

(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2012-148555

(P2012-148555A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------------|-------------|
| B 4 1 N 1/14 (2006.01) | B 4 1 N 1/14 | 2 H 0 9 6 |
| G 0 3 F 7/00 (2006.01) | G 0 3 F 7/00 5 0 3 | 2 H 1 1 4 |
| G 0 3 F 7/038 (2006.01) | G 0 3 F 7/038 5 0 1 | 2 H 1 2 5 |
| G 0 3 F 7/004 (2006.01) | G 0 3 F 7/004 5 0 5 | |
| G 0 3 F 7/029 (2006.01) | G 0 3 F 7/029 | |

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2011-267349 (P2011-267349) | (71) 出願人 | 306037311 富士フイルム株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成23年12月6日 (2011.12.6) | | 東京都港区西麻布2丁目26番30号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-294336 (P2010-294336) | (74) 代理人 | 100115107 弁理士 高松 猛 |
| (32) 優先日 | 平成22年12月28日 (2010.12.28) | (74) 代理人 | 100151194 弁理士 尾澤 俊之 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (74) 代理人 | 100177105 弁理士 木村 伸也 |
| | | (72) 発明者 | 大橋 秀和 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 |
| | | (72) 発明者 | 小山 一郎 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及びその平版印刷方法

(57) 【要約】

【課題】機上現像性が高く、耐刷性に優れた平版印刷版原版、並びにそれを用いた平版印刷方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、バインダー、ラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、該バインダーが、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

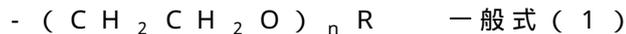
支持体上に、バインダー、ラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、該バインダーが、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

該バインダーのポリマー鎖が有する重合性基が、アクリル基及びメタクリル基から選択される少なくともいずれかであ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】

該バインダーのポリマー鎖が、以下の一般式(1)で示される置換基を持つことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版原版。



一般式(1)中、nは1~100の整数を表し、Rは水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。

【請求項 4】

一般式(1)で示される置換基において、nが1~4の整数であり、Rが水素原子又はメチル基であることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

該バインダーのポリマー鎖が、(メタ)アクリル酸系モノマー、スチレン系モノマー及びビニル系モノマーの少なくとも1つをラジカル重合することにより得られたポリマー鎖であ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】

画像記録層は、該ラジカル重合開始剤として、(k)オニウム塩化合物と、(h)有機ボレート塩化合物又は(l)カルボン酸系化合物とを含む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】

(k)オニウム塩化合物が、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 6 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

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 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

画像記録層の上に、保護層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 10】

支持体と画像記録層の間に下塗り層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 11】

該平版印刷版原版が、レーザーにより画像形成した後に、印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して未露光部の画像記録層を除去して印刷することが可能であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の平版印刷版原版を、レーザーにより画像形成した後に、印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して未露光部の画像記録層を除去して印刷する平版印刷方法。

【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平版印刷方法に関する。詳しくは、レーザ

10

20

30

40

50

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（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、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

10

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。

20

【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。

30

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原版としては、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。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れている。

40

【0008】

特許文献5には、機上現像可能な平版印刷版原版の機上現像性、耐刷性を向上させるために、画像記録層に、主鎖が3つ以上に分岐している高分子化合物（以下、星型ポリマー

50

とも称する)を用いることが記載されている。同印刷版原版は、高い機上現像性と耐刷性を有しているが、更なる改良が望まれている。

特許文献6には、星型ポリマーとそれを用いた塗料組成物が記載されている。しかし、印刷版における使用例は存在しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-277740号公報

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

10

【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2007-249036号公報

【特許文献6】特開平6-87908号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、機上現像性が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を与える平版印刷版原版、並びにそれを用いた平版印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有するバインダー(以下単にバインダーと略する)を用いることによって、耐刷性と、機上現像性のいずれも優れた平版印刷版を与える平版印刷版原版が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0012】

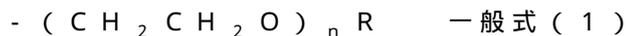
1. 支持体上に、バインダー、ラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、該バインダーが、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

30

2. 該バインダーのポリマー鎖が有する重合性基が、アクリル基及びメタクリル基から選択される少なくともいずれかであることを特徴とする前記1に記載の平版印刷版原版。

3. 該バインダーのポリマー鎖が、以下の一般式(1)で示される置換基を持つことを特徴とする前記1又は2に記載の平版印刷版原版。

【0013】



【0014】

一般式(1)中、nは1~100の整数を表し、Rは水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。

40

【0015】

4. 一般式(1)で示される置換基において、nが1~4の整数であり、Rが水素原子又はメチル基であることを特徴とする前記3に記載の平版印刷版原版。

5. 該バインダーのポリマー鎖が、(メタ)アクリル酸系モノマー、スチレン系モノマー及びビニル系モノマーの少なくとも1つをラジカル重合することにより得られたポリマー鎖であ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. 画像記録層は、該ラジカル重合開始剤として、(k)オニウム塩化合物と、(h)有機ポレート塩化合物又は(l)カルボン酸系化合物とを含む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. (k)オニウム塩化合物が、ヨードニウム塩、スルホニウム塩又はアジニウム塩で

50

あることを特徴とする前記 6 に記載の平版印刷版原版。

8. 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 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

9. 画像記録層の上に、保護層を設けたことを特徴とする前記 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

10. 支持体と画像記録層の間に下塗り層を設けたことを特徴とする前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

11. 該平版印刷版原版が、レーザーにより画像形成した後に、印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して未露光部の画像記録層を除去して印刷することが可能であることを特徴とする前記 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

12. 前記 11 に記載の平版印刷版原版を、レーザーにより画像形成した後に、印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して未露光部の画像記録層を除去して印刷する平版印刷方法。

【0016】

本発明では、6 官能以上 10 官能以下の多官能チオールを核とし、ポリマー鎖に重合性基を有する星型ポリマーを画像記録層のバインダーとして用いることによって、平版印刷版原版的現像性と平版印刷版原版が与える平版印刷版の耐刷性を共に向上させるという課題を達成できた。

本発明の作用機構は必ずしも明確ではないが、次のように推測される。分岐点が 6 ~ 10 個の多分岐の星型ポリマーにすることでポリマー形状がコンパクトになり、その結果、ポリマー鎖の絡み合いが少なくなり、溶解しやすく、現像性が向上した。また、露光によって重合性基が反応した場合、元からある分岐点が架橋点の役割を果たすため、架橋密度が向上し、膜強度が上がり、耐刷性向上となった。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、耐刷性が高く、機上現像性に優れる平版印刷版を与える平版印刷版原版、並びにそれを用いた平版印刷方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合性化合物、及びバインダーを含有する画像記録層を有する平版印刷版原版である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

<バインダー>

本発明に用いられるバインダーは、6 官能以上 10 官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物である。本発明に用いられるバインダーは、上記の如き核とポリマー鎖を有する限り、何れのポリマーも好適に使用することができる。

【0020】

本発明のバインダーに核として用いられる、6 官能以上 10 官能以下の多官能チオールは、1 分子内に 6 個以上 10 個以下のチオール基を有する化合物であれば何れも好適に使用することができる。かかる多官能チオール化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

【0021】

(化合物 A)

ハロゲン化物、アルコールのスルホン酸エステル等の求電子剤にチオ尿素、チオシアン酸カリ、チオ酢酸等の硫黄化剤を反応させた後種々の処理を行う方法により得られる化合物。

【0022】

10

20

30

40

50

【0027】

具体例の中で好ましいのは、SB-1～SB-23、SB-25～SB-29、SB-31～SB-35、SB-37～SB-41であり、より好ましいのはSB-2～SB-5、SB-8～SB-11、SB-14～SB-17であり、特に好ましいのはSB-2、SB-4、SB-5、SB-8、SB-10、SB-11である。これらの化合物により合成される多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星形構造を形成することができる。

【0028】

(化合物C)

アミンと、チオール基を有するカルボン酸との脱水縮合反応により得られる化合物。

中でも、6官能以上10官能以下の多官能アミンと、チオール基を1つ有するカルボン酸との縮合反応により得られる化合物が好ましい。多官能アミンと、保護されたチオール基を有するカルボン酸とを脱水縮合した後、脱保護する方法も使用することができる。

多官能アミンの具体例としてはペンタエチレンヘキサミンが挙げられる。チオール基を有するカルボン酸の具体例としては、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、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、チオサリチル酸が挙げられ、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンがより好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが特に好ましい。

【0029】

化合物Cの具体例としては、以下の表2の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

【表2】

表2 化合物Cの具体例

| 多官能アミン | チオール基を有するカルボン酸 | | | | | |
|--------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-----------------------|---------|
| | メルカプト酢酸 | 3-メルカプトプロピオン酸 | 2-メルカプトプロピオン酸 | 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 | チオサリチル酸 |
| ペンタエチレンヘキサミン | SC-1 | SC-2 | SC-3 | SC-4 | SC-5 | SC-6 |

【0031】

具体例の中で好ましいのは、SC-1～SC-5であり、より好ましいのはSC-2～SC-5であり、特に好ましいのはSC-2、SC-4、SC-5である。これらの化合物により合成される多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星形構造を形成することができる。

【0032】

(化合物D)

アルコールとアミンを有する化合物と、チオール基を有するカルボン酸との脱水縮合反応により得られる化合物。

中でも、6官能以上10官能以下の多官能アルコールアミンと、チオール基を1つ有するカルボン酸との縮合反応により得られる化合物が好ましい。多官能アルコールアミンと、保護されたチオール基を有するカルボン酸とを脱水縮合した後、脱保護する方法も使用することができる。

多官能アルコールアミンの具体例としては、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン、1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール、N-メチル-D-グルカミンが挙げられ、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン、1-アミノ

-1-デオキシ-D-ソルビトールが好ましく、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパンが特に好ましい。チオール基を有するカルボン酸の具体例としては、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、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、チオサリチル酸が挙げられ、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンがより好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが特に好ましい。

【0033】

化合物Dの具体例としては、以下の表3の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【表3】

表3 化合物Dの具体例

| 多官能アルコール アミン | チオール基を有するカルボン酸 | | | | | |
|---------------------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-----------------------|---------|
| | メルカプト酢酸 | 3-メルカプトプロピオン酸 | 2-メルカプトプロピオン酸 | 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 | チオサリチル酸 |
| 1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン | SD-1 | SD-2 | SD-3 | SD-4 | SD-5 | SD-6 |
| 1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール | SD-7 | SD-8 | SD-9 | SD-10 | SD-11 | SD-12 |
| N-メチル-D-グルカミン | SD-13 | SD-14 | SD-15 | SD-16 | SD-17 | SD-18 |

【0035】

具体例の中で好ましいのは、SD-1~SD-17であり、より好ましいのはSD-2~SD-5、SD-8~SD-11であり、特に好ましいのは、SD-2、SD-4、SD-5である。これらの化合物により合成される多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星形構造を形成することができる。

【0036】

(化合物E)

カルボン酸と、チオール基を有するアルコールとの脱水縮合反応により得られる化合物。

中でも、3官能以上10官能以下の多官能カルボン酸と、チオール基を1つ以上有するアルコールとの縮合反応により得られる化合物が好ましい。多官能カルボン酸と、保護されたチオール基を有するアルコールとを脱水縮合した後、脱保護する方法も使用することができる。

多官能カルボン酸の具体例としては、アコニチン酸、クエン酸、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸が挙げられ、クエン酸、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸が好ましく、クエン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸が特に好ましい。チオール基を有するアルコールの具体例としては、2-メルカプトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、2,3-ジメルカ

10

20

30

40

50

プト-1-プロパノールが挙げられ、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールが好ましく、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノールがより好ましく、3-メルカプト-1-プロパノールが特に好ましい。

【0037】

化合物Eの具体例としては、以下の表4の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】

【表4】

表4 化合物Eの具体例

| 多官能カルボン酸 | チオール基を有するアルコール | | | | |
|--|----------------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|
| | 2-メルカプトエタノール | 1-メルカプト-2-プロパノール | 3-メルカプト-1-プロパノール | 3-メルカプト-2-ブタノール | 2,3-ジメルカプト-1-プロパノール |
| アコニチン酸 | | | | | SE-1 |
| クエン酸 | | | | | SE-2 |
| テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸 | | | | | SE-3 |
| 2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸 | | | | | SE-4 |
| 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸 | | | | | SE-5 |
| 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸 | | | | | SE-6 |
| 1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸 | SE-7 | SE-8 | SE-9 | SE-10 | |

【0039】

具体例の中で好ましいのは、SE-2、SE-3、SE-5、SE-6～SE-10であり、より好ましいのは、SE-7、SE-9であり、特に好ましいのはSE-9である。これらの化合物により合成される多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星形構造を形成することができる。

【0040】

(化合物F)

カルボン酸と、チオール基を有するアミンとの脱水縮合反応により得られる化合物。

中でも、3官能以上10官能以下の多官能カルボン酸と、チオール基を1つ以上有するアミンとの縮合反応により得られる化合物が好ましい。多官能カルボン酸と、保護されたチオール基を有するアミンとを脱水縮合した後、脱保護する方法も使用することができる。

具体例としては、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸と2-アミノエタンチオールの縮合反応物(SF-1)が挙げられる。

【0041】

10

20

30

40

50

例えば、多官能アルコール、多官能アミン、多官能アルコールアミン又は多官能カルボン酸から同じ官能基数のチオール基を有する化合物 B ~ F を得るためには、多官能アルコール、多官能アミン、多官能アルコールアミン又は多官能カルボン酸の反応に關与するヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基の当量 に対して、チオール基とカルボキシル基を 1 つずつ有するカルボン酸、チオール基とヒドロキシル基を 1 つずつ有するアルコール又はチオール基とアミノ基を 1 つずつ有するアミンの上記反応に關与するカルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノ基の当量 が 同じかそれ以上になるように仕込み、反応させることが好ましい。

例えば、上記化合物 S B - 1 は、ジペンタエリスリトール（ヒドロキシル基の当量は 6 当量）1 モルに対して、メルカプト酢酸 6 モル以上、好ましくは 7 モル以上（カルボキシル基の当量としては 6 当量以上好ましくは 7 当量以上）を仕込み反応させることにより得ることができる。

これらの多官能チオールの中でも、耐刷性と現像性の観点で化合物 A ~ 化合物 E が好ましく、化合物 A、化合物 B、化合物 D、化合物 E がより好ましく、化合物 A、化合物 B、化合物 D が特に好ましい。

【0042】

本発明に用いられるバインダーは、上記のような多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、該ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物である。本発明のバインダーにおけるポリマー鎖としては、ビニル系モノマー、（メタ）アクリル酸系モノマー、スチレン系モノマーから、それぞれラジカル重合により製造可能な公知のビニル系ポリマー、（メタ）アクリル酸系ポリマー、スチレン系ポリマーが挙げられ、（メタ）アクリル酸系ポリマーが特に好ましい。

【0043】

本発明に用いられるバインダーは、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エチレン性不飽和結合等の重合性基を、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。重合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。

重合性基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基、スチ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、（メタ）アクリル基、ビニル基、スチリル基が重合反応性の観点でより好ましく、（メタ）アクリル基が特に好ましい。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ポリマー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。これらの基は併用してもよい。

【0044】

バインダー中の架橋性基の含有量は、バインダー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 1.0 mmol、より好ましくは 0.25 ~ 7.0 mmol、最も好ましくは 0.5 ~ 5.5 mmol である。

【0045】

また、本発明のバインダーは、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、重合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。

【0046】

親水性基としては、 $-SO_3M^1$ 、 $-OH$ 、 $-CONR^1R^2$ （ M^1 は水素、金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、を表し、 R^1 、 R^2 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。 R^1 と R^2 は結合して環を形成してもよい。）、 $-N^+R^3R^4R^5X^-$ （ $R^3 \sim R^5$ は、各々独立して炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、 X^- はカウンターアニオンを表す）、下記一般式（1）で表される基及び一般式（2）で表される基が挙げられる。

【0047】

10

20

30

40

50

【化 2】



一般式 (1)

一般式 (2)

【0048】

上式中、 n 及び m は、それぞれ独立に、1 ~ 100 の整数を表し、 R は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。

【0049】

これら親水性基の中でも、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 、一般式 (1) で表される基及び一般式 (2) で表される基が好ましく、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 及び一般式 (1) で表される基がより好ましく、一般式 (1) で表される基が特に好ましい。更に一般式 (1) で表される基の中でも、 n は 1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。また、 R は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。これら親水性基は 2 種以上を併用してもよい。

10

【0050】

また、本発明のバインダーは、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基を実質的に持たないことが好ましい。具体的には 0.1 mmol / g より少ないことが好ましく、0.05 mmol / g より少ないことがより好ましく、0.03 mmol / g 以下であることが特に好ましい。これらの酸基が 0.1 mmol / g より少ないと現像性がより向上する。

【0051】

また、本発明のバインダーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリアル基、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などの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

20

【0052】

以下に本発明のバインダーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0053】

【表 5】

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | | Mw | |
|------------|------|-----------------------|-------|---------|---|---------|-----|----|---------|
| | 番号 | モル % ^{x1} | 重合性基 | モル % | 親水性基 | モル % | その他 | | モル % |
| P-1 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.5万 |
| P-2 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.4万 |
| P-3 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.2万 |
| P-4 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.6万 |
| P-5 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.7万 |
| P-6 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.9万 |
| P-7 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 6.1万 |
| P-8 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 7.1万 |
| P-9 | SB-2 | 1 | | 10 | | 50 | | 40 | 6.6万 |
| P-10 | SB-2 | 1 | | 10 | | 50 | | 40 | 6.2万 |
| P-11 | SB-2 | 1 | | 10 | | 60 | | 30 | 5.8万 |
| P-12 | SB-2 | 1 | | 10 | | 60 | | 30 | 5.7万 |
| P-13 | SB-2 | 1 | | 10 | $\text{O}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}$ | 50 | | 40 | 7.8万 |
| P-14 | SB-2 | 1 | | 10 | | 40 | | 50 | 7.0万 |

* 1 : モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合 (%)

【 0 0 5 4 】

10

20

30

【表 6】

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | | | Mw |
|------------|------|-----------------------|-------|---------|------|---------|-----|---------|------|
| | 番号 | モル % ^{*1} | 重合性基 | モル % | 親水性基 | モル % | その他 | モル % | |
| P-15 | SB-2 | 1 | | 5 | | 8 | | 87 | 6.3万 |
| P-16 | SB-2 | 1 | | 5 | | 6 | | 89 | 6.4万 |
| P-17 | SB-2 | 1 | | 5 | | 10 | | 85 | 6.1万 |
| P-18 | SB-2 | 1 | | 5 | | 5 | | 90 | 5.9万 |
| P-19 | SB-2 | 1 | | 5 | | 26 | | 69 | 7.2万 |
| P-20 | SB-2 | 1 | | 5 | | 12 | | 83 | 7.1万 |
| P-21 | SB-2 | 1 | | 5 | | 8 | | 87 | 6.9万 |
| P-22 | SB-2 | 1 | | 5 | | 15 | | 80 | 6.7万 |
| P-23 | SB-2 | 1 | | 5 | | 52 | | 43 | 7.3万 |

* 1 : モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合 (%)

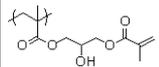
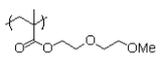
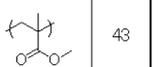
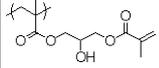
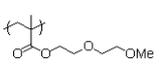
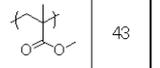
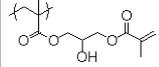
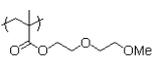
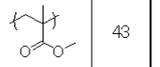
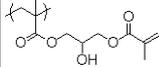
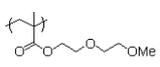
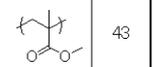
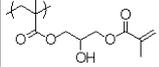
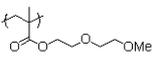
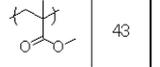
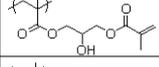
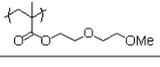
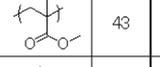
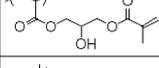
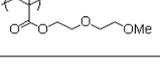
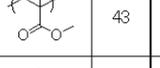
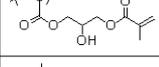
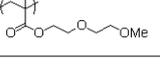
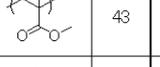
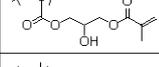
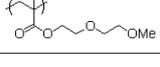
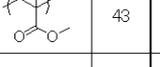
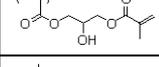
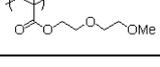
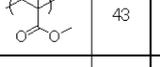
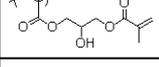
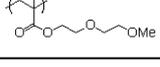
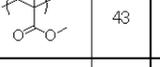
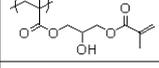
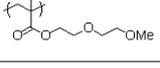
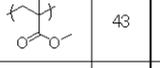
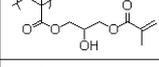
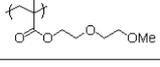
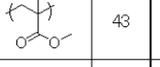
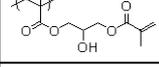
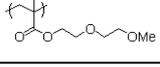
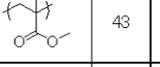
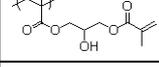
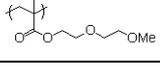
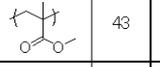
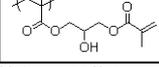
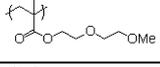
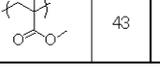
* 2 : () 内はそれぞれのユニットのモル比を表す。

【 0 0 5 5 】

10

20

【表7】

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | | | Mw |
|------------|-------|-------------------|---|-----|---|-----|--|-----|------|
| | 番号 | モル% ^{*1} | 重合性基 | モル% | 親水性基 | モル% | その他 | モル% | |
| P-24 | SB-1 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.7万 |
| P-25 | SB-3 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |
| P-26 | SB-4 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.6万 |
| P-27 | SB-5 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.6万 |
| P-28 | SB-6 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.5万 |
| P-29 | SB-7 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 7.1万 |
| P-30 | SB-8 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 7.1万 |
| P-31 | SB-9 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.9万 |
| P-32 | SB-10 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-33 | SB-11 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.5万 |
| P-34 | SB-12 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.6万 |
| P-35 | SB-14 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |
| P-36 | SB-15 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-37 | SB-16 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-38 | SB-17 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.4万 |
| P-39 | SB-20 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |

*1：モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合（%）

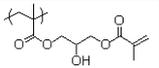
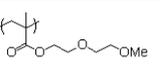
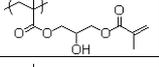
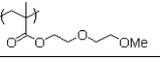
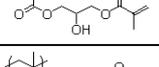
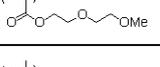
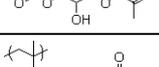
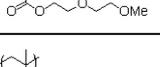
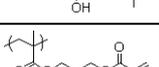
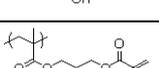
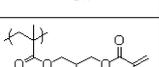
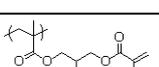
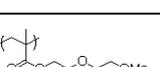
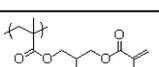
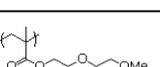
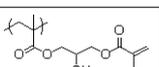
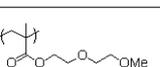
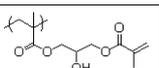
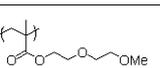
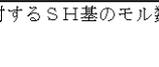
【0056】

10

20

30

【表 8】

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | Mw | | |
|------------|-------|-------|---|-----|---|-----|---|-----|------|
| | 番号 | モル%*1 | 重合性基 | モル% | 親水性基 | モル% | | その他 | モル% |
| P-40 | SB-26 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-41 | SB-32 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |
| P-42 | SB-38 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-43 | SB-37 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-44 | SC-1 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-45 | SC-2 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.4万 |
| P-46 | SC-4 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.4万 |
| P-47 | SC-5 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-48 | SD-2 | 0.8 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-49 | SD-3 | 0.8 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-50 | SD-4 | 0.8 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-51 | SD-5 | 0.8 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |

*1：モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合（%）

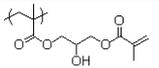
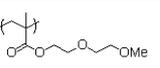
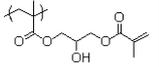
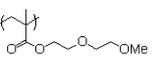
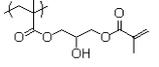
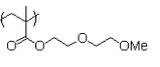
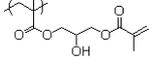
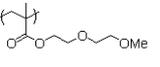
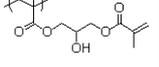
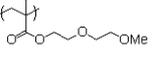
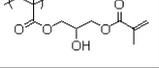
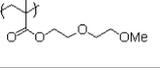
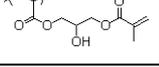
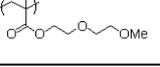
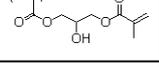
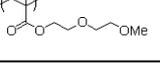
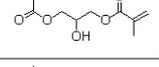
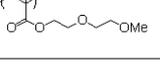
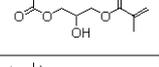
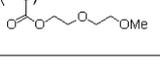
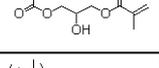
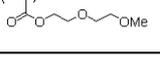
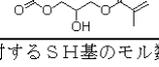
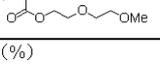
【 0 0 5 7 】

10

20

30

【表 9】

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | Mw | | |
|------------|-------|-------|---|-----|---|-----|---|-----|------|
| | 番号 | モル%*1 | 重合性基 | モル% | 親水性基 | モル% | | その他 | モル% |
| P-52 | SD-8 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-53 | SD-14 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.3万 |
| P-54 | SA-1 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.0万 |
| P-55 | SA-2 | 0.6 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-56 | SA-3 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 5.8万 |
| P-57 | SE-2 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-58 | SE-3 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.0万 |
| P-59 | SE-5 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.0万 |
| P-60 | SE-6 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |
| P-61 | SE-7 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |
| P-62 | SE-9 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.2万 |
| P-63 | SF-1 | 1 |  | 5 |  | 52 |  | 43 | 6.1万 |

*1：モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合（％）

【0058】

本発明の星型ポリマーは、前記の多官能チオール化合物の存在下で、ポリマー鎖を構成する前記モノマーをラジカル重合するなど、公知の方法によって合成可能である。

【0059】

本発明のバインダーの質量平均モル質量（Mw）は、5000以上50万以下が好ましく、1万以上25万以下がより好ましく、2万以上15万以下が特に好ましい。この範囲において、現像性と耐刷性がより良好になる。

【0060】

本発明のバインダーは、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。また、通常の直鎖型バインダーと併用してもよい。

本発明のバインダーの画像記録層中の含有率は、画像記録層の全固形分に対し、5質量％以上95質量％以下が好ましく、10質量％以上90質量％以下がより好ましく、15質量％以上85質量％以下が特に好ましい。

【0061】

<ラジカル重合性化合物>

本発明における画像記録層に用いる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ることが好ましく、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などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン

10

20

30

40

50

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多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若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、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、を含む参照文献に記載されている。

【0062】

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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、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テトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。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、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、エチレングリコ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、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0063】

また、イソシアネートとヒドロキシ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）で示されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0064】

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4) \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH} \quad (\text{A})$$

（ただし、 R^4 及び R^5 は、 H 又は CH_3 を示す。）

【0065】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に

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号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号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や、US7153632号公報、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-293223号公報記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

【0066】

上記の中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与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。

10

【0067】

これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5~75質量%、更に好ましくは10~70質量%、特に好ましくは15~60質量%の範囲で使用される。

【0068】

<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とは、ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。本発明において使用しうるラジカル重合開始剤としては、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。これらの中でも光重合開始剤が好ましい。

20

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)有機ボレート塩化合物、(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、(l)カルボン酸系化合物が挙げられる。

【0069】

(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。

30

(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。

(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。

(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。

(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。

(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。

40

(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。

(h)有機ボレート塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物等の、光又は熱により分解してラジカルを発生することができる有機ボレート塩化合物が好ましい。

(i)ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号に記載の化合物が挙げられる。

(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。

【0070】

50

(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)、特開平5-158230号公報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、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報、又はJ. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377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号の各明細書に記載のスルホニウム塩、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、光又は熱により分解してラジカルを発生することができるオニウム塩等が挙げられる。

10

(l) カルボン酸系化合物としては、例えば、米国特許2003/118939(A1)号明細書[0118]~[0164]、米国特許2004/091811(A1)号明細書[0065]~[0068]、米国特許2004/259027(A1)号明細書[0114]~[0162]、特開2005-059446号明細書[0071]~[0115]に記載の化合物、等が挙げられる。

20

【0071】

上記ラジカル開始剤としては、(g)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(h)有機ボレート塩化合物、(k)オニウム塩化合物又は(l)カルボン酸系化合物、が好ましく、(h)有機ボレート塩化合物、(k)オニウム塩化合物又は(l)カルボン酸系化合物、がより好ましく、(k)オニウム塩化合物が特に好ましい。オニウム塩化合物のなかではヨードニウム塩、スルホニウム塩又はアジニウム塩が好ましい。

30

これらのラジカル重合開始剤は、1種類のみを単独で使用してもよいし、2種類以上を併用しても良い。併用する場合は、(k)オニウム塩化合物と、(h)有機ボレート塩化合物又は(l)カルボン酸系化合物とを併用することが特に好ましい。なお、(k)オニウム塩化合物と(h)有機ボレート塩化合物を併用する場合は、両者がイオン対を形成した化合物も好適に使用することができる。

以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0072】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物の例としては、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)ピイミダゾール、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等が挙げられる。ヘキサアリアルピイミダゾール化合物は、300~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

40

【0073】

50

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシ基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、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。

10

【0074】

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)スルホニウム = 3, 5 - ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンシルホナート、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

20

【0075】

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 - トルエンシルホナート、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シルホナート、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。

30

【0076】

有機ボレート塩化合物の具体例としては、テトラフェニルボレート塩、テトラトリルボレート塩、テトラキス(4 - メトキシフェニル)ボレート塩、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩、テトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート塩、テトラキス(4 - クロロフェニル)ボレート塩、テトラキス(4 - フルオロフェニル)ボレート塩、テトラキス(2 - チエニル)ボレート塩、テトラキス(4 - フェニルフェニル)ボレート塩、テトラキス(4 - t - ブチルフェニル)ボレート塩、エチルトリフェニルボレート塩、ブチルトリフェニルボレート塩等が挙げられる。これらのボレート塩のカウンターカチオンとしては、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、アジニウムカチオン等の公知のカチオンが挙げられる。

40

【0077】

カルボン酸系化合物の具体例としては、N - フェニルイミノジ酢酸、(p - アセトアミドフェニルイミノ)ジ酢酸、4 - [ビス(カルボキシメチル)アミノ]安息香酸、3 - [

50

ビス(カルボキシメチル)アミノ]-2-ナフタレンカルボン酸、N,N'-1,3-フェニレンビスグリシン、N,N'-1,3-フェニレンビス〔N-(カルボキシメチル)〕グリシン、N,N'-1,2-フェニレンビス〔N-(カルボキシメチル)〕グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-メトキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3-メトキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3-ヒドロキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-プロモフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-クロロフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-エチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3,4-ジメチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3,5-ジメチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(2,6-ジメチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-メチルグリシン、N,N-ジフェニルグリシン、N-フェニル-N-(フェニルアミノカルボニルメチル)グリシン、N-フェニル-N-(エトキシカルボニルメチル)グリシン、N-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-N-(メトキシカルボニルメチル)グリシン、N-(4-ジメチルアミノフェニル)-N-(メトキシカルボニルメチル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-エチルアントラニル酸、N-(2-カルボキシフェニル)グリシン、o-ジアニジン-N,N,N',N'-テトラ酢酸、N,N'-(1,2-エタンジイルビス(オキシ-2,1-フェニレン)ビス(N-(カルボキシメチル)グリシン、4-カルボキシフェノキシ酢酸、カテコール-O,O'-ジ酢酸、4-メチルカテコール-O,O'-ジ酢酸、レゾルシノール-O,O'-ジ酢酸、ハイドロキノ-ン-O,O'-ジ酢酸、4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ酢酸、2-(カルボキシメチルチオ)安息香酸、3-[(カルボキシメチル)チオ]-2-ナフタレンカルボン酸、N-フェニルグリシン、(2-メトキシフェノキシ)酢酸、フェノキシ酢酸、(3,4-ジメトキシフェニルチオ)酢酸、インドール-3-酢酸、4-ジメチルアミノフェニル酢酸、フェニルチオ酢酸、N-メチルインドール-3-酢酸、4-ジメチルアミノフェニル酢酸等が挙げられる。

【0078】

オニウム塩は、750~1400nmの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

【0079】

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

【0080】

<その他の化合物>

また、その他の添加剤として以下の化合物を含むこともできる。

【0081】

<増感色素>

画像記録層に用いる増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、前記重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300~450nm又は750~1400nmの波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0082】

300~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、スチリル類、オキサゾール類等の色素を挙げることができる。

300~450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0083】

10

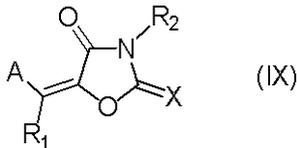
20

30

40

50

【化3】



【0084】

一般式 (IX) 中、A は置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を表し、X は酸素原子、硫黄原子又は = N (R₃) を表す。R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立に、1 価の非金属原子団を表し、A と R₁ 又は R₂ と R₃ は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

一般式 (IX) について更に詳しく説明する。R₁、R₂ 又は R₃ で表される 1 価の非金属原子団は、好ましくは、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0085】

このような増感色素の具体例としては、特開 2007-58170 号公報の段落番号 [0047] ~ [0053]、特開 2007-93866 号の段落番号 [0036] ~ [0037]、特開 2007-72816 号公報の段落番号 [0042] ~ [0047] に記載の化合物が好ましく用いられる。

また、特開 2006-189604 号、特開 2007-171406 号、特開 2007-206216 号、特開 2007-206217 号、特開 2007-225701 号、特開 2007-225702 号、特開 2007-316582 号、特開 2007-328243 号の各公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【0086】

続いて、750 ~ 1400 nm の波長域に極大吸収を有する増感色素 (以降、赤外線吸収剤と称することもある) について記載する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

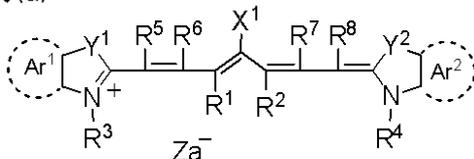
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊) 等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

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、スクアリリウム色素、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。

【0087】

【化4】

一般式(a)



【0088】

一般式 (a) 中、X¹ は、水素原子、ハロゲン原子、- X² - L¹ 又は以下に示す基を表す。ここで、X² は酸素原子、- N L² - 又は硫黄原子を示し、L¹、L² は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、アリール基、ヘテロ原子 (N、S、O、ハロゲン原子、Se) を有するアリール基、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。

以下に示す基の X^a は後述する Z^a と同義である。R^a は、水素原子又はアルキル

10

20

30

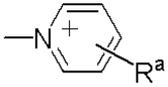
40

50

基、アリアル基、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。

【0089】

【化5】



Xa^{-}

【0090】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 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い。また R^1 及び R^2 は互いに連結し環を形成してもよく、環を形成する際は 5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

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アリアル基を示す。好ましいアリアル基としては、ベンゼン環基及びナフタレン環基が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数 12 以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数 12 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、硫黄原子又は炭素数 12 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数 20 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 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。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を示す。原料の入手容易性から、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 (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 Za^{-} は必要ない。好ましい Za^{-} 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。

【0091】

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] に記載の化合物、特開 2002 - 023360 号公報の段落番号 [0016] ~ [0021]、特開 2002 - 040638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載の化合物、好ましくは特開 2002 - 278057 号公報の段落番号 [0034] ~ [0041]、特開 2008 - 195018 号公報の段落番号 [0080] ~ [0086] に記載の化合物、特に好ましくは特開 2007 - 90850 号公報の段落番号 [0035] ~ [0043] に記載の化合物が挙げられる。

また特開平 5 - 5005 号公報の段落番号 [0008] ~ [0009]、特開 2001 - 222101 号公報の段落番号 [0022] ~ [0025] に記載の化合物も好ましく使用することが出来る。

【0092】

赤外線吸収染料は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開 2008 - 195018 号公報の段落番号 [0072] ~ [0076] に記載の化合物が好ましい。

増感色素の含有量は、画像記録層の全固形分 100 質量部に対し、好ましくは 0.05 ~ 30 質量部、更に好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、特に好ましくは 0.2 ~ 10 質量部である。

【0093】

<疎水化前駆体>

画像記録層には、現像性又は機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を含有させる

10

20

30

40

50

ことができる。疎水化前駆体とは、熱及び/又は光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粒子、重合性基を有するポリマー微粒子、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1つであることが好ましい。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。

【0094】

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、特開平9-131850号公報、特開平9-171249号公報、特開平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ができる。

10

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若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

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0.01~2.0 μm が好ましい。

20

【0095】

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。

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、重合性基であることが好ましく、その例として、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、エポキシ基、オキセタニル基など)、付加反応を行うイソシアナ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ができる。

30

【0096】

本発明に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。

40

本発明に用いられるマイクロゲルは、その中又は表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基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。

【0097】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化若しくはマイクロゲル化するには、公知の方法が適用できる。

マイクロカプセルあるいはマイクロゲルの平均粒径は、0.01~3.0 μm が好ましく

50

、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。

疎水化前駆体の含有量は、画像記録層全固形分の5 ~ 90質量%が好ましい。

【0098】

<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、後述の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。

10

【0099】

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。

【0100】

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、特開2008-284858号公報段落番号[0021]~[0037]、特開2009-90645号公報段落番号[0030]~[0057]に記載の化合物などが挙げられる。

20

【0101】

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。具体例としては、特開2009-208458号公報段落番号[0089]~[0105]に記載のポリマーが挙げられる。

30

【0102】

上記アンモニウム塩含有ポリマーは、特開2009-208458号公報段落番号[0085]に記載の測定方法で求められる還元比粘度(単位:ml/g)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。上記還元比粘度を質量平均モル質量(Mw)に換算すると、10000~150000が好ましく、17000~140000がより好ましく、20000~130000が特に好ましい。

40

【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-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比10/90 Mw4.5万)

(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-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80 Mw6.0万)

(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

50

- ート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70 Mw4.5万)
 (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 Mw6.0万)
 (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 Mw7.0万)
 (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-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比25/75 Mw6.5万)
 (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-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80 Mw6.5万)
 (8)2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=13-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-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80 Mw7.5万)
 (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-ジオキサヘプ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 Mw6.5万)

10

【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、0.1~15.0質量%がより好ましく、1~10質量%が更に好ましい。

20

【0105】

<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オール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類等が挙げられる。

30

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。

【0106】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、ブチルスルホン酸ナトリウム、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、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、特開2

40

50

007-276454号公報の段落番号〔0026〕～〔0031〕、特開2009-154525号公報の段落番号〔0020〕～〔0047〕に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

【0107】

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。これらの具体例としては、特開2007-276454号公報の段落番号〔0034〕～〔0038〕に記載の化合物が挙げられる。

ベタイン類としては、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。

【0108】

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。

低分子親水性化合物の画像記録層中の含有量は、画像記録層全固形分に対して0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。低分子親水性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。

【0109】

<その他の成分>

画像記録層は、連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版(高分子学会編、2005年)683-684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。本発明の画像記録層には、特に、チオール化合物(例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類等)を好ましく用いることができる。

連鎖移動剤の好ましい含有量は、画像記録層の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.01～20質量部、更に好ましくは1～10質量部、特に好ましくは1～5質量部である。

【0110】

画像記録層には、更に、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進や塗布面状の向上のための界面活性剤、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上のための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、画像記録層の製造中又は保存中における重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体などの疎水性低分子化合物、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機微粒子、有機微粒子、感度の向上のための増感剤、可塑性の向上のための可塑剤等を挙げることができる。これらの化合物はいずれも公知のもの、例えば、特開2007-206217号公報の段落番号〔0161〕～〔0215〕、特表2005-509192号公報の段落番号〔0067〕、特開2004-310000号公報の段落番号〔0023〕～〔0026〕及び〔0059〕～〔0066〕に記載の化合物を使用することができる。界面活性剤については、後述の現像液に添加してもよい界面活性剤を使用することもできる。

【0111】

<画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各画像記録層成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。使用する溶剤としては、2-ブタノン、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、 γ -ブチラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

【0112】

画像記録層の塗布量(固形分)は、 $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。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、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等が挙げられる。

【0113】

<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の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。

【0114】

下塗り層に用いる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基を有するものが好ましい。更に、スルホ基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。これらの化合物は、低分子でも高分子ポリマーであってもよい。又、これらの化合物は必要に応じて2種以上を混合して使用してもよい。

【0115】

高分子ポリマーである場合は、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。支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水基としては、スルホ基が好ましい。架橋性基としてはメタクリル基、アリル基などが好ましい。

この高分子ポリマーは、高分子ポリマーの極性置換基と、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。

【0116】

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好適に挙げられる。特開2005-238816、特開2005-125749、特開2006-239867、特開2006-215263号の各公報記載の架橋性基(好ましくは、エチレン性不飽和結合基)、支持体表面に相互作用する官能基、及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものも好ましく用いられる。

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ポリマーが挙げられる。

【0117】

下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子ポリマー1g当たり、好ましくは $0.1 \sim 10.0 \text{ mmol}$ 、最も好ましくは $0.2 \sim 5.5 \text{ mmol}$ である。

下塗り層用の高分子ポリマーは、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1万～100万であるのがより好ましい。

【0118】

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。

10

【0119】

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。

【0120】

<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。

20

【0121】

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。

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

【0122】

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

30

【0123】

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6-35174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。

【0124】

〔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)を設けることができる。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、及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。

40

【0125】

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、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。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。

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシル基又はスルホ基を有する酸変性ポリ

50

ビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号公報、特開2006-259137号公報記載の変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

【0126】

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。

【0127】

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、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0128】

〔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、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。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。

以下、更に詳細に説明する。

【0129】

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光源の波長は $300 \sim 450 \text{ nm}$ 又は $750 \sim 1400 \text{ nm}$ が好ましく用いられる。 $300 \sim 450 \text{ nm}$ の光源の場合は、この波長領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に有する平版印刷版原版が好ましく用いられ、 $750 \sim 1400 \text{ nm}$ の光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を画像記録層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられる。 $300 \sim 450 \text{ nm}$ の光源としては、半導体レーザーが好適である。 $750 \sim 1400 \text{ nm}$ の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。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。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ことが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

特に限定されないが、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を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。

【0130】

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。

【0131】

10

20

30

40

50

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。

【0132】

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。

【実施例】

【0133】

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。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均分子量(Mw)であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0134】

〔合成例〕

(1) SB-2の合成

ジペンタエリスリトール：2.54g、3-メルカプトプロピオン酸：70.1g、p-トルエンスルホン酸1水和物：1.90gをn-ヘキサン：200mLに混合し、ディーンスタークトラップを用いて、トラップ上に約11mLの水層が共沸されたことを確認するまで還流を続けた。室温まで冷却した後、酢酸エチル：500mLを加えて反応液を希釈した。この有機溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液：300mLと1Lビーカー内で混合し、発泡が無くなるまで室温にて攪拌を続けた。前述の混合液を分液ロートに移して水層を除去した後、蒸留水：200mL、飽和食塩水：200mLで順次洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、減圧下において濃縮するとSB-2：7.8gが無色油状物として得られた。得られたSB-2は、¹H-NMRから、SB-2：酢酸エチル=90：10(質量比)の混合物であった。

【0135】

(2) バインダーP-1の合成

500mLの三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール：69.18gを秤取り、窒素気流下、70℃に加熱した。この反応容器に、ブレンマーPME-100(メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート、日本油脂(株)製)：52.90g、メチルメタクリレート：35.17g、メタクリル酸：6.05g、ヘキサキス(3-メルカプトプロピオン酸)ジペンタエリスリトール：0.917g、V-601(2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、和光純薬工業(株)製)：0.809g、1-メトキシ-2-プロパノール：70.10gから成る混合溶液を2時間30分かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間反応を続けた。2時間後、V-601：0.081g、1-メトキシ-2-プロパノール：3.32gから成る混合溶液を加え、90℃に昇温して2.5時間反応を続けた。反応終了後、室温まで反応液を冷却した。

上記の反応溶液に1-メトキシ-2-プロパノール：97.73g、4-ヒドロキシテトラメチルピペリジンN-オキシド：0.23g、グリシジルメタクリレート：6.49g、ベタイン：0.90gを加えてよく攪拌した後、92℃にて24時間加熱した。24時間後、室温まで反応溶液を冷却した後、1-メトキシ-2-プロパノール：78.84gを加えて希釈した。こうして得られたバインダーP-1は、固形分濃度：23質量%、GPCで測定したポリスチレン換算質量平均分子量は6.5万であった。

【0136】

(3) バインダーP-2、P-4、P-5の合成

グリシジルメタクリレートの代わりにグリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルを使用した以外は、P-1と同様にしてバインダーP-2、P-4、P-5を合成した。

【0137】

(4) バインダーP-3の合成

500 mLの三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール：69.18 gを秤取り、窒素気流下、70 に加熱した。この反応容器に、ブレンマーPME-100（日本油脂（株）製）：52.90 g、メチルメタクリレート：35.17 g、メタクリル酸：6.05 g、ヘキサキス（3-メルカプトプロピオン酸）ジペンタエリスリトール：0.917 g、V-601（和光純薬工業（株）製）：0.809 g、1-メトキシ-2-プロパノール：70.10 gから成る混合溶液を2時間30分かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間反応を続けた。2時間後、V-601：0.081 g、1-メトキシ-2-プロパノール：3.32 gから成る混合溶液を加え、90 に昇温して2.5時間反応を続けた。反応終了後、室温まで反応液を冷却した。

上記の反応溶液に1-メトキシ-2-プロパノール：97.73 g、4-ヒドロキシテトラメチルピペリジンN-オキシド：0.23 g、4-クロロメチルスチレン：6.97 g、1N水酸化ナトリウム水溶液：35 mLを加えてよく攪拌した後、92 にて24時間加熱した。24時間後、室温まで反応溶液を冷却した後、1-メトキシ-2-プロパノール：78.84 gを加えて希釈した。こうして得られた溶液を、良く攪拌したイオン交換水：10Lにゆっくりと滴下してバインダーを析出させた。析出したバインダーをろ過して減圧下で十分に乾燥させた後、1-メトキシ-2-プロパノールに再度溶解させてバインダーP-3の1-メトキシ-2-プロパノール溶液を得た。得られたバインダーP-3は、固形分濃度：23質量%、GPCで測定したポリスチレン換算質量平均分子量は6.2万であった。

【0138】

(5) バインダーP-6の合成

4-クロロメチルスチレンをN-プロモプロピルメタクリルアミドに変更した以外は、P-3と同様にしてバインダーP-6を合成した。

【0139】

<実施例1～6及び比較例1～3>

〔平版印刷版原版(1)～(9)の作製〕

【0140】

(支持体の作製(その1))

厚さ0.3 mmのJIS-A-1050に従うアルミニウム板を用い、下記に示す工程(a)～(k)をこの順序で実施して処理した。

【0141】

(a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は8 μm、最大粒径は50 μmであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長50 mm、毛の直径は0.3 mmであった。ナイロンブラシは300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（200 mm）の距離は300 mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200 rpmであった。

【0142】

(b) アルカリエッチング処理

得られたアルミニウム板に温度70 のNaOH水溶液（濃度26質量%、アルミニウ

ムイオン濃度 6.5 質量%) をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m^2 溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0143】

(c) デスマット処理

温度 30 の硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0144】

(d) 電気化学的粗面化処理

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 10.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / リットル)、温度 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 ms、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。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのもを使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

10

【0145】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 32 で行い、アルミニウム板を 0.20 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。エッチング量は、 3.5 g/m^2 であった。

20

【0146】

(f) デスマット処理

温度 30 の硝酸濃度 15 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 4.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

30

【0147】

(g) 電気化学的粗面化処理

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、塩酸 7.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / リットル含む。) 、温度 35 であった。交流電源波形は矩形波であり、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。電解槽はラジアルセルタイプのもを使用した。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm^2 であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

40

【0148】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 32 で行い、アルミニウム板を 0.10 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0149】

50

(i) デスマット処理

温度 60 の硫酸濃度 25 質量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0150】

(j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 170 g / リットル (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。)、温度は 43 であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。電流密度はともに約 30 A / dm² であった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g / m² であった。

【0151】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

得られたアルミニウム板を温度 30 の 3 号ケイ酸ソーダ 1 質量%水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理 (シリケート処理) を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行うことにより、アルミニウム支持体を作製した。その際のシリケート付着量はいずれも 3.6 mg / m² であった。

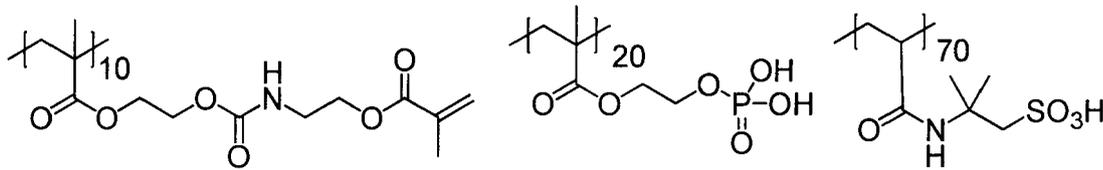
【0152】

(下塗り層の形成)

得られた支持体上に、下記構造の高分子化合物 (1) (質量平均モル質量 (Mw) 35000) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で 60 秒間乾燥して変色下塗り層を形成した。塗布量は、0.01 g / m² であった。

【0153】

【化6】



高分子化合物 (1)

【0154】

(画像記録層の形成)

引き続き、下記組成の画像記録層塗布液 (1) をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m² の画像記録層を形成して平版印刷版原版を得た。

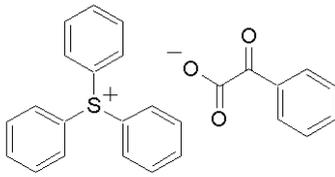
【0155】

画像記録層塗布液 (1)

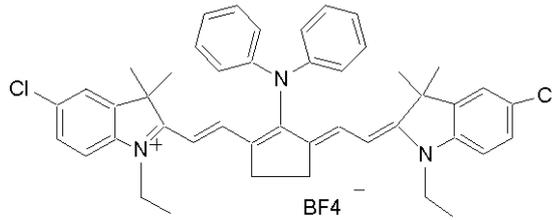
| | | |
|--|---------|----|
| ・表 5 に記載のバインダー | 0.50 g | |
| ・重合性化合物 | 1.00 g | 40 |
| イソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、NK エステル M - 315) | | |
| ・下記ラジカル重合開始剤 (1) | 0.20 g | |
| ・下記赤外線吸収剤 (1) | 0.05 g | |
| ・下記フッ素系界面活性剤 (1) | 0.05 g | |
| ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール | 18.00 g | |

【0156】

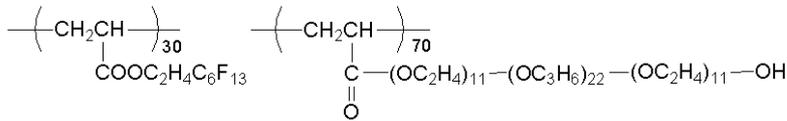
【化7】



ラジカル重合開始剤 (1)



赤外線吸収剤 (1)



フッ素系界面活性剤 (1)

(Mw13,000)

10

【0157】

〔平版印刷版原版的露光及び印刷〕

上記各平版印刷版原版的を水冷式40W赤外線半導体レーザ搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版的を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水(EU-3(富士フィルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(DIC(株)製)とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を行った。

20

【0158】

〔評価〕

(1) 現像性

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。

(2) 耐刷性

上述したように、印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、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、耐刷性を評価した。

30

各実施例及び比較例について(1)及び(2)の評価結果を表5に示す。

【0159】

【表10】

表5 実施例1～6及び比較例1～3

| | 平版印刷版原版的 | バインダー | 耐刷性(枚) | 現像性(枚) |
|------|----------|-------|--------|--------|
| 実施例1 | (1) | P-1 | 3万 | 8 |
| 実施例2 | (2) | P-2 | 3万 | 8 |
| 実施例3 | (3) | P-3 | 2.4万 | 8 |
| 実施例4 | (4) | P-4 | 2.6万 | 8 |
| 実施例5 | (5) | P-5 | 2万 | 8 |
| 実施例6 | (6) | P-6 | 2.8万 | 8 |
| 比較例1 | (7) | C-1 | 1万 | 10 |
| 比較例2 | (8) | C-2 | 0.8万 | 12 |
| 比較例3 | (9) | C-3 | 1万 | 500 |

*比較例で用いたバインダーC-1～C-3は下記表6に示す。

40

【0160】

【表 1 1】

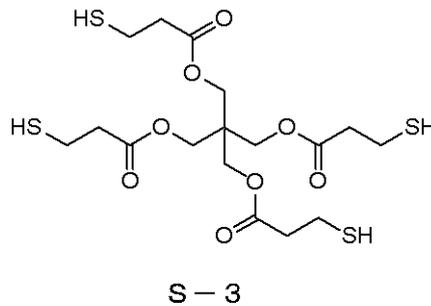
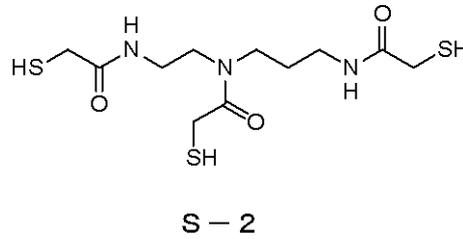
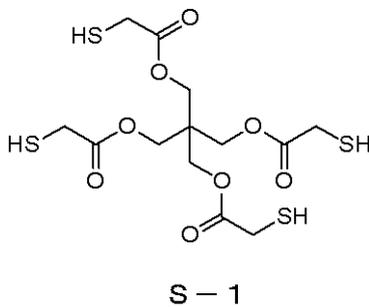
表6 比較例用バインダー

| ポリマー 番号 | 中心核 | | ポリマー鎖 | | | | | | |
|------------|------|-----------------------|--|---------|--|---------|------|---------|----|
| | 番号 | モル % ^{*1} | 重合性基 | モル % | 親水性基 | モル % | その他 | モル % | Mw |
| C-1 | S-1 | 0.5 | | | <td>60</td> <td>5.0万</td> | 60 | 5.0万 | | |
| C-2 | S-2 | 0.5 | | | <td>80</td> <td>7.0万</td> | 80 | 7.0万 | | |
| C-3 | SB-2 | 1.01 | | | <td>62</td> <td>5.8万</td> | 62 | 5.8万 | | |
| C-4 | S-3 | 1.8 | <td>6</td> <td> <p>* 1 : モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合 (%) * 2 : () 内はそれぞれのユニットのモル比を表す。</p> </td> | 6 | <p>* 1 : モノマー全モル数に対するSH基のモル数の割合 (%) * 2 : () 内はそれぞれのユニットのモル比を表す。</p> | | | | |

【 0 1 6 1】

【化 8】

比較例バインダーの中心核



【 0 1 6 2】

表 5 から明らかなように、本発明のバインダーは、従来のバインダーに比べて耐刷性と現像性に優れる。

【 0 1 6 3】

< 実施例 7 ~ 1 5 >

〔平版印刷版原版 (1 0) ~ (1 8) の作製〕

【 0 1 6 4】

(下塗り層の形成)

上記のようにして得られたアルミ支持体上に、上記高分子化合物 (1) (Mw 3 5 0 0 0) のメタノール溶液をワイヤーバーで塗布し、80 で60秒間乾燥して下塗り層を形成した。塗布量は、0 . 0 2 g / m²であった。

【 0 1 6 5】

(画像記録層の形成)

下塗り層を有する上記支持体上に、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 . 0 g / m² の画像記録層を形成した。画像記録層塗布液 (2) は、下記感光液 (1) 及びマイクロカプセル液 (2) を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

10

20

30

40

50

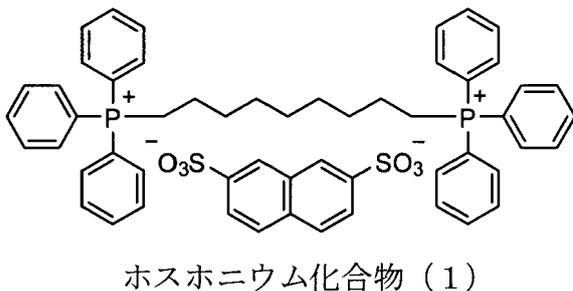
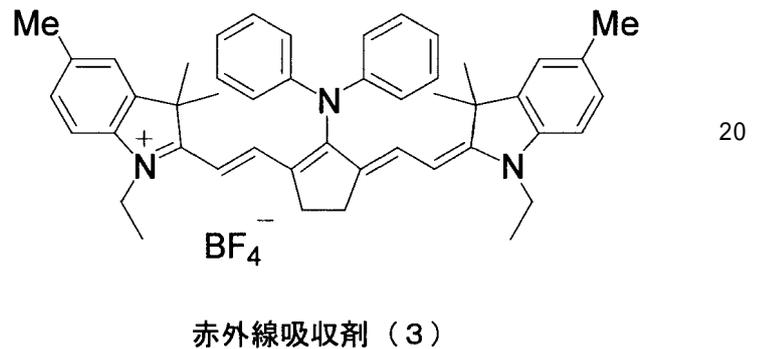
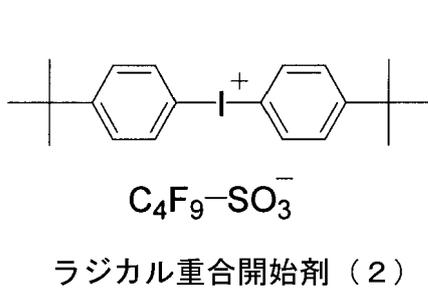
【 0 1 6 6 】

感光液 (1)

| | | |
|---|-------------|----|
| ・ バインダー (表 7 に 記 載) | 0 . 1 6 2 g | |
| ・ 上 記 ラジカル 重 合 開 始 剤 (1) | 0 . 1 6 0 g | |
| ・ 下 記 ラジカル 重 合 開 始 剤 (2) | 0 . 1 8 0 g | |
| ・ 下 記 赤 外 線 吸 収 剤 (3) | 0 . 0 2 0 g | |
| ・ 重 合 性 化 合 物 | 0 . 3 8 5 g | |
| イソシアヌル酸 E O 変 性 ジアクリレート (アロニックス M - 2 1 5 、 東 亜 合 成 (株) 製) | | |
| ・ 上 記 フッ素系 界 面 活 性 剤 (1) | 0 . 0 4 4 g | 10 |
| ・ 下 記 ホスホニウム 化 合 物 (1) | 0 . 0 2 0 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 . 2 1 0 g | |

【 0 1 6 7 】

【 化 9 】



【 0 1 6 8 】

マイクロカプセル液 (2)

| | | |
|------------------------------------|-------------|----|
| ・ 下 記 の 通 り 合 成 し た マイクロカプセル (2) | 2 . 6 4 0 g | 40 |
| ・ 水 | 2 . 4 2 5 g | |

【 0 1 6 9 】

マイクロカプセル (2) の 合 成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井化学 (株) 製、タケネート D - 1 1 0 N、75 質量 % 酢酸エチル溶液) 1 0 g、SR - 3 9 9 (ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、SARTOMER 社 製) 6 . 0 0 g、パイオン A - 4 1 C (アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム塩、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。水相成分としてポリビニルアルコール ((株) クラレ 製 PVA - 2 0 5) の 4 質 量 % 水 溶 液 3 7 . 5 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 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 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40 で 2 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0.2 μm であった。

【0170】

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、125 75 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を得た。

【0171】

保護層塗布液(1)

- ・ポリビニルアルコール(6 質量%水溶液) 2.24 g
- (株)クラレ製 PVA105、けん化度 98.5 モル%、重合度 500) 10
- ・ポリビニルピロリドン(K30) 0.0053 g
- ・界面活性剤(日本エマルジョン(株)製エマレックス710) 1 質量%水溶液 2.15 g
- ・鱗状合成雲母(3.4 質量%水分散物) 3.75 g
- (UNICOO(株)製 MEB3L、平均粒径 1~5 μm)
- ・蒸留水 10.60 g

【0172】

〔平版印刷版原版の露光及び印刷〕

上記各平版印刷版原版を水冷式 40 W 赤外線半導体レーザ搭載の Creo 社製 Trend setter 3244 VX にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 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現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機 SOR-M のシリンダーに取り付けた。湿し水(EU-3(富士フィルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))と TRANS-G(N) 墨インキ(DIC(株)製)とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時 6000 枚の印刷速度で、特菱アート(76.5 kg)紙に印刷を行った。

【0173】

〔評価〕

(1) 現像性

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。

(2) 耐刷性

上述したように、印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、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、耐刷性を評価した。

各実施例及び比較例について(1)及び(2)の評価結果を表7に示す。

【0174】

【表12】

表7 実施例7~15

| | 平版印刷版原版 | バインダー | 耐刷性(枚) | 現像性(枚) |
|-------|---------|-------|--------|--------|
| 実施例7 | (10) | P-15 | 2.5万 | 10 |
| 実施例8 | (11) | P-16 | 2.6万 | 10 |
| 実施例9 | (12) | P-17 | 3.0万 | 10 |
| 実施例10 | (13) | P-18 | 2.6万 | 10 |
| 実施例11 | (14) | P-19 | 3.1万 | 6 |
| 実施例12 | (15) | P-20 | 3.0万 | 7 |
| 実施例13 | (16) | P-21 | 2.8万 | 8 |
| 実施例14 | (17) | P-22 | 2.5万 | 10 |
| 実施例15 | (18) | P-23 | 3.1万 | 6 |

【0175】

表7より明らかのように、本発明のバインダーを用いた実施例は、良好な現像性と耐刷性を示した。

【0176】

10

20

30

40

50

< 実施例 16 ~ 56 及び比較例 4 ~ 7 >

[平版印刷版原版 (19) ~ (63) の作製]

【 0177 】

(支持体の作製 (その 2))

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

10

【 0178 】

次に、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量 % 含む)、液温 50 であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【 0179 】

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 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50 C/dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に 15 質量 % 硫酸水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量 % 含む) を電解液として電流密度 15 A/dm^2 で 2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体 (1) を作製した。

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 で 10 秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体 (2) を得た。Si の付着量は 10 mg/m^2 であった。この基板の中心線平均粗さ (Ra) を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.51 μm であった。

30

【 0180 】

(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 20 mg/m^2 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。

【 0181 】

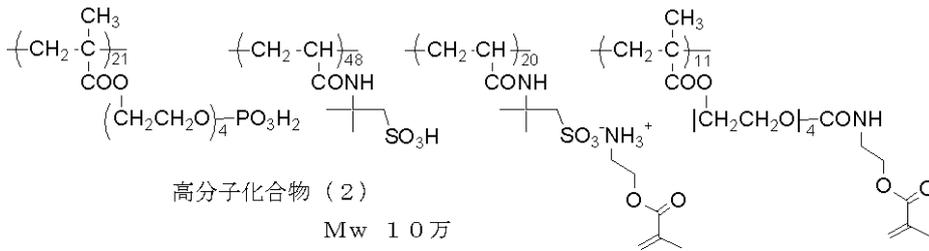
< 下塗り層用塗布液 (1) >

| | | |
|---------------------|---------|--|
| ・ 下記構造の高分子化合物 (2) | 0.18 g | |
| ・ ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 | 0.10 g | |
| ・ メタノール | 55.24 g | |
| ・ 水 | 6.15 g | |

40

【 0182 】

【化 1 0】



【0183】

(画像記録層の形成)

10

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(3)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(3)は下記感光液(2)及びマイクロゲル液(2)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0184】

<感光液(2)>

| | | |
|---|--------|----|
| ・表8に記載のバインダー | 0.240g | |
| ・赤外線吸収染料(4)〔下記構造〕 | 0.030g | |
| ・ラジカル重合開始剤(3)〔下記構造〕 | 0.162g | 20 |
| ・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 (NKエステルA-9300、新中村化学(株)製) | 0.192g | |
| ・低分子親水性化合物 | | |
| トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート | 0.062g | |
| ・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕 | 0.050g | |
| ・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕 | 0.055g | |
| ・感脂化剤 | | |
| ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩 | 0.018g | |
| ・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4.4g/ml〕 | 0.035g | 30 |
| ・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕 | 0.008g | |
| ・2-ブタノン | 1.091g | |
| ・1-メトキシ-2-プロパノール | 8.609g | |

【0185】

<マイクロゲル液(2)>

| | |
|------------|--------|
| ・マイクロゲル(1) | 2.640g |
| ・蒸留水 | 2.425g |

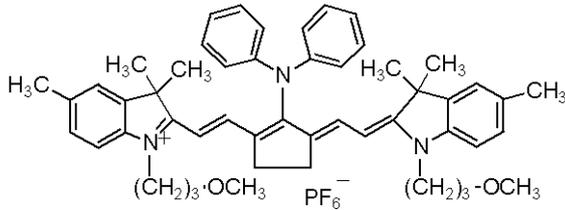
【0186】

上記の、赤外線吸収染料(4)、ラジカル重合開始剤(3)、ホスホニウム化合物(1)、低分子親水性化合物(1)、及びアンモニウム基含有ポリマーの構造は、以下に示す通りである。

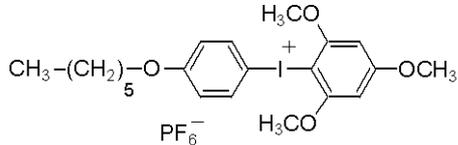
40

【0187】

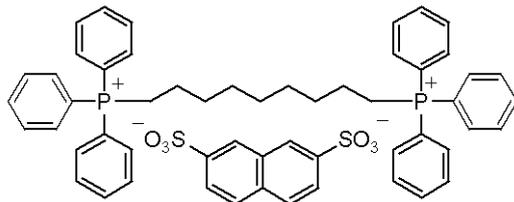
【化 1 1】



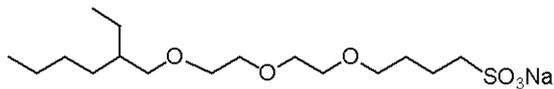
赤外線吸収染料 (4)



ラジカル重合開始剤 (3)



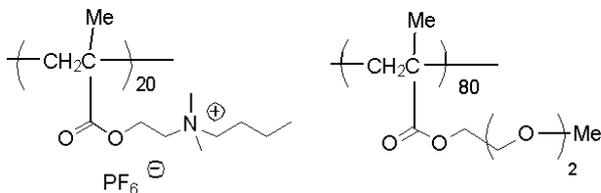
ホスホニウム化合物 (1)



低分子親水性化合物 (1)

【0188】

【化 1 2】



アンモニウム基含有ポリマー

【0189】

- 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）10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15g、及びパイニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-205）の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、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0.2μmであった。

【0190】

10

20

30

40

50

(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(2)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/m^2 の保護層を形成して平版印刷版原版(19)~(63)を得た。

【0191】

<保護層用塗布液(2)>

- ・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CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300)6質量%水溶液 0.55 g
- ・ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500)6質量%水溶液 0.03 g
- ・日本エマルジョン(株)製界面活性剤(エマレックス710)1質量%水溶液 0.86 g
- ・イオン交換水 6.0 g

10

【0192】

(無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100(コープケミカル(株)製)6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が $3\mu\text{m}$ 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100以上であった。

【0193】

[平版印刷版原版の評価]

20

【0194】

(1)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1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び $20\mu\text{m}$ 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。

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LITHRONE26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NEW CERVO(X)墨インキ(東京インキ(株)製)とを用い、LITHRONE26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(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

30

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8に示す。

【0195】

(2)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8に示す。

40

【0196】

【表 1 3】

表 8 実施例 1 6 ~ 5 6 及び比較例 4 ~ 7

| | 平版印刷版原版 | バインダー | 耐刷性(枚) | 現像性(枚) |
|--------|---------|-------|--------|--------|
| 実施例 16 | (19) | P-23 | 5.0万 | 9 |
| 実施例 17 | (20) | P-24 | 4.2万 | 13 |
| 実施例 18 | (21) | P-25 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 19 | (22) | P-26 | 4.9万 | 10 |
| 実施例 20 | (23) | P-27 | 4.9万 | 10 |
| 実施例 21 | (24) | P-28 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 22 | (25) | P-29 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 23 | (26) | P-30 | 4.9万 | 10 |
| 実施例 24 | (27) | P-31 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 25 | (28) | P-32 | 4.9万 | 10 |
| 実施例 26 | (29) | P-33 | 4.8万 | 10 |
| 実施例 27 | (30) | P-34 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 28 | (31) | P-35 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 29 | (32) | P-36 | 4.6万 | 11 |
| 実施例 30 | (33) | P-37 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 31 | (34) | P-38 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 32 | (35) | P-39 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 33 | (36) | P-40 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 34 | (37) | P-41 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 35 | (38) | P-42 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 36 | (39) | P-43 | 3.8万 | 15 |
| 実施例 37 | (40) | P-44 | 3.8万 | 15 |
| 実施例 38 | (41) | P-45 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 39 | (42) | P-46 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 40 | (43) | P-47 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 41 | (44) | P-48 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 42 | (45) | P-49 | 4.6万 | 12 |
| 実施例 43 | (46) | P-50 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 44 | (47) | P-51 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 45 | (48) | P-52 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 46 | (49) | P-53 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 47 | (50) | P-54 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 48 | (51) | P-55 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 49 | (52) | P-56 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 50 | (53) | P-57 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 51 | (54) | P-58 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 52 | (55) | P-59 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 53 | (56) | P-60 | 4.1万 | 13 |
| 実施例 54 | (57) | P-61 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 55 | (58) | P-62 | 4.8万 | 11 |
| 実施例 56 | (59) | P-63 | 4.1万 | 13 |
| 比較例 4 | (60) | C-1 | 3.0万 | 20 |
| 比較例 5 | (61) | C-2 | 2.8万 | 23 |
| 比較例 6 | (62) | C-3 | 3.0万 | 500 |
| 比較例 7 | (63) | C-4 | 3.1万 | 500 |

10

20

30

【0197】

表 8 より明らかなように、本発明のバインダーを用いると現像性と耐刷性が向上する。

【0198】

< 実施例 5 7 ~ 6 2 >

〔平版印刷版原版(64)~(69)の作製〕

【0199】

(下塗り層の形成)

上記支持体の作製(その2)で得られた支持体(2)上に、上記下塗り層用塗布液(1)を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 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。

【0200】

(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(4)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 g/m^2 の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(4)は下記感光液(3)及び上記マイクロゲル液(2)を塗布直前に

40

50

混合し攪拌することにより得た。

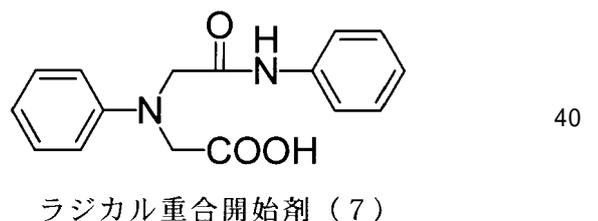
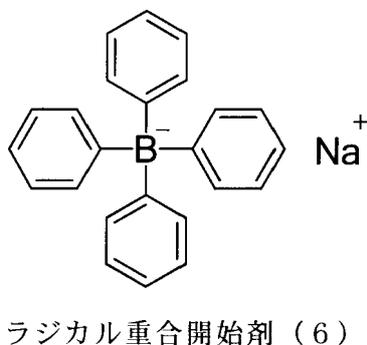
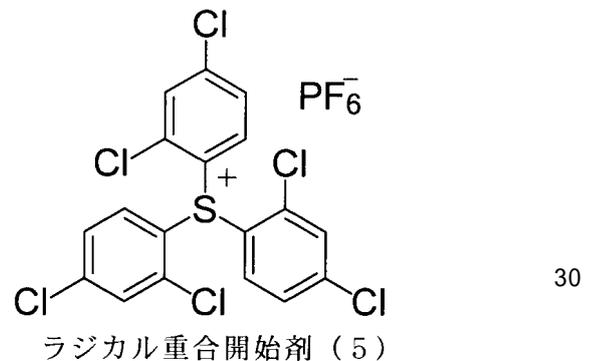
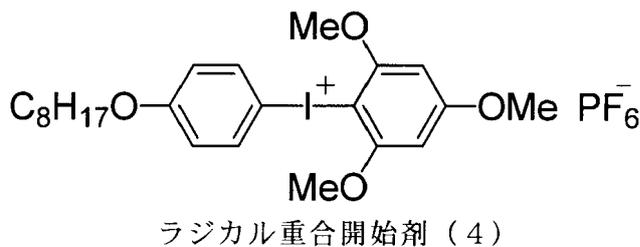
【0201】

<感光液(3)>

| | | |
|---|---------|----|
| ・バインダー P - 1 | 0.250 g | |
| ・赤外線吸収染料(4)〔上記構造〕 | 0.030 g | |
| ・表9に記載のラジカル重合開始剤 | 0.162 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 (NKエステルA-9300、新中村化学(株)製) | 0.192 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 | 0.062 g | |
| ・低分子親水性化合物(1)〔上記構造〕 | 0.050 g | |
| ・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔上記構造〕 | 0.055 g | |
| ・感脂化剤 | | |
| ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩 | 0.018 g | |
| ・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー 〔上記構造、還元比粘度44g/ml〕 | 0.035 g | |
| ・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕 | 0.008 g | |
| ・2-ブタノン | 1.091 g | |
| ・1-メトキシ-2-プロパノール | 8.609 g | 20 |

【0202】

【化13】



【0203】

(保護層の形成)

上記画像記録層上に、更に上記組成の保護層塗布液(2)をバー塗布した後、120、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版(64)~(69)を得た。

【0204】

〔平版印刷版原版の評価〕

【0205】

(1) 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 Luxe 1 PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機 LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製) / 水道水 = 2 / 98(容量比)の湿し水とNEW CERVO(X)墨インキ(東京インキ(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(76.5kg)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9に示す。

【0206】

(2) 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9に示す。

【0207】

【表14】

表9 実施例57～62

| | 平版印刷版原版 | 開始系 | | | 耐刷性 (枚) | 現像性 (枚) |
|-------|---------|----------------|----------------|--------|------------|------------|
| | | ラジカル 重合開始剤A | ラジカル 重合開始剤B | A/B質量比 | | |
| 実施例57 | (64) | (4) | 無し | | 5.5万 | 10 |
| 実施例58 | (65) | (4) | (6) | 89/11 | 8.0万 | 10 |
| 実施例59 | (66) | (4) | (7) | 80/20 | 7.0万 | 13 |
| 実施例60 | (67) | (5) | 無し | | 6.0万 | 12 |
| 実施例61 | (68) | (5) | (6) | 89/11 | 9.0万 | 14 |
| 実施例62 | (69) | (5) | (7) | 80/20 | 7.5万 | 15 |

10

20

30

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 7/031 (2006.01) G 0 3 F 7/031

(72)発明者 金久 真由子
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

(72)発明者 森 崇徳
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 BA06 CA05 EA04 GA60
2H114 AA04 AA23 AA27 AA28 BA02 DA23 DA27 DA31 DA35 DA36
DA47 DA48 DA52 DA54 DA58 DA74 EA03 EA06
2H125 AC02 AC06 AC10 AC12 AC38 AC43 AC46 AC48 AC49 AC57
AC63 AD19 AD20 AD28 AM10N AM10P AM22N AM26N AM26P AM27P
AM38N AM53N AM53P AM58N AM67P AM91N AM96N AM96P AN02N AN03P
AN05P AN11N AN11P AN12N AN31P AN38P AN47P AN59P AN62N AN67P
AN79P AN82P AN92P AP01N AP01P AP15P BA01N BA01P BA02P BA08N
BA12P BA13P BA32P BA34P CA04 CB01 CC01 CC13 FA09