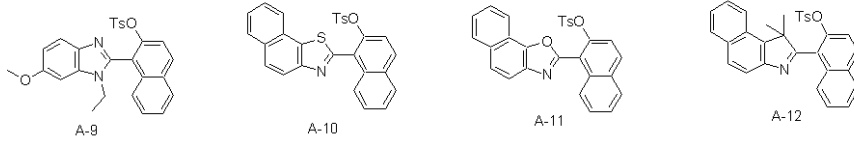
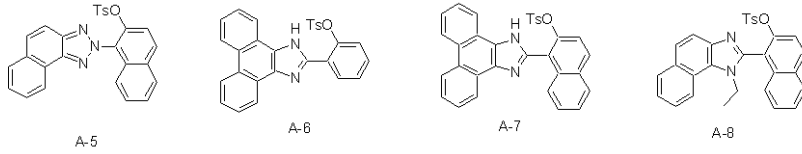
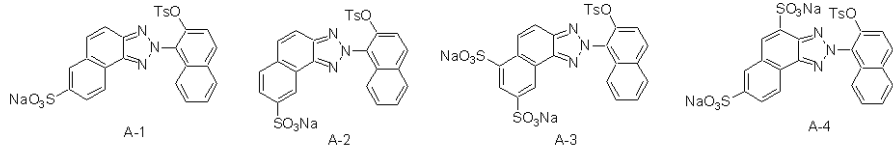
一般式(3)において、 R_2 は一般式(2)の R_2 と同義であり、好ましい範囲も同一である。 $R_3 \sim R_{15}$ は、各々、水素原子又は一価の置換基を表す。一価の置換基の例としては、一般式(1)及び(2)の $R_3 \sim R_{12}$ の例と同様の置換基が挙げられ、好ましい範囲も同一である。 X_1 、 Y_1 及び Z_1 並びに X_2 、 Y_2 及び Z_2 は、一般式(2)の X_1 、 Y_1 及び Z_1 並びに X_2 、 Y_2 及び Z_2 と同義であり、好ましい範囲も同一である。また、 X_1 と X_2 、 Y_1 と Y_2 、 Z_1 と Z_2 は各々同一である方がより好ましい。

【0030】

以下に、一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。なお、Tsはトシル基を表す。

【0031】

【化 4】



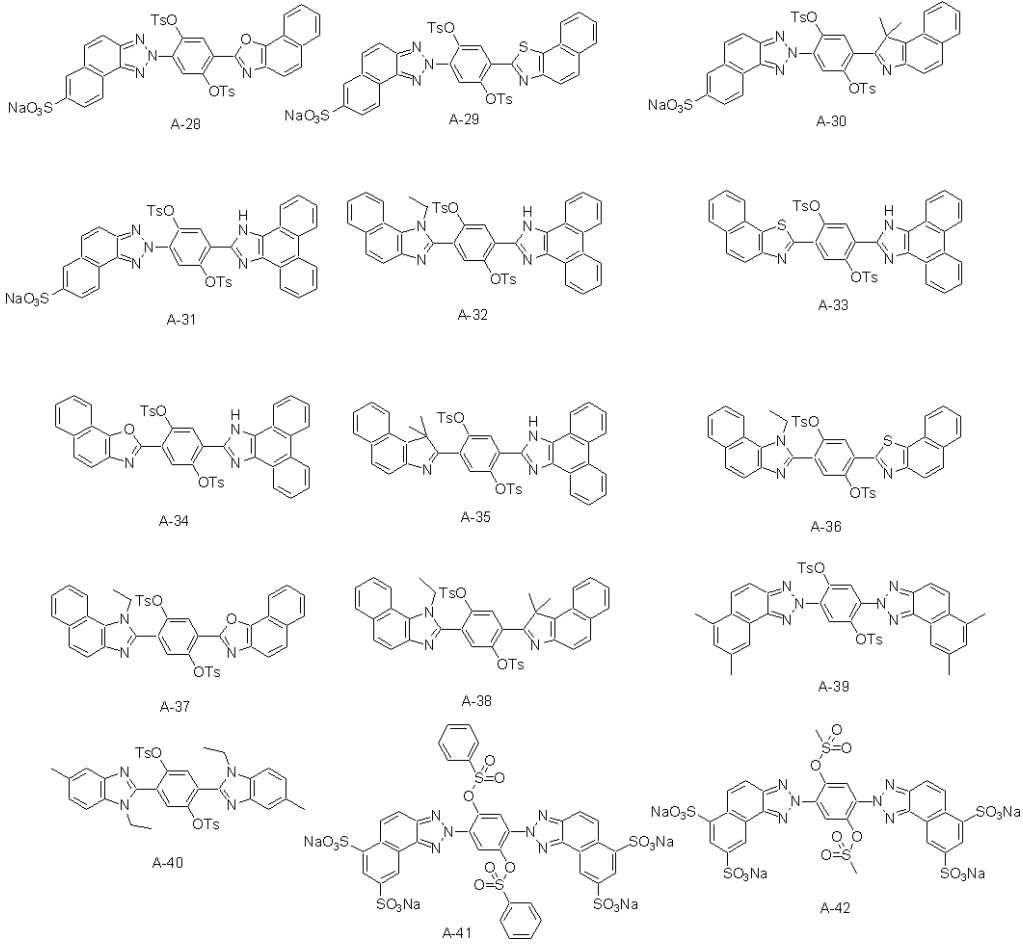
【 0 0 3 2 】

10

20

30

【化 5】

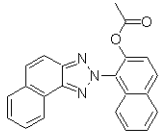


10

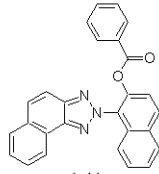
20

【 0 0 3 3 】

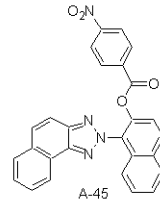
【化 6】



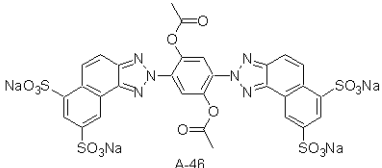
A-43



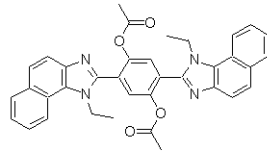
A-44



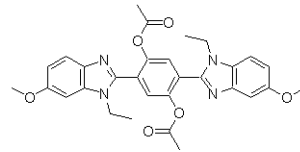
A-45



A-46

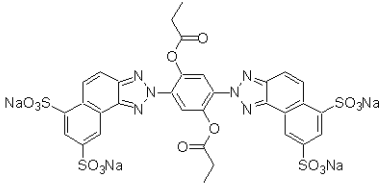


A-47

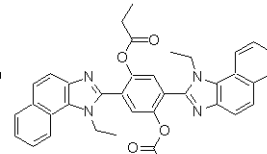


A-48

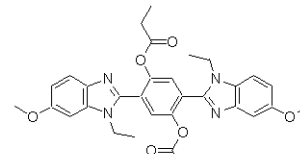
10



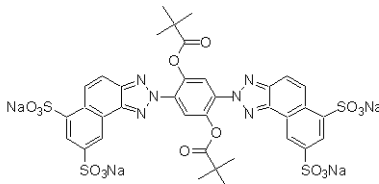
A-49



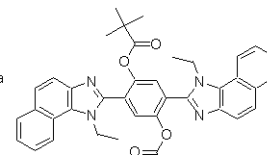
A-50



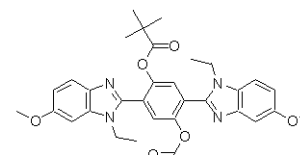
A-51



A-52

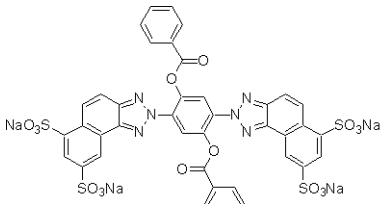


A-53

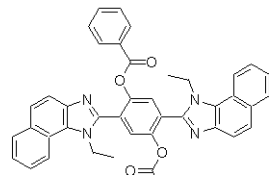


A-54

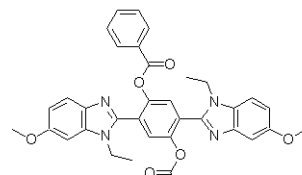
20



A-55

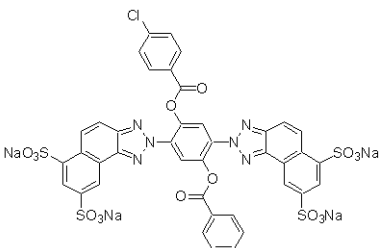


A-56

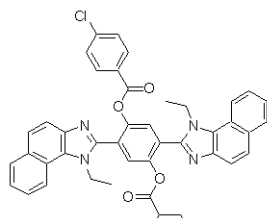


A-57

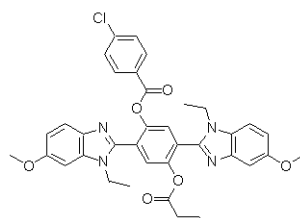
30



A-58



A-59

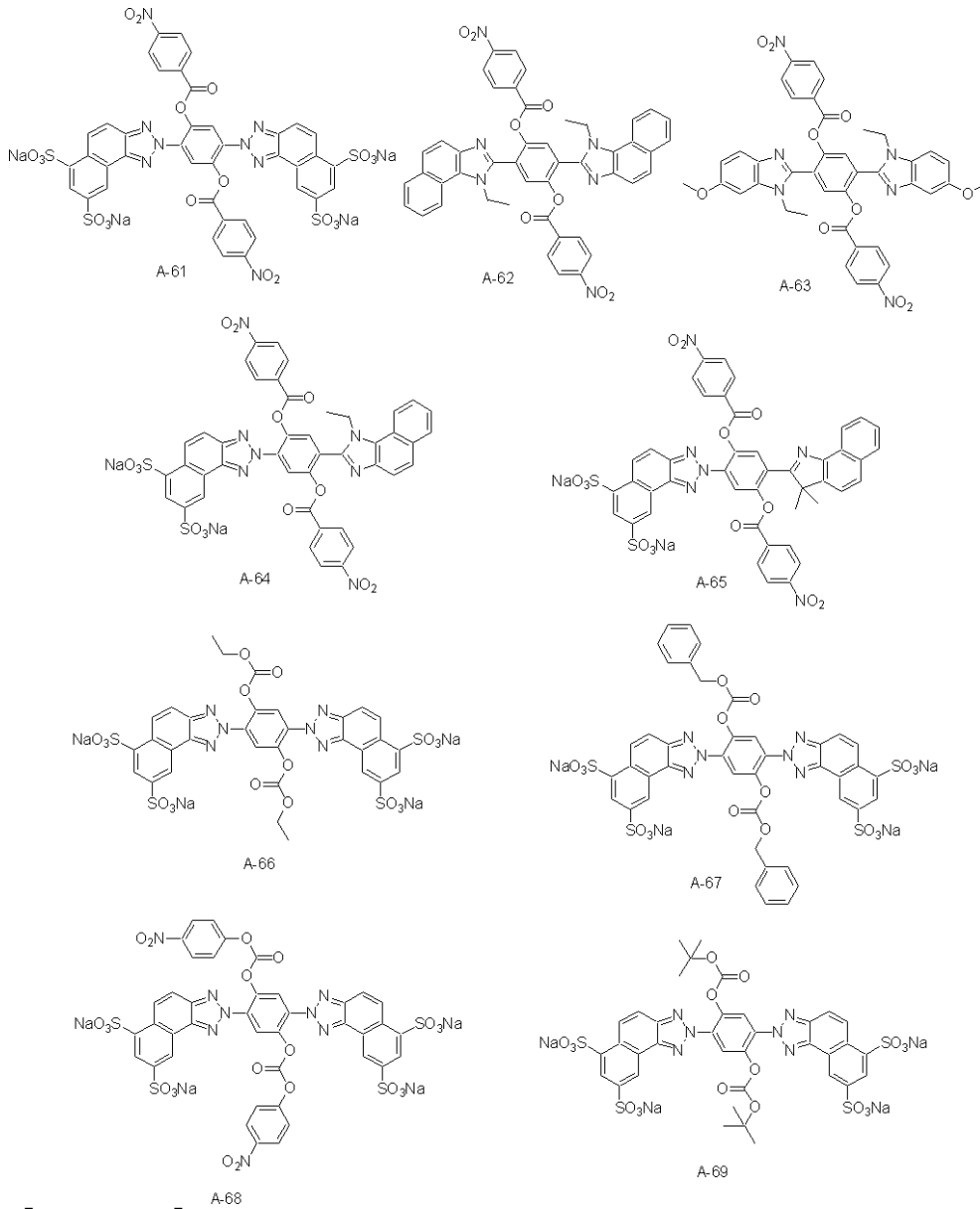


A-60

【 0 0 3 4 】

40

【化 7】



10

20

30

【0035】

(A) 一般式(1)又は(2)で表される化合物は、画像記録層の全固形分に対して0.2~20質量%が好ましく、0.4~15質量%がより好ましく、0.9~10質量%が特に好ましい。この範囲内で良好な発色画像が得られる。

【0036】

(画像記録層)

次に、上記(A)一般式(1)又は(2)で表される化合物以外の画像記録層の構成成分について詳細に説明する。

40

本発明に用いられる画像記録層は、機上現像可能な画像記録層であることが好ましい。画像記録層が含有する機上現像可能な代表的な画像形成態様としては、(1)(B)赤外線吸収剤、(C)光開始剤、及び、(D)ラジカル重合性化合物を含有して、重合反応を利用して画像部を硬化させる態様と、(2)(B)赤外線吸収剤、及び、(E)疎水化前駆体を含有して、疎水化前駆体の熱融着や熱反応を利用して疎水性領域(画像部)を形成する態様を挙げることができる。また、上記二つの態様が混合したものでもよい。例えば、(1)重合型の画像記録層に(E)疎水化前駆体を含有させてもよいし、(2)疎水化前駆体型画像記録層に(D)ラジカル重合性化合物などを含有させてもよい。なかでも、(B)赤外線吸収剤、(C)光開始剤、及び、(D)ラジカル重合性化合物を含有する重合型の態様が好ましい。

50

以下に、画像記録層に含有できる各成分について、順次説明する。

【0037】

(B) 赤外線吸収剤

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

【0038】

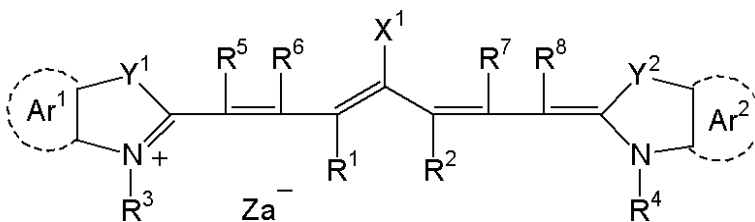
赤外線吸収剤としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0058]~[0087]に記載されている化合物を用いることができる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。特に好ましい例として下記一般式(a)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0039】

【化8】

一般式(a)

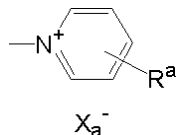


【0040】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 R^9 および R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数6~10の芳香族炭化水素基、炭素原子数1~8のアルキル基又は水素原子を表し、 R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。なかでもフェニル基が好ましい。 X^2 は酸素原子又は硫黄原子を示し、 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。以下に示す基において、 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、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0041】

【化9】



【0042】

R^1 及び 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。画像記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び 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員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0043】

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、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していても

よい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、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、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z a⁻は必要ない。好ましい Z a⁻は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

10

【0044】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) 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] ~ [0019]、特開 2002-023360 号公報の段落番号 [0012] ~ [0021]、特開 2002-040638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載されたものを挙げることができる。

【0045】

本発明における画像記録層中の赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全固形分の 0.1 ~ 10.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 5.0 質量% である。

【0046】

20

(C) 光開始剤

本発明に用いられる (C) 光開始剤としては、(D) ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明において使用しうる光開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明におけるラジカル重合開始剤としては、例えば、(a) 有機ハロゲン化物、(b) カルボニル化合物、(c) アゾ化合物、(d) 有機過酸化物、(e) メタロセン化合物、(f) アジド化合物、(g) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(h) 有機ホウ酸塩化合物、(i) ジスルホン化合物、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物、が挙げられる。

30

【0047】

(a) 有機ハロゲン化物としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0022] ~ [0023] に記載の化合物が好ましい。

【0048】

(b) カルボニル化合物としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0024] に記載の化合物が好ましい。

【0049】

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

【0050】

40

(d) 有機過酸化物としては、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0025] に記載の化合物が好ましい。

【0051】

(e) メタロセン化合物としては、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0026] に記載の化合物が好ましい。

【0052】

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

(g) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0027] に記載の化合物が好ましい。

50

【0053】

(h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。

【0054】

(i) ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2002-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0055】

(j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]～[0030]に記載の化合物が好ましい。

【0056】

(k) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書、および特開2008-195018号公報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、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

10

20

30

【0057】

上記の中でもより好ましいものとして、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

【0058】

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム = テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム = 1-ペルフルオロブタンシルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム = テトラフェニルボラートが挙げられる。

40

【0059】

スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホ

50

ニウム = 3, 5 - ビス (メトキシカルボニル) ベンゼンスルホナートが挙げられる。

【0060】

アジニウム塩の例としては、1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、4 - クロロ - 1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - シアノピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、3, 4 - ジクロロ - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) ピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - ベンジルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - フェネチルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = p - トルエン
スルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ペルフルオロブタン
スルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = プロミド、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = テトラフルオロボラートが挙げられる。

10

【0061】

光開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し 0.1 ~ 50 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 0.8 ~ 20 質量% の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

20

【0062】

(D) ラジカル重合性化合物

本発明に用いることができる (D) ラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。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ているものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの (共) 重合体などの化学的形態をもつ。

30

【0063】

具体例としては、特開 2008 - 105018 号公報の段落番号 [0089] ~ [0098] に記載の化合物が挙げられる。なかでも好ましいものとして、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸 (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) とのエステルが挙げられる。別の好ましいラジカル重合性化合物としては特開 2005 - 329708 号公報に記載のイソシアヌル酸構造を有する重合性化合物が挙げられる。

【0064】

上記の中でも、機上現像性に関する親水性と耐刷性に関する重合能のバランスに優れる点から、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ビス (アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

40

【0065】

本発明において、(D) ラジカル重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは 5 ~ 80 質量%、更に好ましくは 25 ~ 75 質量% の範囲で使用される。

【0066】

(E) 疎水化前駆体

本発明では、機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を用いることができる。本発明における疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子を意味する。微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微

50

粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及びマイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつの粒子が好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。

【0067】

疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げる事ができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げる事ができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げる事ができる。

【0068】

本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0µmが好ましい。

【0069】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

【0070】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げる事ができる。

【0071】

本発明で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

【0072】

本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中及び/又は表面に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができ、特に、(D)ラジカル重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

【0073】

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

【0074】

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

10

20

30

40

50

圈内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0075】

疎水化前駆体の含有量としては、画像記録層の固形分濃度で5～90質量%の範囲であることが好ましい。

【0076】

(F)その他の成分

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

【0077】

(1)バインダーポリマー

本発明の画像記録層には、画像記録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。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

10

【0078】

なかでも本発明に好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

【0079】

架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

20

【0080】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、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。

【0081】

また、本発明のバインダーポリマーは、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と現像性の両立が可能になる。

30

【0082】

親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1～9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

【0083】

また、本発明のバインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

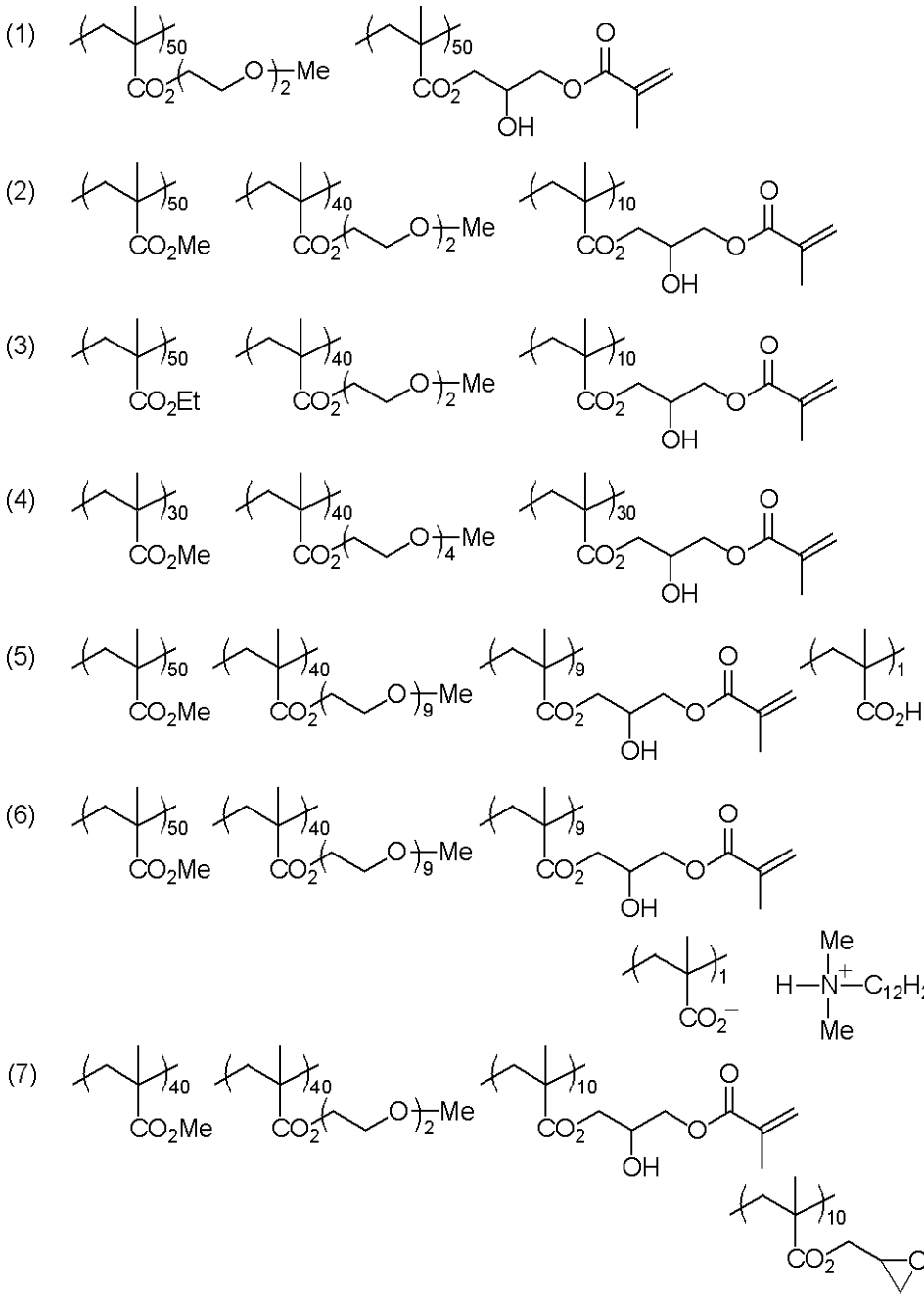
40

【0084】

以下に本発明に用いられるバインダーポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0085】

【化 1 0】



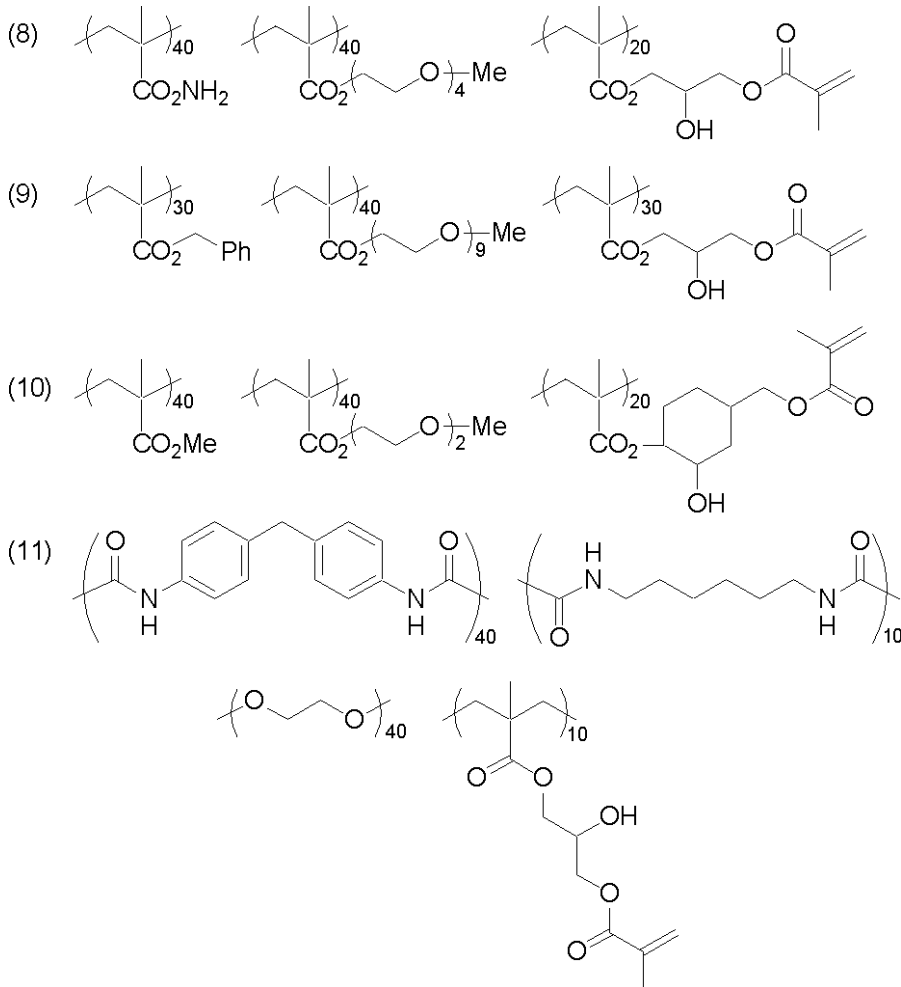
10

20

30

【 0 0 8 6 】

【化 1 1】



10

20

【 0 0 8 7 】

なお、本発明におけるバインダーポリマーは質量平均モル質量 (Mw) が 2000 以上であることが好ましく、5000 以上であるのがより好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。

30

【 0 0 8 8 】

本発明では必要に応じて、特開 2008 - 195018 号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを用いることができる。また、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することもできる。

【 0 0 8 9 】

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、通常 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。

【 0 0 9 0 】

40

(2) 低分子親水性化合物

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

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の

50

有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類、等が挙げられる。

【0091】

本発明においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、ペタイン類の群から選ばれる少なくとも一つを含有させることが好ましい。

【0092】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、n-ブチルスルホン酸ナトリウム、n-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、n-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテトラデコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

10

20

【0093】

有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位は1~4であるのが好ましく、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。

【0094】

ペタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が1~5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

30

【0095】

上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部(画像部)へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

【0096】

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

40

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0097】

(3) 感脂化剤

本発明の画像記録層には、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を用いることができる。特に、保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

50

【0098】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナートなどが挙げられる。

【0099】

上記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第4級アンモニウム塩類が挙げられる。またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。なかでも、第4級アンモニウム塩類、及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム=p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファートなどが挙げられる。

10

【0100】

上記アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレートを共重合成分として5~80モル%含有するポリマーが好ましい。

20

【0101】

上記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度(単位:cSt/g/ml)の値で、5~120の範囲のものが好ましく、10~110の範囲のものがより好ましく、15~100の範囲のものが特に好ましい。

【0102】

<還元比粘度の測定方法>

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

30

【0103】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

- (1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比10/90)
- (2) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (3) 2-(エチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70)
- (4) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (5) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比40/60)
- (6) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (7) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (8) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=1,3-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート/3,6-ジオキサヘブチルメタク

40

50

リレート共重合体（モル比20/80）

（9）2 - （ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスファート / 3 , 6 - ジオキサヘブチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシ - 3 - メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体（モル比15/80/5）

【0104】

上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.01~30.0質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15.0質量%、1~5質量%が更に好ましい。

【0105】

（4）その他

更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物、および共増感剤もしくは連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落番号[0114]~[0159]、特開2006-091479号公報の段落番号[0023]~[0027]、米国特許公開2008/0311520号明細書[0060]に記載の化合物および添加量が好ましい。

【0106】

（G）画像記録層の形成

本発明における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0142]~[0143]に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にパーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.3~3.0g/m²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。

【0107】

（下塗り層）

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある）を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

【0108】

下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、-CONHSO₂-、-SO₂NHSO₂-、-COCH₂COCH₃などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、更にメタクリル基、アシル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

【0109】

下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子樹脂1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1

10

20

30

40

50

万～30万であるのがより好ましい。

【0110】

本発明の下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

【0111】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～300mg/m²であるのがより好ましい。

【0112】

（支持体）

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の支持体が用いられる。なかでも、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。

また、上記アルミニウム板は必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、及び米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケートあるいは米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理を適宜選択して行うことができる。

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2μmであるのが好ましい。

【0113】

本発明の支持体には必要に応じて、裏面に、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平5-45885号公報に記載されているケイ素のアルコキシ化合物を含むバックコート層を設けることができる。

【0114】

（保護層）

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることが好ましい。保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、および高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

【0115】

このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

【0116】

また、保護層には酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

また、保護層には、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させるための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を保護層に含有させることもできる。

【0117】

保護層は、公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01～10g/m²の範囲であることが好ましく、0.02～3g/m²の範囲がより

10

20

30

40

50

好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0118】

〔製版方法〕

本発明の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行うことが好ましい。機上現像方法は、平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってよいし、プレートセッターなどで別途行ってよい。後者の場合は、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

10

以下、更に詳細に説明する。

【0119】

本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。レーザーにおいては、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。

20

【0120】

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

【0121】

画像様に露光した平版印刷版原版に湿し水と印刷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印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び/又は印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

30

【0122】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

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

40

【実施例】

【0123】

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。

【0124】

[実施例1～55、及び比較例1～3]

【0125】

1. 平版印刷版原版(1)～(37)、(44)、(47)～(58)の作製

(1) 支持体の作製

厚み 0.3 mm のアルミニウム板(材質 JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、 10 質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 50 で 30 秒間、脱脂処理を施

50

した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミス-水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45度の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度で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0126】

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

10

【0127】

続いて、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度の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に15質量%硫酸(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体(1)を作製した。

20

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体(1)に2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60度で10秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は10mg/m²であった。その後、水洗して、支持体(2)を得た。この基板の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

【0128】

(2)下塗り層の形成

次に、上記支持体(2)上に、下記下塗り層用塗布液(1)を乾燥塗布量が20mg/m²になるよう塗布して、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

【0129】

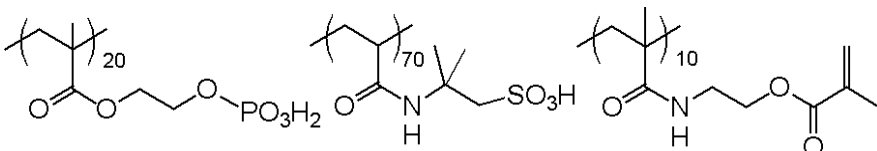
<下塗り層用塗布液(1)>

- ・下記構造の下塗り層用化合物(1) 0.18g
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 0.10g
- ・メタノール 55.24g
- ・水 6.15g

30

【0130】

【化12】



40

下塗り層用化合物(1) (Mw100,000)

【0131】

(3)画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液(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1.0g/m²の画像記録層を形成した。

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

50

【 0 1 3 2 】

< 感光液 (1) >

・ バインダーポリマー (1) [下記構造]	0 . 2 4 0 g	
・ 赤外線吸収剤 (1) [下記構造]	0 . 0 3 0 g	
・ 光開始剤 (表 1 記載の化合物)	0 . 1 6 2 g	
・ ラジカル重合性化合物		
トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート (N K エステル A - 9 3 0 0 、 新中村化学 (株) 製)	0 . 1 9 2 g	
・ 一般式 (1) 又は (2) で表される化合物 (表 1 記載)	0 . 0 9 0 g	
・ 低分子親水性化合物		10
トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート	0 . 0 6 2 g	
・ 低分子親水性化合物 (1) [下記構造]	0 . 0 5 0 g	
・ 感脂化剤 ホスホニウム化合物 (1) [下記構造]	0 . 0 5 5 g	
・ 感脂化剤		
ベンジル - ジメチル - オクチルアンモニウム ・ P F ₆ 塩	0 . 0 1 8 g	
・ 感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー [下記構造、還元比粘度 4 4 c S t / g / m l]	0 . 0 3 5 g	
・ フッ素系界面活性剤 (1) [下記構造]	0 . 0 0 8 g	
・ メチルエチルケトン	1 . 0 9 1 g	
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8 . 6 0 9 g	20

【 0 1 3 3 】

< ミクロゲル液 (1) >

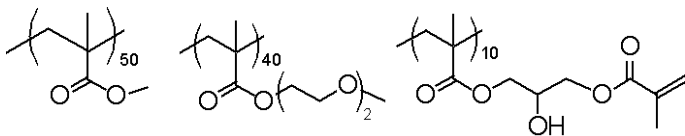
・ ミクロゲル (1)	2 . 6 4 0 g
・ 蒸留水	2 . 4 2 5 g

【 0 1 3 4 】

上記の、バインダーポリマー (1)、赤外線吸収剤 (1)、ホスホニウム化合物 (1)、低分子親水性化合物 (1)、感脂化剤 (アンモニウム基含有ポリマー) 及びフッ素系界面活性剤 (1) の構造は、以下に示す通りである。

【 0 1 3 5 】

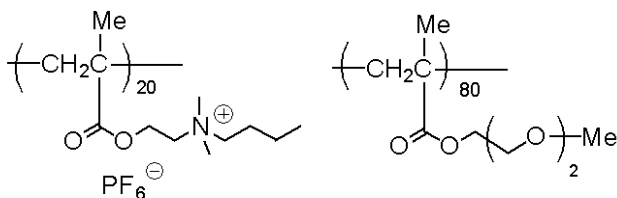
【 化 1 3 】



バインダーポリマー (1)

(Mw70,000)

30

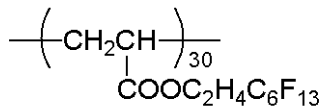
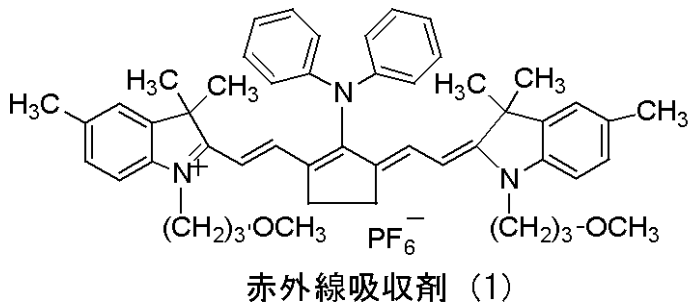


アンモニウム基含有ポリマー

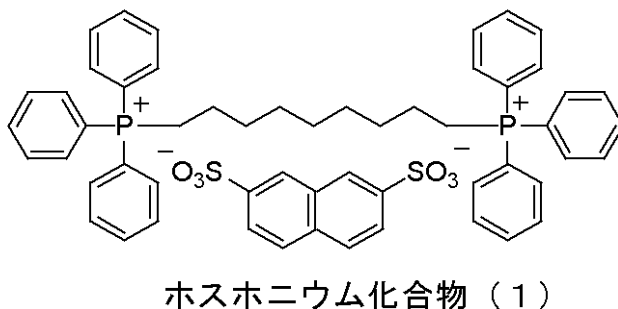
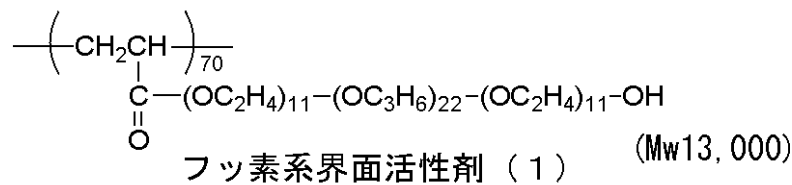
40

【 0 1 3 6 】

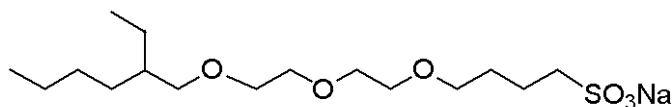
【化14】



10



20



30

【0137】

- ミクロゲル (1) の合成 -

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井化学ポリウレタン (株) 製、タケネート D - 110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製、SR444) 3.15 g、及びパイオニン A - 41C (竹本油脂 (株) 製) 0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA - 205 の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12,000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、50 で 3 時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲル液の固形分濃度を、1.5 質量% になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記ミクロゲル (1) とした。ミクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は 0.2 μm であった。

40

【0138】

(4) 保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液 (1) をバー塗布した後、120、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g / m² の保護層を形成して平版印刷版原版 (1) ~ (37) [実施例 1 ~ 37 用]、平版印刷版原版 (47) ~ (58) [実施例 44 ~ 55 用]、及び平版印刷版原版 (44) [比較例 1 用] を得た。

50

【 0 1 3 9 】

< 保護層用塗布液 (1) >

・無機質層状化合物分散液 (1)	1 . 5 g	
・ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製 C K S 5 0 、 スルホン酸変性、けん化度 9 9 モル % 以上、重合度 3 0 0) 6 質量 % 水溶液	0 . 5 5 g	
・ポリビニルアルコール ((株) クラレ製 P V A - 4 0 5 、 けん化度 8 1 . 5 モル % 、重合度 5 0 0) 6 質量 % 水溶液	0 . 0 3 g	
・日本エマルジョン (株) 製界面活性剤 (エマレックス 7 1 0) 1 質量 % 水溶液	0 . 8 6 g	10
・イオン交換水	6 . 0 g	

【 0 1 4 0 】

(無機質層状化合物分散液 (1) の調製)

イオン交換水 1 9 3 . 6 g に合成雲母ソマシフ M E - 1 0 0 (コーブケミカル (株) 製) 6 . 4 g を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径 (レーザー散乱法) が 3 μ m になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は 1 0 0 以上であった。

【 0 1 4 1 】

2 . 平版印刷版原版 (3 8) ~ (4 0) 、 (4 5) の作製

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、7 0 、 6 0 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0 . 6 g / m ² の画像記録層を形成し、平版印刷版原版 (3 8) ~ (4 0) [実施例 3 8 ~ 4 0 用] および平版印刷版原版 (4 5) [比較例 2 用] を得た。 20

【 0 1 4 2 】

< 画像記録層塗布液 (2) >

・ポリマー微粒子水分散液 (1)	3 3 . 0 g	
・赤外線吸収剤 (2) [下記構造]	1 . 0 g	
・光開始剤 Irgacure 250 (チバスペシャリティケミカルズ製)	0 . 5 g	
・一般式 (1) 又は (2) で表される化合物 (表 1 記載)	1 . 0 g	
・ラジカル重合性化合物 SR-399 (サートマー社製)	1 . 5 0 g	
・メルカプト - 3 - トリアゾール	0 . 2 g	30
・BYK 336 (Byk-Chimie 社製)	0 . 4 g	
・KLUCEL M (Hercules 社製)	4 . 8 g	
・ELVACITE 4026 (Ineos Acrylics 社製)	2 . 5 g	
・n - プロパノール	5 5 . 0 g	
・メチルエチルケトン	1 7 . 0 g	

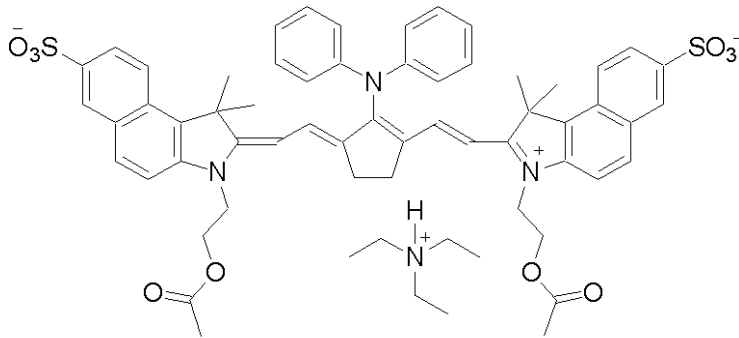
【 0 1 4 3 】

なお、上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

- ・Irgacure 250 : (4 - メトキシフェニル) [4 - (2 - メチルプロピル) フェニル]
ヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート (7 5 質量 % プロピレンカーボネート溶液)
- ・SR-399 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 40
- ・BYK 336 : 変性ジメチルポリシロキサン共重合体 (2 5 質量 % キシレン / メトキシプロピルアセテート溶液)
- ・KLUCEL M : ヒドロキシプロピルセルロース (2 質量 % 水溶液)
- ・ELVACITE 4026 : 高分岐ポリメチルメタクリレート (1 0 質量 % 2 - ブタノン溶液)

【 0 1 4 4 】

【化 15】



赤外線吸収剤 (2)

10

【0145】

(ポリマー微粒子水分散液(1)の製造)

1000 ml の 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート (PEGMA) 20 g、蒸留水 200 g 及び n-プロパノール 200 g を加えて内温が 70 となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン (St) 10 g、アクリロニトリル (AN) 80 g 及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.8 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 5 時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 g を添加し、内温を 80 まで上昇させた。続いて、0.5 g の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 6 時間かけて添加した。合計で 20 時間反応させた段階でポリマー化は 98% 以上進行しており、質量比で PEGMA / St / AN = 20 / 10 / 80 のポリマー微粒子水分散液 (1) が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径 150 nm に極大値を有していた。

20

【0146】

ここで、粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で 5000 個測定し、得られた粒径測定値の最大値から 0 の間を対数目盛で 50 分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

30

【0147】

3. 平版印刷版原版 (41) ~ (43)、(46) の作製

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液 (3) をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.6 g / m² の画像記録層を形成して平版印刷版原版 (41) ~ (43) [実施例 41 ~ 43 用] および平版印刷版原版 (46) [比較例 3 用] を得た。

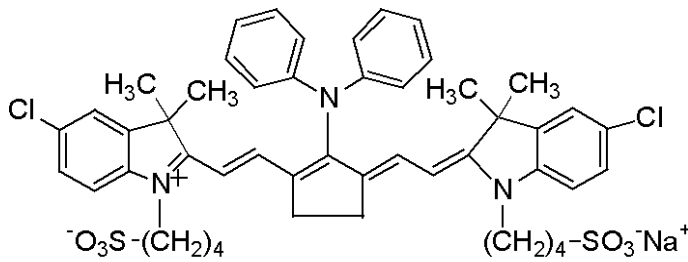
【0148】

<画像記録層塗布液(3)>

・ポリマー微粒子水分散液(2)	33.0 g	
・一般式(1)又は(2)で表される化合物(表1記載)	0.4 g	
・ポリアクリル酸(質量平均モル質量20000)	0.4 g	40
・赤外線吸収剤(3)〔下記構造〕	1.0 g	
・1,5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム	0.1 g	
・メタノール	16.0 g	

【0149】

【化16】



赤外線吸収剤(3)

10

【0150】

(ポリマー微粒子水分散液(2)の製造)

1000 mLの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ蒸留水350 mLを加えて内温が80 となるまで加熱した。分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム1.5 gを添加し、更に開始剤として過酸化アンモニウム0.45 gを添加し、次いでスチレン45.0 gを滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でpH6に調整し、最後に不揮発分が15質量%となるように純水を添加してポリマー微粒子水分散液(2)を得た。ポリマー微粒子水分散液(1)の場合と同様に測定したこのポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径60 nmに極大値を有していた。

20

【0151】

4. 平版印刷版原版の評価

(1) 検版性

得られた平版印刷版原版(1)~(58)を水冷式40 W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力11.7 W、外面ドラム回転数250 rpm、解像度2400 dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版をそのまま暗所、25%、相対湿度50%の雰囲気下で30分間静置した後に検版性を評価した。検版のし易さは、 $L^* a^* b^*$ 表色系のL値(明度)を用い、露光部のL値と未露光部のL値の差 ΔL で表記した。Lの値が大きい程、検版性が優れることを意味する。測定は、KONICA-MINOLTA製分光測色計CM2600dとオペレーションソフトCM-S100Wを用い、SCE(正反射光除去)方式で行った。SCE方式では、正反射光を除去し、拡散光だけを測定しているため、目視に近い色の評価となり、実際の人による検版とよく相関する。結果を表1に示す。

30

【0152】

(2) 機上現像性

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

40

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製)/水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5 kg)紙に印刷を100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、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。結果を表1に示す。

【0153】

50

(3) 耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表1に示す。

【0154】

【表 1】

表 1 実施例 1 ~ 37

	平版 印刷版 原版	画像 記録層 塗布液	一般式(1) または(2) で表される 化合物	光開始剤	保護層 塗布液	印刷評価結果		
						ΔL	耐刷性 (万枚)	機上 現像性 (枚)
実施例 1	(1)	(1)	A-1	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 2	(2)	(1)	A-3	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 3	(3)	(1)	A-5	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 4	(4)	(1)	A-6	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5	(5)	(1)	A-7	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 6	(6)	(1)	A-8	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 7	(7)	(1)	A-9	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 8	(8)	(1)	A-10	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 9	(9)	(1)	A-11	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 10	(10)	(1)	A-12	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 11	(11)	(1)	A-13	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 12	(12)	(1)	A-14	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 13	(13)	(1)	A-15	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 14	(14)	(1)	A-16	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 15	(15)	(1)	A-17	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 16	(16)	(1)	A-18	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 17	(17)	(1)	A-19	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 18	(18)	(1)	A-20	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 19	(19)	(1)	A-21	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 20	(20)	(1)	A-22	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 21	(21)	(1)	A-23	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 22	(22)	(1)	A-24	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 23	(23)	(1)	A-25	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 24	(24)	(1)	A-26	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 25	(25)	(1)	A-27	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 26	(26)	(1)	A-28	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 27	(27)	(1)	A-29	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 28	(28)	(1)	A-30	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 29	(29)	(1)	A-31	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 30	(30)	(1)	A-32	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 31	(31)	(1)	A-36	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 32	(32)	(1)	A-37	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 33	(33)	(1)	A-38	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 34	(34)	(1)	A-39	I-1	(1)	5.0	4	20
実施例 35	(35)	(1)	A-40	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 36	(36)	(1)	A-13	I-2	(1)	4.5	4	20
実施例 37	(37)	(1)	A-13	I-3	(1)	4.5	4	20

【 0 1 5 5 】

【表 2】

表 1 (つづき) 実施例 4 4 ~ 5 5

	平版 印刷版 原版	画像 記録層 塗布液	一般式(1) または(2) で表される 化合物	光開始剤	保護層 塗布液	印刷評価結果		
						Δ L	耐刷性 (万枚)	機上 現像性 (枚)
実施例 4 4	(47)	(1)	A-45	I-1	(1)	4.0	4	20
実施例 4 5	(48)	(1)	A-46	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 4 6	(49)	(1)	A-49	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 4 7	(50)	(1)	A-52	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 4 8	(51)	(1)	A-53	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 4 9	(52)	(1)	A-55	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 0	(53)	(1)	A-58	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 1	(54)	(1)	A-61	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 2	(55)	(1)	A-66	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 3	(56)	(1)	A-67	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 4	(57)	(1)	A-68	I-1	(1)	4.5	4	20
実施例 5 5	(58)	(1)	A-69	I-1	(1)	4.5	4	20

10

20

【0156】

【表 3】

表 1 (つづき) 実施例 3 8 ~ 4 3 及び比較例 1 ~ 3

	平版 印刷版 原版	画像 記録層 塗布液	一般式(1) または(2) で表される 化合物	光開始剤	保護層 塗布液	印刷評価結果		
						Δ L	耐刷性 (万枚)	機上 現像性 (枚)
実施例 3 8	(38)	(2)	A-13	Irgacure 250	無し	4.0	3	30
実施例 3 9	(39)	(2)	A-14	Irgacure 250	無し	4.5	3	30
実施例 4 0	(40)	(2)	A-16	Irgacure 250	無し	4.5	3	30
実施例 4 1	(41)	(3)	A-13	無し	無し	4.0	3	30
実施例 4 2	(42)	(3)	A-14	無し	無し	4.5	3	30
実施例 4 3	(43)	(3)	A-16	無し	無し	4.5	3	30
比較例 1	(44)	(1)	無し	I-1	(1)	3.5	4	20
比較例 2	(45)	(2)	無し	Irgacure 250	無し	3.0	3	20
比較例 3	(46)	(3)	無し	無し	無し	3.0	3	20

30

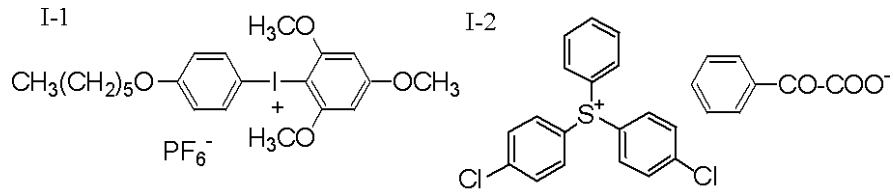
40

【0157】

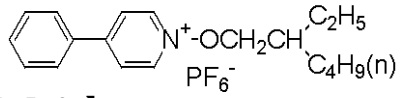
上記表中、一般式(1)又は(2)で示した化合物欄の記号は本明細書に記載の例示化合物の番号であり、光開始剤の欄に示した記号は、下記構造式の化合物を示す。

【0158】

【化 1 7】



I-3



【 0 1 5 9】

上記の結果から明らかなように、本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物を用いることによって、露光後の焼き出し画像の視認性向上が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/004 5 0 7

Fターム(参考) 2H125 AC35 AC36 AC38 AC43 AC44 AC46 AC63 AD18 AD19 AD20
AM04P AM13P AM22N AM22P AM24P AM26P AM27P AM32P AM36P AM38N
AM53N AM64P AM67P AM68P AM86P AM91N AN02N AN05P AN11P AN12N
AN31P AN38P AN47P AN67N AN69P AN72P AN79P AN82P AN87P AN88P
AN89P AN92P AP01N AP01P AP15P BA01N BA02P BA11P BA12P BA18P
BA20P BA32P BA34P BA35P CA04 CB01 CC01 CC13 FA09