



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108698426 B

(45) 授权公告日 2021.04.09

(21) 申请号 201780013354.1

(22) 申请日 2017.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108698426 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据  
2016-036966 2016.02.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.08.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/003242 2017.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/150039 JA 2017.09.08

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 会津康平 中村亮 出井宏明  
落水朋树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.

*B41N 1/14* (2006.01)

*G03F 7/00* (2006.01)

*G03F 7/004* (2006.01)

*G03F 7/027* (2006.01)

审查员 韩雨彤

权利要求书1页 说明书38页

(54) 发明名称

平版印刷版原版及平版印刷版的制版方法

(57) 摘要

本发明能够提供一种平版印刷版原版及使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制版方法,上述平版印刷版原版在支撑体上具有图像记录层,上述图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子,上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01~1 $\mu$ m。

1. 一种平版印刷版原版，  
在支撑体上具有图像记录层，

所述图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子，存在于所述硬质聚合物粒子表面的选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的以TOF-SIMS法测定的覆盖率为1%~99%，

所述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ，

构成所述硬质聚合物粒子的聚合物包括包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元中的任一者或两者的聚合物，

所述选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团，是在构成所述硬质聚合物粒子的聚合物的存在下，通过聚合具有这些基的单体而接枝到表面所得的基团，

所述单体是选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物、具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物、具有酰亚胺基的单体、(甲基)丙烯酰胺化合物以及具有磺酰胺基的单体中的至少一种单体。

2. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版，其中，

所述聚合物还包含源自聚(乙二醇)烷基醚甲基丙烯酸酯化合物的单体单元。

3. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版，其中，

所述平版印刷版原版为机上显影用平版印刷版原版。

4. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版，其中，

所述选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团，是在构成所述硬质聚合物粒子的聚合物的存在下，通过聚合具有这些基的单体而接枝到表面所得的基团，

所述单体是选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物、具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物以及具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物中的至少一种单体。

5. 一种平版印刷版的制版方法，其依次包括：

将权利要求1~4中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像的工序；及

供给印刷油墨及润版液中的至少任一种，从而去除所述平版印刷版原版中的图像记录层的未曝光部的工序。

## 平版印刷版原版及平版印刷版的制版方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种平版印刷版原版及平版印刷版的制版方法。

### 背景技术

[0002] 在平版印刷版原版领域中,能够容易获得高功率且小型的发射出波长为300nm~1,200nm的紫外光、可见光、红外光的固体激光器、半导体激光器及气体激光器,这些激光器作为根据计算机等的数字数据直接进行制版时的记录光源非常有用。关于对这些各种激光束进行感应的记录材料进行了各种研究,作为代表性记录材料,第一,作为能够用图像记录波长为760nm以上的红外线激光器进行记录的材料,可以举出正型记录材料及负型记录材料等。第二,作为300nm~700nm的紫外光激光器或可见光激光器对应型记录材料,可以举出自由基聚合型的负型记录材料等。

[0003] 并且,由于对地球环境的关注日益提高,因此与伴随显影处理等湿式处理的废液有关的环境课题受到密切关注。

[0004] 针对上述环境课题,正在指向显影或制版的简化或非处理化。作为简易的制版方法之一,进行被称作“机上显影”的方法。即,为如下方法:在对平版印刷版原版进行曝光之后,不进行以往的显影,而直接装配到印刷机上,并在通常的印刷工序的初始阶段进行去除图像记录层的不需要的部分。

[0005] 作为能够进行机上显影的可形成图像的要件或平版印刷版原版,例如在国际公开第2006/007270号中记载有平版用基板和可形成图像要件,该可形成图像要件具有a) 自由基聚合性成分;b) 当暴露在图像形成用辐射线下时能够产生足以引发聚合反应的自由基的引发剂类;及c) 疏水性主链,且包含高分子粘合剂而成,所述高分子粘合剂包含i) 具有直接键合于上述疏水性主链上的侧基/氰基的构成单元、及ii) 具有包含亲水性聚(环氧烷)链段的侧基的构成单元这两者。

### 发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 本发明人等发现在国际公开第2006/007270号中记载的平版印刷版原版中存在印刷时图像记录层的耐擦伤性差的问题。

[0008] 并且,本发明人等发现在国际公开第2006/007270号中记载的平版印刷版中存在如下问题:尤其在平版印刷版原版的状态下被赋予振动等外部负载的情况下,作为平版印刷版而被制版之后,印刷时图像记录层的图像部的耐擦伤性差。

[0009] 推测其理由为如下:在上述平版印刷版原版中,高分子粘合剂等聚合物粒子与单体等周边原材料的亲水性低,由此容易引起聚合物粒子的脱离,并通过上述脱离的聚合物粒子,在图像记录层上产生划痕。

[0010] 并且,推测为如下:通过平版印刷版原版的状态下的振动等负载,在制版之后,更容易引起印刷时上述聚合物粒子的脱离。

[0011] 本发明的实施方式要解决的课题是提供一种所得到的平版印刷版的耐擦伤性及印刷耐久性优异的平版印刷版原版及使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制版方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 上述课题是通过下述<1>或<5>所述的方法而实现。以下,与作为优选实施方式的<2>~<4>一同示出。

[0014] <1>一种平版印刷版原版,在支撑体上具有图像记录层,上述图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子,上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01~1 $\mu\text{m}$ 。

[0015] <2>根据<1>所述的平版印刷版原版,其中,构成上述硬质聚合物粒子的聚合物包括包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元中的任一者或两者的聚合物。

[0016] <3>根据<2>所述的平版印刷版原版,其中,上述聚合物还包含源自聚(乙二醇)烷基醚甲基丙烯酸酯化合物的单体单元。

[0017] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,上述平版印刷版原版为机上显影用平版印刷版原版。

[0018] <5>一种平版印刷版的制版方法,其依次包括:将<1>~<4>中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像的工序;及供给印刷油墨及润版液中的至少任一种,从而去除上述平版印刷版原版中的图像记录层的未曝光部的工序。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明的实施方式,能够提供一种所得到的平版印刷版的耐擦伤性及印刷耐久性优异的平版印刷版原版及使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制版方法。

## 具体实施方式

[0021] 以下,对本发明的内容进行详细的说明。以下所记载的构成要件的说明有时根据本发明的具代表性的实施方式而完成,但本发明并不限于这种实施方式。另外,在本说明书中,“~”以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值包含的含义而被使用。

[0022] 在本说明书中,关于由通式表示的化合物中的“基”的表述,在未记载取代或未取代的情况下,且上述“基”还能够具有取代基的情况下,只要没有其他特别的规定,不仅包括未取代的基,而且也包括具有取代基的基。例如,在通式中,若有“R表示烷基、芳基或杂环基”的记载,则指“R表示未取代烷基、取代烷基、未取代芳基、取代芳基、未取代杂环基或取代杂环基”。

[0023] 并且,在本说明书中,(甲基)丙烯酰胺表示包含甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺中的任一者或两者的概念。在(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯腈等的记载中也相同。

[0024] 并且,在本发明中,“质量%”和“重量%”的含义相同,“质量份”和“重量份”的含义相同。

[0025] 在本发明中,两种以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0026] (平版印刷版原版)

[0027] 本公开所涉及的平版印刷版原版在支撑体上具有图像记录层,上述图像记录层具有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子,上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01~1 $\mu\text{m}$ 。

[0028] 本公开所涉及的平版印刷版原版优选为机上显影用平版印刷版原版。

[0029] 本发明人等发现了:平版印刷版原版在支撑体上具有图像记录层,上述图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子,上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01~1 $\mu\text{m}$ ,而且,所得到的平版印刷版的印刷耐久性及耐擦伤性优异。

[0030] 并且,本发明人等发现了:本公开所涉及的平版印刷版原版即使在被赋予振动等外部刺激的情况下,作为平版印刷版而被制版之后的印刷时图像记录层的图像部的耐擦伤性也优异。

[0031] 关于可获得上述印刷耐久性及耐擦伤性的详细的机理尚不明确,但推测为如下:由于图像记录层中的硬质聚合物粒子与聚合性化合物等周边原材料的亲水性高,因此可抑制硬质聚合物粒子的脱离,印刷耐久性得到提高,而且,可抑制因脱离的硬质聚合物粒子而在图像部产生划痕,耐擦伤性得到提高。

[0032] <图像记录层>

[0033] 本公开中的图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、表面具有选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子,上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01~1 $\mu\text{m}$ 。

[0034] (红外线吸收剂)

[0035] 本公开中所使用的图像记录层含有红外线吸收剂。

[0036] 在此,所使用的红外线吸收剂推定为如下:对红外线激光器的照射(曝光),以高灵敏度成为电子激发状态,这种电子激发状态所涉及的电子移动、能量移动、发热(光热转换功能)等对共存于图像记录层中的聚合引发剂进行作用,从而使上述聚合引发剂发生化学变化而生成自由基。总之,添加红外线吸收剂尤其适用于通过在750~1,400nm的波长区域具有极大波长的红外线激光束而被直接描绘的制版中,与现有的平版印刷版原版相比,能够显现高的图像形成性。

[0037] 本公开中所使用的红外线吸收剂优选在750~1,400nm的波长区域具有极大吸收。尤其在机上显影型平版印刷版原版中,有时在白灯下的印刷机中被实施机上显影,因此通过使用不易受白灯的影响的在750~1,400nm的波长区域具有极大吸收的红外线吸收剂,能够得到显影性优异的平版印刷版原版。

[0038] 作为红外线吸剂,优选使用染料或颜料。

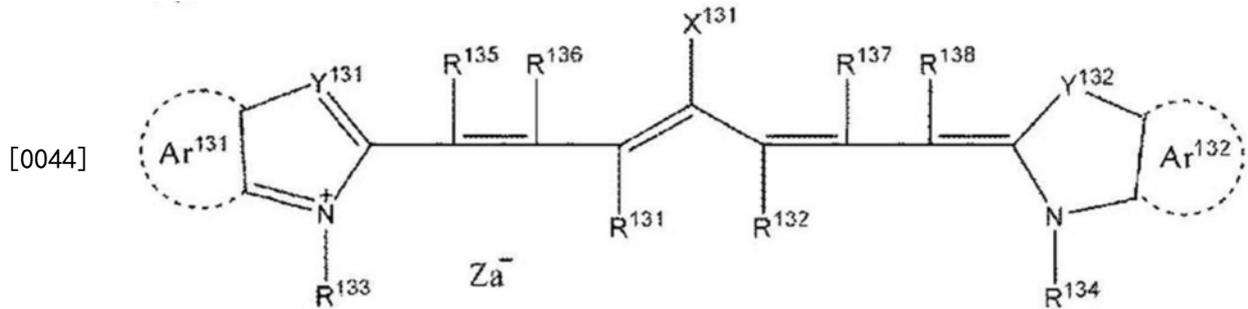
[0039] 作为上述染料,能够利用市售的染料及例如在“染料手册”(有机合成化学协会编辑、1970年刊)等文献中记载的公知的染料。

[0040] 这些染料中,作为尤其优选的染料,可以举出花青色素、方酸菁色素、吡喃鎓盐、镍硫醇络合物及假吡啶花青色素。

[0041] 其中,优选花青素或假卟吩花青素,尤其优选由下述式a表示的花青素。

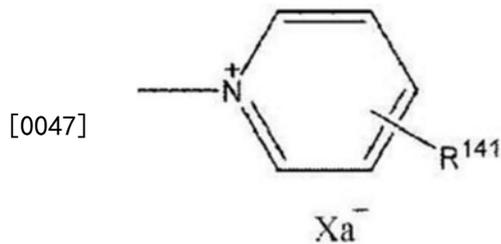
[0042] [化学式1]

[0043] 式a



[0045] 式a中、 $X^{131}$ 表示氢原子、卤素原子、 $-NPh_2$ 、 $-X^{132}-L^{131}$ 或由以下结构式表示的基团。另外,Ph表示苯基。

[0046] [化学式2]



[0048] 式a中、 $X^{132}$ 表示氧原子、氮原子或硫原子, $L^{131}$ 表示碳原子数为1~12的烃基、具有杂原子(N、S、O、卤素原子、Se)的芳基、包含杂原子的碳原子数为1~12的烃基。 $Xa^-$ 与后述 $Za^-$ 的含义相同。 $R^{141}$ 表示选自氢原子或烷基、芳基、取代或未取代的氨基、卤素原子的取代基。 $R^{131}$ 及 $R^{132}$ 分别独立地表示碳原子数为1~12的烃基。并且, $R^{131}$ 及 $R^{132}$ 可以彼此连接并形成环。 $Ar^{131}$ 及 $Ar^{132}$ 分别可以相同,也可以不同,表示可以具有取代基的芳基。 $Y^{131}$ 、 $Y^{132}$ 分别可以相同,也可以不同,表示硫原子或碳原子数为12以下的二烷基亚甲基。 $R^{133}$ 、 $R^{134}$ 分别可以相同,也可以不同,表示可以具有取代基的碳原子数为20以下的烃基。 $R^{135}$ 、 $R^{136}$ 、 $R^{137}$ 及 $R^{138}$ 分别可以相同,也可以不同,表示氢原子或碳原子数为12以下的烃基。并且, $Za^-$ 表示抗衡阴离子。然而,在由式a表示的花青素在其结构内具有阴离子性取代基且不需要进行电荷中和的情况下不需要 $Za^-$ 。

[0049] 优选的取代基的例子与日本特开2013-205569号公报的记载相同。

[0050] 上述红外线吸收染料可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上,也可以并用除了颜料等红外线吸收染料以外的红外线吸收剂。作为颜料,优选在日本特开2008-195018号公报的0072~0076段中记载的化合物。

[0051] 红外线吸收剂的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为0.05~30质量%,更优选为0.1~20质量%,尤其优选为0.2~10质量%。

[0052] (聚合引发剂)

[0053] 本公开所涉及的平版印刷版原版中所使用的图像记录层含有聚合引发剂,优选包含光聚合引发剂。

[0054] 在本公开中,作为聚合引发剂并无特别的限制,但优选使用在日本特开2013-205569号公报中记载的光自由基聚合引发剂。其中,优选为鎘盐。

[0055] 聚合引发剂能够单独使用1种,也能够适当地并用2种以上。

[0056] 作为上述鎔盐,可以举出碘鎔盐及硫鎔盐。以下,示出这些化合物的具体例,但并不限于此。

[0057] 作为上述碘鎔盐的例子,优选为二苯基碘鎔盐,尤其优选被给电子基团例如烷基或烷氧基取代的二苯基碘鎔盐,进一步优选为非对称的二苯基碘鎔盐。作为具体例,可以举出二苯基碘鎔六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基碘鎔六氟磷酸盐、4-(2-甲基丙基)苯基对甲苯基碘鎔六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎔六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4-二乙氧基苯基碘鎔四氟硼酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎔1-全氟丁烷磺酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎔六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎔四苯硼酸盐。

[0058] 作为上述铊盐的例子,可以举出三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)苯基铊苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)-4-甲基苯基铊四氟硼酸盐、三(4-氯苯基)铊3,5-双(甲氧羰基)苯磺酸盐、三(4-氯苯基)铊六氟磷酸盐。

[0059] 其中,优选为碘鎔盐。鎔盐尤其优选与在750~1,400nm的波长区域具有极大吸收的红外线吸收剂进行并用。

[0060] 上述图像记录层中的聚合引发剂的含量相对于上述图像记录层总质量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为1.0~10质量%。

[0061] (具有氢键性基团的聚合性化合物)

[0062] 本公开中所使用的图像记录层含有具有氢键性基团的聚合性化合物。具有含有聚合性化合物的图像记录层的本公开所涉及的平版印刷版原版为具有图像记录层的所谓的负型平版印刷版原版,所述图像记录层具有由热的赋予及曝光中的任一者或两者引起的聚合固化功能。

[0063] 本公开中的图像记录层中所使用的聚合性化合物为具有聚合性基团的化合物,可以是自由基聚合性化合物,也可以是阳离子聚合性化合物,但优选为具有至少1个烯属不饱和键的加成聚合性化合物(烯属不饱和化合物)。作为烯属不饱和化合物,优选为具有至少1个末端烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上末端烯属不饱和键的化合物。

[0064] 聚合性化合物具有例如单体、预聚物即二聚物、三聚物或低聚物、聚合物或它们的混合物等化学形式。

[0065] 本公开中的图像记录层中所使用的具有氢键性基团的聚合性化合物具有至少1个氢键性基团。氢键性基团并不限于此,可包含醚基、酯基、氨基、羟基、磺酰胺基、酰胺基、氨基甲酸酯基、酰亚胺基及脒基。

[0066] 作为具有氢键性基团的聚合性化合物,优选具有选自自由磺酰胺基、酰胺基、氨基甲酸酯基、酰亚胺基及脒基构成的组中的至少1种基团的聚合性化合物。

[0067] 并且,作为具有氢键性基团的聚合性化合物,优选具有选自自由醚基、酯基、氨基、羟基、磺酰胺基、酰胺基、氨基甲酸酯基、酰亚胺基及脒基构成的组中的至少2种基的聚合性化合物,更优选具有选自自由醚基、氨基、羟基、磺酰胺基、氨基甲酸酯基、酰亚胺基及脒基构成的组中的至少1种基团和酯基或酰胺基的聚合性化合物,进一步优选具有选自自由磺酰胺基、氨基甲酸酯基、酰亚胺基及脒基构成的组中的至少1种基团和酯基的聚合性化合物。

[0068] 作为单体的例子,可以举出不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆

酸、异巴豆酸、马来酸等)的酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸和多元醇化合物的酯类、不饱和羧酸和多元胺化合物的酰胺类。并且,也优选使用具有羟基、氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、以及与单官能或多官能的羧酸的脱水稠合反应物等。并且,也优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,进一步优选具有卤素原子、甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为另一例,也能够使用将上述不饱和羧酸取代为不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等的化合物组。这些记载于日本特表2006-508380号公报、日本特开2002-287344号公报、日本特开2008-256850号公报、日本特开2001-342222号公报、日本特开平9-179296号公报、日本特开平9-179297号公报、日本特开平9-179298号公报、日本特开2004-294935号公报、日本特开2006-243493号公报、日本特开2002-275129号公报、日本特开2003-64130号公报、日本特开2003-280187号公报及日本特开平10-333321号公报等。

[0069] 作为多元醇化合物与不饱和羧酸的酯单体的具体例,作为丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷(E0)改性三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。作为甲基丙烯酸酯,有四甲二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、双[对-(3-甲基丙烯氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、双[对-(甲基丙烯酸氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。并且,在多元胺化合物与不饱和羧酸的酰胺单体的具体例,有亚甲基双-丙烯酰胺、亚甲基双-甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-甲基丙烯酰胺、二乙烯三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二苯基双甲基丙烯酰胺等。

[0070] 并且,也优选利用异氰酸酯和羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯类加成聚合性化合物,作为其具体例,可以举出在1个分子中含有2个以上的聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等,所述乙烯基氨基甲酸酯化合物例如在记载于日本特公昭48-41708号公报中的1个分子中具有2个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物中加成了含有由下述式(M)表示的羟基的乙烯单体。



[0072] 式(M)中, $\text{R}^{\text{M}4}$ 及 $\text{R}^{\text{M}5}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

[0073] 并且,也优选如下化合物:在日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报、日本特开2003-344997号公报、日本特开2006-65210号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类;在日本特公昭58-49860号公报、日本特公昭56-17654号公报、日本特公昭62-39417号公报、日本特公昭62-39418号公报、日本特开2000-250211号公报、日本特开2007-94138号公报中记载的具有环氧乙烷类骨架的氨基甲酸酯化合物类;及在美国专利第7153632号说明书、日本特表平8-505958号公报、日本特开2007-293221号公报、日本特开2007-293223号公报中记载的具有亲水基的氨基甲酸酯化合物类。

[0074] 关于聚合性化合物的结构、是否单独使用或并用、添加量等使用方法的详细内容,考虑到最终的图像记录层或平版印刷版原版的用途能够任意地设定。

[0075] -具有酯基的聚合性化合物-

[0076] 作为具有酯基的聚合性化合物,能够使用公知的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0077] 作为上述酯基,优选羧酸酯基。

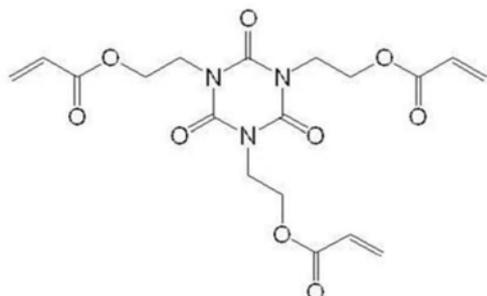
[0078] 作为具有酯基的聚合性化合物,可以举出例如上述不饱和羧酸的酯类。

[0079] 作为具有酯基的聚合性化合物,可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

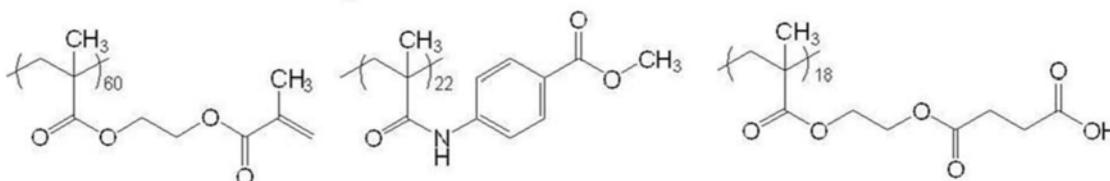
[0080] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0081] 下述中示出具有酯基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。下述具体例中,表示聚合物的结构单元的括号右下方的数值表示各结构单元的含量(摩尔比)。

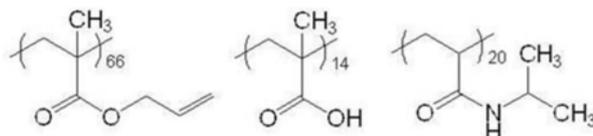
[0082] [化学式3]



[0083]



Mw = 100,000



Mw = 100,000

[0084] -具有酰胺基的聚合性化合物-

[0085] 作为具有酰胺基的聚合性化合物,能够使用公知的(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0086] 作为(甲基)丙烯酰胺化合物,可以是单官能(甲基)丙烯酰胺化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酰胺化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酰胺化合物。

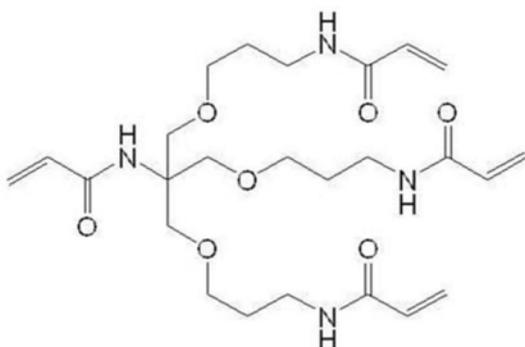
[0087] 作为上述多官能(甲基)丙烯酰胺化合物中的(甲基)丙烯酰基酰胺基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0088] 作为具有酰胺基的聚合性化合物,可以举出例如上述不饱和羧酸的酰胺类。

[0089] 下述中示出具有酰胺基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0090] [化学式4]

[0091]



[0092] -具有醚基的聚合性化合物-

[0093] 作为具有醚基的聚合性化合物,优选为具有醚基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0094] 作为具有醚基的(甲基)丙烯酸酯化合物,优选为具有亚烷基氧基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0095] 上述亚烷基氧基的碳原子数优选为2~8,更优选为2~4。

[0096] 具有醚基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

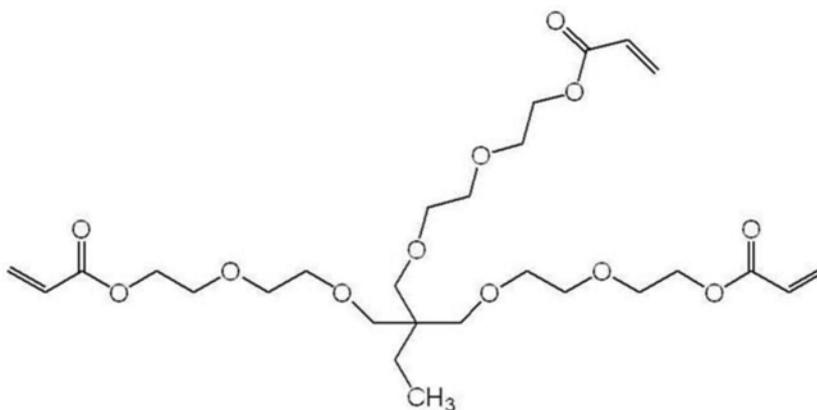
[0097] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0098] 具有醚基的聚合性化合物中的醚基的数量优选为2以上。并且,具有醚基的聚合性化合物中的醚基的数量与具有醚基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

[0099] 下述中示出具有醚基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0100] [化学式5]

[0101]



[0102] -具有氨基的聚合性化合物-

[0103] 作为具有氨基的聚合性化合物,优选为具有氨基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0104] 具有氨基的(甲基)丙烯酸酯化合物中的氨基可以是伯氨基、仲氨基、叔氨基中的任一种,但优选为仲氨基或叔氨基,更优选为叔氨基。

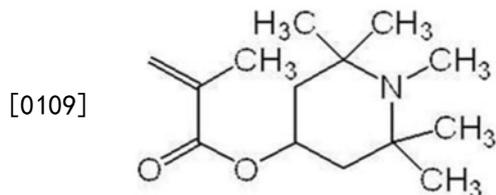
[0105] 具有氨基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0106] 具有氨基的聚合性化合物中的氨基的数量优选为2以上。并且,具有氨基的聚合性化合物中的氨基的数量与具有氨基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选

比聚合性基团多。

[0107] 下述中示出具有氨基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0108] [化学式6]



[0110] -具有羟基的聚合性化合物-

[0111] 作为具有羟基的聚合性化合物,优选为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

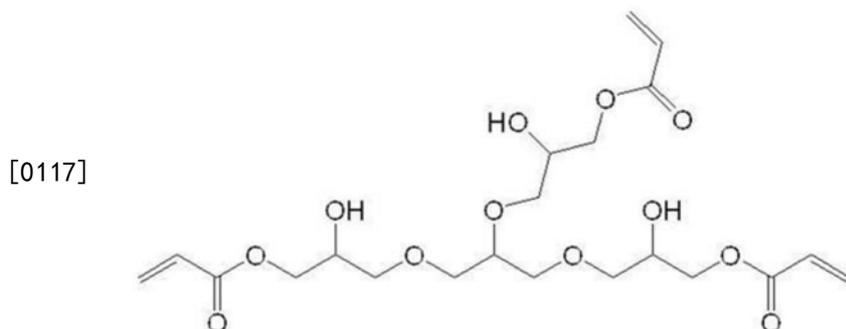
[0112] 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0113] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0114] 具有羟基的聚合性化合物中的氨基的数量优选为2以上。并且,具有羟基的聚合性化合物中的羟基的数量与具有羟基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

[0115] 下述中示出具有羟基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0116] [化学式7]



[0118] -具有磺酰胺基的聚合性化合物-

[0119] 作为具有磺酰胺基的聚合性化合物,优选为具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0120] 磺酰胺基可以由-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>表示的一价的基,也可以是由-SO<sub>2</sub>NH-表示的二价的基团,但优选为由-SO<sub>2</sub>NH-表示的二价的基。

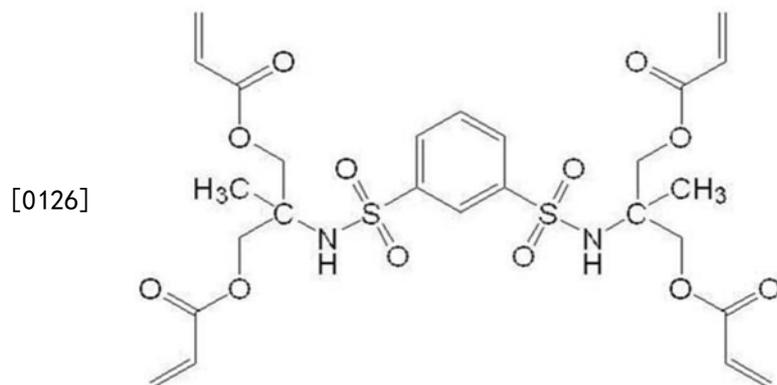
[0121] 具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0122] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0123] 具有磺酰胺基的聚合性化合物中的磺酰胺基的数量优选为2以上。并且,具有磺酰胺基的聚合性化合物中的磺酰胺基的数量与具有磺酰胺基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

[0124] 下述中示出具有磺酰胺基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0125] [化学式8]



[0127] -具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物-

[0128] 作为具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物,优选为具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0129] 具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

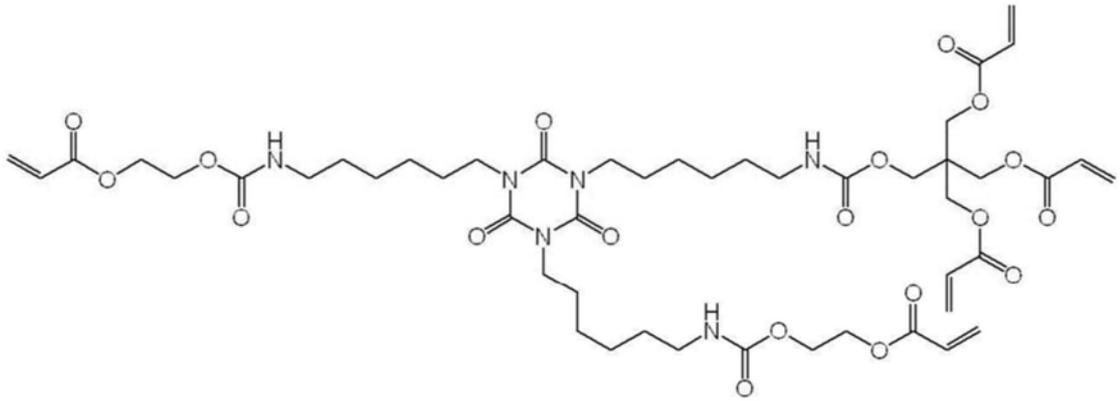
[0130] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0131] 具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物中的氨基甲酸酯基的数量优选为2以上。并且,具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物中的氨基甲酸酯基的数量与具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

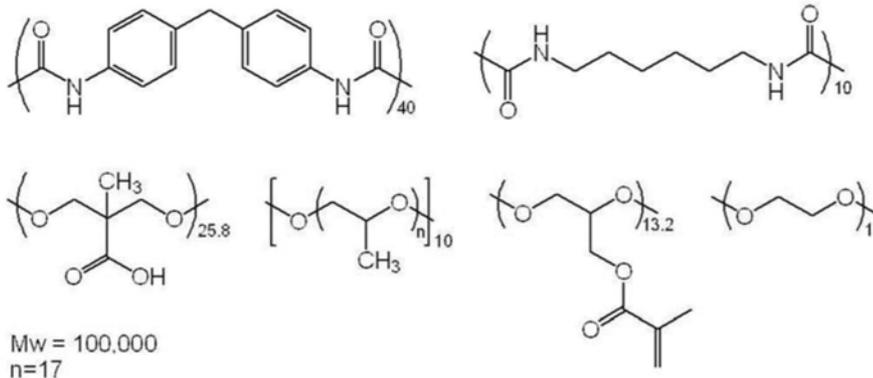
[0132] 作为具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物,能够优选使用上述氨基甲酸酯类加成聚合性化合物。

[0133] 下述中示出具有氨基甲酸酯基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。下述具体例中表示聚合物的结构单元的括号右下方的数值表示各结构单元的含量(摩尔比)。

[0134] [化学式9]



[0135]



[0136] -具有酰亚胺基的聚合性化合物-

[0137] 作为具有酰亚胺基的聚合性化合物,优选为马来酰亚胺化合物。

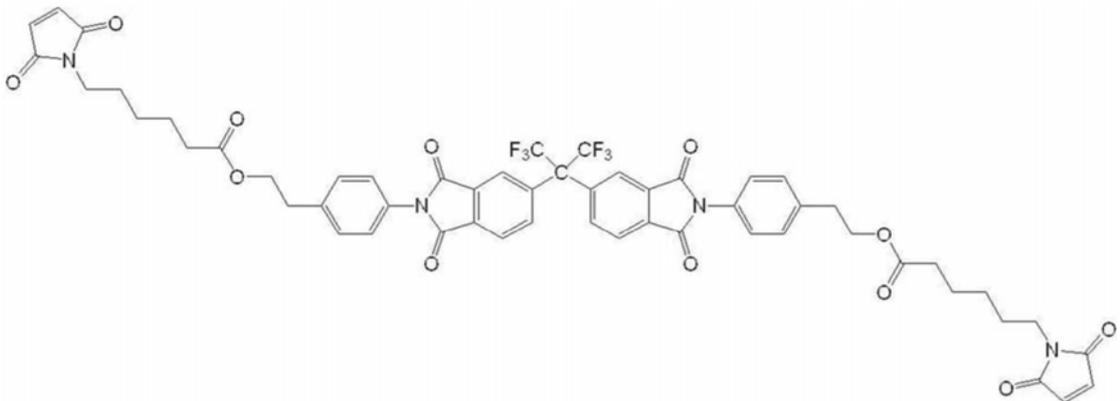
[0138] 马来酰亚胺化合物可以是单官能马来酰亚胺化合物,也可以是多官能马来酰亚胺化合物,但优选为多官能马来酰亚胺。

[0139] 上述多官能马来酰亚胺化合物中的马来酰亚胺基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0140] 马来酰亚胺化合物还可以具有邻苯二甲酰亚胺结构等包含酰亚胺基的结构。

[0141] 具有酰亚胺基的聚合性化合物中的酰亚胺基的数量优选为2以上。并且,具有酰亚胺基的聚合性化合物中的酰亚胺基的数量与具有酰亚胺基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

[0142] [化学式10]



[0143]

[0144] -具有脲基的聚合性化合物-

[0145] 作为具有脲基的聚合性化合物,优选为具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

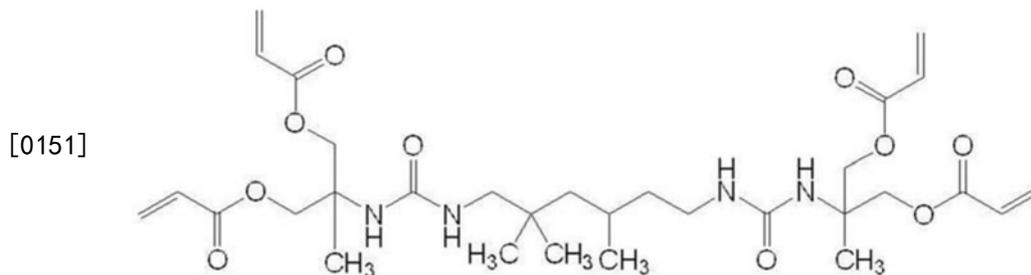
[0146] 具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以是单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,但优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0147] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量,优选为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。

[0148] 具有脲基的聚合性化合物中的脲基的数量优选为2以上。并且,具有脲基的聚合性化合物中的脲基的数量与具有脲基的聚合性化合物中的聚合性基团的数量相同,或者优选比聚合性基团多。

[0149] 下述中示出具有脲基的聚合性化合物的具体例,但并不限于此。

[0150] [化学式11]



[0152] 具有氢键性基团的聚合性化合物的含量相对于图像记录层的总固体成分优选为5~75质量%,更优选为10~70质量%,尤其优选为15~60质量%。

[0153] 另外,固体成分是指将溶剂等挥发性成分去除的成分的量。

[0154] (表面具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子)

[0155] 本实施方式中所使用的图像记录层含有表面具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的硬质聚合物粒子(以下,也称作“特定硬质聚合物粒子”)。

[0156] -硬质聚合物粒子-

[0157] 特定硬质聚合物粒子是指由聚合物主体结构的相互作用强的聚合物构成的粒子,或者由交联密度高的聚合物构成的粒子,具体而言,优选为洛氏硬度为R30以上的聚合物粒子,更优选为R100以上或M50以上的聚合物粒子,进一步优选为M65以上的聚合物粒子。

[0158] 关于聚合物粒子的洛氏硬度,在任意的压缩成型温度下,通过压缩成型聚合物粒子而制作聚合物片,并通过依据ASTM D785的方法能够测定上述聚合物片的洛氏硬度。

[0159] -构成特定硬质聚合物粒子的聚合物-

[0160] 构成特定硬质聚合物粒子的聚合物并不限于此,可以举出聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯腈、苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯-(甲基)丙烯腈共聚物、聚偏二氯乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苯乙烯共聚物、乙酸纤维素、聚碳酸酯及聚酰胺等。其中,优选苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苯乙烯共聚物,更优选苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物。

[0161] (1) 苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物

[0162] 本公开中所使用的构成特定硬质聚合物粒子的聚合物优选包括包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元中的任一者或两者的聚合物,更

优选包括包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的聚合物。

[0163] 将包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的聚合物也称作苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物。

[0164] 并且,本公开中所使用的构成特定硬质聚合物粒子的聚合物优选为还包含源自聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物的单体单元的聚合物,更优选为还包含源自聚(乙二醇)烷基醚甲基丙烯酸酯化合物的单体单元的聚合物。

[0165] 尤其,构成特定硬质聚合物粒子的聚合物包括包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元中的任一者或两者的聚合物的情况下,上述聚合物优选还包含源自聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物的单体单元,更优选包含源自聚(乙二醇)烷基醚甲基丙烯酸酯化合物的单体单元。

[0166] [苯乙烯化合物]

[0167] 作为苯乙烯化合物,可以举出例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-乙酰基苯乙烯及苯乙烯磺酸等。其中,优选苯乙烯。

[0168] [(甲基)丙烯腈化合物]

[0169] 作为(甲基)丙烯腈化合物,可以举出(甲基)丙烯腈,优选为丙烯腈。

[0170] [源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的总含量]

[0171] 本公开中所使用的包含源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元中的任一者或两者的聚合物中的、源自苯乙烯化合物的单体单元及源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的总含量,相对于上述聚合物的总质量优选为10~80质量%,更优选为15~50质量%,进一步优选为20~40质量%。

[0172] 并且,在本公开中使用苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物的情况下,苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物中所包含的源自苯乙烯化合物的单体单元的含量,相对于苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物的总质量优选为5~50质量%,更优选为8~40质量%,进一步优选为10~30质量%。上述方式中源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的含量相对于苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物的总质量优选为5~50质量%,更优选为8~40质量%,进一步优选为10~30质量%。

[0173] [聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0174] 本公开中所使用的聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~8,进一步优选为1~4。

[0175] 并且,本公开中所使用的聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物的重均分子量优选为300~10,000,更优选为500~8,000,进一步优选为1,000~5,000。

[0176] 在本公开中,若无特别的说明,则聚合物成分的重均分子量为通过将四氢呋喃(THF)作为溶剂时的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0177] 作为聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、异丙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等,但优选甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0178] [源自聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯化合物的单体单元的总含量]

[0179] 本公开中所使用的构成特定硬质聚合物粒子的聚合物中的源自聚(乙二醇)烷基醚甲基丙烯酸酯化合物的单体单元的总含量,相对于构成特定硬质聚合物粒子的聚合物的总质量优选为5~40质量%,更优选为7~30质量%。

[0180] (2) 聚(甲基)丙烯酸烷基酯

[0181] 并且,本公开中所使用的构成特定硬质聚合物粒子的聚合物也优选包括含有源自(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的结构单元的聚(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0182] [(甲基)丙烯酸烷基酯化合物]

[0183] 从硬质聚合物粒子的硬度的观点考虑,(甲基)丙烯酸烷基酯化合物优选为甲基丙烯酸烷基酯化合物。

[0184] 并且,(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4,进一步优选为1或2,尤其优选为1。

[0185] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯化合物,优选为甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯,更优选甲基丙烯酸甲酯。

[0186] [源自(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的单体单元的总含量]

[0187] 本公开中所使用的聚(甲基)丙烯酸烷基酯中的源自(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的单体单元的总含量,相对于聚(甲基)丙烯酸烷基酯的总质量优选为50~100质量%,更优选为70~100质量%,进一步优选为80~100质量%。

[0188] [构成特定硬质聚合物粒子的聚合物的分子量]

[0189] 本公开中所使用的构成特定硬质聚合物粒子的聚合物的重均分子量优选为3,000~100,000,更优选为5,000~80,000,进一步优选为10,000~60,000。

[0190] -特定硬质聚合物粒子的制造方法-

[0191] 本公开中所使用的特定硬质聚合物粒子在表面具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团。

[0192] 选自自由上述氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团,例如在存在构成上述特定硬质聚合物粒子的聚合物的情况下,通过聚合具有这些基的单体而能够接枝到表面。

[0193] 作为上述聚合方法并无特别的限定,能够使用公知的表面接枝聚合法,例如能够使构成上述特定硬质聚合物粒子的聚合物和具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的烯属不饱和化合物,在反应溶剂中存在适当的聚合引发剂的情况下,通过进行加热而键合。

[0194] 从粒子的硬度的观点考虑,本公开中所使用的特定硬质聚合物粒子优选为粒子表面的组成和粒子内部的组成不同的核壳型粒子。作为核壳型粒子的核,优选包含构成上述特定硬质聚合物粒子的聚合物,更优选包含包括上述源自苯乙烯化合物的单体单元和/或源自(甲基)丙烯腈化合物的单体单元的聚合物或聚(甲基)丙烯酸烷基酯,进一步优选包含上述苯乙烯-(甲基)丙烯腈共聚物或聚甲基丙烯酸甲酯。

[0195] 作为壳层,优选包含源自单体的单体单元的聚合物,该单体具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团。

[0196] 以下,对具有选自自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基构成的组中的至少1种基团的单体进行说明。

[0197] [具有氨基甲酸酯基的单体]

[0198] 作为具有氨基甲酸酯基的单体,优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0199] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量优选为1~4,更优选为1或2。

[0200] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基可以是丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基中的任一者或两者,但优选为丙烯酰氧基。

[0201] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物中的氨基甲酸酯基的数量并无特别的限制,但优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为2~4。

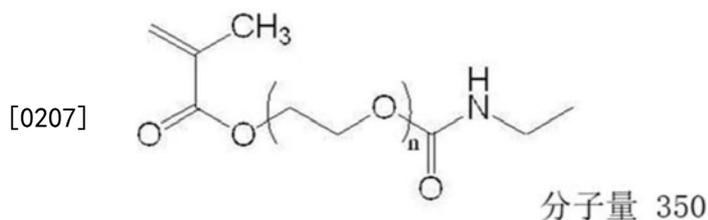
[0202] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物优选具有芳香族基,更优选具有苯基。

[0203] 并且,作为本公开中能够使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,例示出利用异氰酸酯与氢氧基的加成反应而制造的氨基甲酸酯加成聚合性化合物,并例示出如日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类,这些记载被编入本申请说明书中。

[0204] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,例示出能够从Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.获得的NK酯U-6HA、UA-1100H、U-6LPA、U-15HA、U-6H、U-10HA、U-10PA、UA-53H、UA-33H(均为注册商标)、或能够从Kyoemisha chemical Co.,Ltd.获得的AH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、能够从BASF公司获得的Laromer UA-9048、UA-9050、PR9052、能够从DAICEL-ALLNEX LTD.获得的EBECRYL 220、5129、8301、KRM8200、8200AE、8452等。

[0205] 下述中示出具有氨基甲酸酯基的单体的具体例,但本公开并不限于此。

[0206] [化学式12]



[0208] [具有脲基的单体]

[0209] 作为本公开中所使用的具有脲基的单体,优选为具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0210] 具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基的数量优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0211] 具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰氧基可以是丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基中的任一者或两者,但优选为甲基丙烯酰氧基。

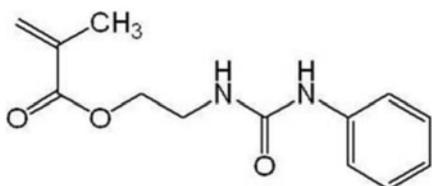
[0212] 具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物中的脲基的数量并无特别的限制,但优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为1~2。

[0213] 具有脲基的(甲基)丙烯酸酯化合物优选具有芳香族基,并优选具有苯基。

[0214] 下述中示出具有脲基的单体的具体例,但本公开并不限于此。

[0215] [化学式13]

[0216]



[0217] [具有酰亚胺基的单体]

[0218] 作为本公开中所使用的具有酰亚胺基的单体,优选为马来酰亚胺化合物。

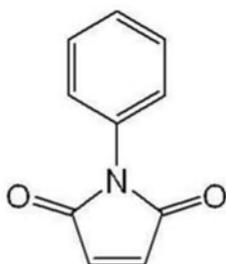
[0219] 马来酰亚胺化合物中的马来酰亚胺基的数量优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0220] 马来酰亚胺化合物优选具有芳香族基,并优选具有苯基。

[0221] 下述中示出具有酰亚胺基的单体的具体例,但本公开并不限于此。

[0222] [化学式14]

[0223]



[0224] [具有酰胺基的单体]

[0225] 作为本公开中所使用的具有酰胺基的单体,优选(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0226] (甲基)丙烯酰胺化合物中的(甲基)丙烯酰基酰胺基的数量优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0227] (甲基)丙烯酰胺化合物中的(甲基)丙烯酰基酰胺基可以是丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基中的任一者或两者,但优选为丙烯酰胺基。

[0228] (甲基)丙烯酰胺化合物优选为脂肪族(甲基)丙烯酰胺。

[0229] 作为(甲基)丙烯酰胺化合物,可以举出例如(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺及(甲基)丙烯酰吗啉。

[0230] [具有磺酰胺基的单体]

[0231] 作为本公开中所使用的具有磺酰胺基的单体,优选为具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0232] 具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物中的(甲基)丙烯酰基磺酰胺基的数量优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0233] 具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物中的(甲基)丙烯酰基磺酰胺基可以是丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基中的任一者或两者,但优选为甲基丙烯酰胺基。

[0234] 具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物中的磺酰胺基的数量并无特别的限制,但优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为1~2。

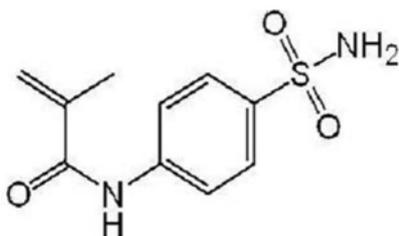
[0235] 具有磺酰胺基的(甲基)丙烯酰胺化合物优选具有芳香族基,并优选具有亚苯基。

[0236] 磺酰胺基可以是由 $-SO_2NH-$ 表示的二价的基团,也可以是由 $-SO_2NH_2$ 表示的一价的基团,但优选为由 $-SO_2NH_2$ 表示的一价的基团。

[0237] 下述中示出具有磺酰胺基的单体的具体例,但本公开并不限于此。

[0238] [化学式15]

[0239]



[0240] [源自具有氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基或磺酰胺基的单体单元的单体的总含量]

[0241] 本公开中所使用的特定硬质聚合物粒子中的源自具有氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基或磺酰胺基的单体单元的单体的总含量,相对于特定硬质聚合物粒子中所包含的聚合物成分的总质量,优选为5~40质量%,更优选为7~30质量%。

[0242] -特定硬质聚合物粒子中的覆盖率-

[0243] 氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基或磺酰胺基可以与构成特定硬质聚合物粒子的聚合物的表面形成共价键或配位键,或者也可以通过离子间相互作用或氢键,与构成特定硬质聚合物粒子的聚合物的表面键合。

[0244] 存在于上述硬质聚合物表面的氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基、磺酰胺基的覆盖率优选为1~99%,更优选为5~90%,进一步优选为10~80%。

[0245] [覆盖率的测定方法]

[0246] 通过TOF-SIMS方法而分析经过分离的特定硬质聚合物粒子,由此测定存在于特定硬质聚合物表面的氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基、磺酰胺基的量。以下,对作为上述分析方法的TOF-SIMS方法进行说明。

[0247] TOF-SIMS方法是飞行时间二次离子质谱分析方法(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)的简称,其为如下方法:测定通过 $Ga^+$ 、 $In^+$ 等一次离子的照射而从试样中的分子释放的分子离子或碎片离子等二次离子,由此能够测定反应了存在于固体试样表面的有机化合物的结构的离子。通过TOF-SIMS方法进行的检测深度大约为几nm,因此对粒子表面的化学结构的分析是有效的,在本公开中也应用该方法。对于正离子、负离子均能够进行根据TOF-SIMS方法的二次离子的检测。测定出经过分离的粒子的质量为0~1,000 [m/z]的离子。以下条件下进行了根据TOF-SIMS方法的测定。

[0248] • 装置:Physical Electronics, Inc. (PHI) 制造的TRIFT II一次离子; $Ga^+$  (15kV)

[0249] • 孔径:No. 3 ( $Ga^+$ 电流量:相当于600pA)

[0250] • 映射面积:100~240 $\mu m$

[0251] • 映射点数:256 $\times$ 256点

[0252] • 进行检测的二次离子质量:0~1,000amu (amu:atom mass unit (原子质量单位))

[0253] 关于通过TOF-SIMS方法而得到的0~1,000 [m/z]的正离子及负离子,使用Physical Electronics, Inc. (PHI) 公司制造的Win Cadence软件Version3.41 (以下,称作

Cadence软件。)进行数据处理,检测出反应了氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基或磺酰胺基的化学结构的碎片离子,例如 $\text{CNO}^-$ 、 $\text{SO}_2^-$ 。另外,通过TOF-SIMS方法而获取碎片离子时,为了可靠地进行与源自其他原材料的离子种类的区别(避免错误识别、混淆),通过质量分辨率优先模式(27A1的质量分辨率为4,000以上)进行毫米级精度的光谱测定,尽量选择了反应化学结构的高质量的离子种类、且可获得充分的测定强度(希望映射测定时的二次离子强度为1万计数以上。)的离子种类。

[0254] 在估算覆盖率时,预先分别制作出成为测定对象的通过含有氨基甲酸酯、脲、酰亚胺、酰胺、磺酰胺的单体的聚合或稠合而得到的均聚物,将确认到通过TOF-SIMS方法测定出的映射点数中的 $\text{CNO}^-$ 等的点数定义为覆盖率100%。相对于此,在分离出特定硬质聚合物粒子之后,计算确认到通过TOF-SIMS方法测定出的映射点数中的 $\text{CNO}^-$ 等的点数的比例,由此计算覆盖率。

[0255] -特定硬质聚合物粒子的特性-

[0256] 特定硬质聚合物粒子的数均一次粒径为 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ ,优选为 $0.05\sim 0.7\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。在该范围内,平版印刷版原版的保存稳定性优异且所得到的平版印刷版的分辨率优异。平版印刷版原版的保存稳定性优异是指即使长时间保管之后也获得稳定的显影性。

[0257] 在分离出特定硬质聚合物粒子之后,获取使用扫描式电子显微镜(SEM)进行了2值化的摄影图像,对500个粒子测定圆周长度,并对由圆周长度计算出的圆当量直径进行算术平均,由此能够测定上述数均一次粒径。

[0258] 作为特定硬质聚合物粒子的含量,相对于图像记录层的总固体成分优选为5~90质量%。

[0259] (粘合剂聚合物)

[0260] 本公开的平版印刷版原版中的图像记录层优选还包含粘合剂聚合物。

[0261] 粘合剂聚合物为不具有聚合性基团的聚合物成分。

[0262] 作为粘合剂聚合物并无特别的限制,能够使用公知的粘合剂聚合物,例如能够使用日本特开2013-205569号公报中所记载的粘合剂聚合物。

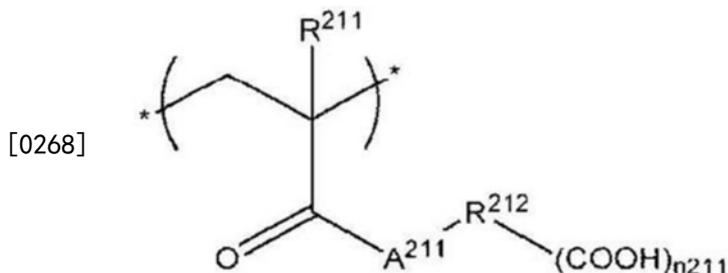
[0263] 粘合剂聚合物能够使用将上述图像记录层的构成成分承载于支撑体上,并通过显影液而能够去除的粘合剂聚合物。

[0264] 粘合剂聚合物优选使用(甲基)丙烯酸类聚合物、聚氨酯树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂及环氧树脂等。更优选使用(甲基)丙烯酸类聚合物、聚氨酯树脂及聚乙烯醇缩丁醛树脂,进一步优选使用(甲基)丙烯酸类聚合物、聚氨酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0265] 作为本公开中所使用的粘合剂聚合物,且作为上述(甲基)丙烯酸类聚合物的优选的例子,可以举出具有含有酸根的结构单元的共聚物。作为上述酸根,可以举出羧酸根、磺酸根、膦酸根、磷酸根及磺酰胺基等,但尤其优选羧酸根。作为含有上述酸根的结构单元,优选使用源自(甲基)丙烯酸的结构单元、或日本特开2013-205569号公报中所记载的由下述式I表示的结构。

[0266] [化学式16]

[0267] 式I



[0269] 式I中,  $R^{211}$ 表示氢原子或甲基,  $R^{212}$ 表示单键或  $(n_{211}+1)$  价的连接基团。  $A^{211}$ 表示氧原子或  $-NR^{213}-$ ,  $R^{213}$ 表示氢原子或碳原子数为1~10的1价的烃基。  $n_{211}$ 表示1~5的整数。

[0270] 从显影性的观点考虑, 在本公开中使用的粘合剂聚合物所具有的所有单体单元中所占的具有羧酸根的单体单元的比例(摩尔%) 优选为1~70%。若考虑到兼具显影性及印刷耐久性, 则更优选为1~50%, 尤其优选为1~30%。

[0271] 本公开中所使用的粘合剂聚合物除了具有上述酸根的结构单元以外, 还可以具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯或芳烷基酯、(甲基)丙烯酰胺或其衍生物、 $\alpha$ -羟甲基丙烯酸酯、苯乙烯衍生物等单体的结构单元。作为上述单体的优选例, 可以举出日本特开2013-205569号公报中所记载的例子。

[0272] 并且, 在本公开所涉及的平版印刷版原版为应用机上显影的平版印刷版原版的情况下, 粘合剂聚合物优选具有亲水性基团。亲水性基团有助于对上述图像记录层赋予机上显影性。

[0273] 作为粘合剂聚合物可以具有的上述亲水性基团, 例如有羟基、羧基、环氧烷结构、氨基、铵基、酰胺基、磺基、磷酸根等, 其中, 优选为具有1~9个碳原子数为2或3的环氧烷单元的环氧烷结构。例如通过将具有亲水性基团的单体进行共聚而进行对粘合剂赋予亲水性基团。

[0274] 粘合剂聚合物优选重均分子量为10,000~300,000。并且, 数均分子量优选为2,000~250,000。多分散度(重均分子量/数均分子量) 优选为1.1~10。

[0275] 粘合剂聚合物可以单独使用1种, 也可以混合使用2种以上。

[0276] 从良好的图像部的强度和图像形成性的观点考虑, 粘合剂聚合物的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为5~75质量%, 更优选为10~70质量%, 进一步优选为10~60质量%。

[0277] (硼酸盐)

[0278] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层优选包含硼酸盐。

[0279] 并且, 作为硼酸盐, 优选为除了聚合引发剂以外的化合物。

[0280] 作为硼酸盐, 优选为三芳基烷基硼酸盐或四芳基硼酸盐, 更优选为三苯基烷基硼酸盐或四苯基硼酸盐, 尤其优选为四苯基硼酸盐。

[0281] 四芳基硼酸盐是具有对芳基的4个键的硼中心阴离子的盐。四芳基硼酸盐的一般表达式为  $[A^+][B(Ar^1)(Ar^2)(Ar^3)(Ar^4)^-]$ ,  $Ar^1 \sim Ar^4$  分别表示可以相同或不同的芳基, 而且,  $A^+$  表示抗衡阳离子。芳基可以是碳环式芳香族或杂环式芳香族(例如芳香环中包含N、O或S)基。各芳基可以是单环式或多环式, 在几个四芳基硼酸盐的情况下, 硼中心能够具有对多环式结构(例如联苯)的2个以上的单键。

[0282] 三芳基烷基硼酸盐是上述芳基的1个为烷基的硼酸盐。作为烷基, 可以举出碳原子

数为1~20的烷基,其可以是直链状,也可以是支链状,也可以具有环结构。

[0283] 各芳基可以未被取代,或者可以在1个或2个以上的环位置上被适合的取代基所取代。作为适合的取代基的例子,可以举出例如烷基、环烷基、碳环式或杂环式芳香族基、羟基、硝基、卤素原子、卤代烷基、烷氧基及卤代烷氧基。

[0284] 四芳基硼酸盐作为包含适合的抗衡阳离子的盐而能够导入图像记录层中。抗衡阳离子的性质并不受限定。例如优选为碱金属离子例如 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 及 $\text{K}^+$ 。并且,也优选为可以是未取代、伯、仲、叔或季铵阳离子。作为合适的未取代、伯、仲、叔铵阳离子,可以举出例如 $\text{NH}_4^+$ 、二甲基铵阳离子、二乙基铵阳离子、三乙基铵阳离子及三丁基铵阳离子等。具有铵阳离子的四苯基硼酸盐适合作为上述四芳基硼酸盐。

[0285] 四芳基硼酸盐优选具有季铵阳离子。季铵阳离子具有 $[\text{N}(\text{R}^{\text{B1}})(\text{R}^{\text{B2}})(\text{R}^{\text{B3}})(\text{R}^{\text{B4}})^+]$ 结构, $\text{R}^{\text{B1}}\sim\text{R}^{\text{B4}}$ 分别独立地表示有机取代基。季铵阳离子不取决于环境的pH,而永久具有电荷。

[0286] 作为季铵阳离子,优选举出季铵烷基阳离子,更优选举出四乙基铵阳离子及四丁基铵阳离子。

[0287] 其中,作为硼酸盐,尤其优选具有季铵阳离子的四苯基硼酸盐。

[0288] 硼酸盐可以单独含有1种,也可以含有2种以上。

[0289] 硼酸盐的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.5~20质量%,更优选为1~10质量%。

[0290] (低分子亲水性化合物)

[0291] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层优选包含低分子亲水性化合物。本公开中可以不降低本公开所涉及的平版印刷版原版的印刷耐久性便能够提高机上显影性,因此优选含有低分子亲水性化合物。另外,低分子亲水性化合物优选为分子量小于1,000的化合物。

[0292] 作为低分子亲水性化合物,例如与日本特开2013-205569号公报的0100段以后的记载相同。其中,优选含有选自多元醇类、有机硫酸盐类、有机磺酸盐类、甜菜碱类构成的组中的至少一种。

[0293] 作为低分子亲水性化合物优选举出的上述化合物,因疏水性部分的结构小而几乎不具有表面活性作用,因此润版液不会渗透到图像记录层曝光部(图像部)中而降低图像部的疏水性或覆膜强度,而能够良好地维持图像记录层的吸墨性或印刷耐久性。

[0294] 低分子亲水性化合物可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0295] 低分子亲水性化合物的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为0.5~20质量%,更优选为1~15质量%,进一步优选为2~10质量%。若在上述范围内,则可以获得良好的机上显影性及印刷耐久性。

[0296] (感脂化剂)

[0297] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层可以包含感脂化剂。

[0298] 在本公开中,为了提高着墨性,优选上述图像记录层中能够含有□化合物、含氮低分子化合物、含有铵基的聚合物等感脂化剂。尤其,在本公开所涉及的平版印刷版原版中的保护层含有无机层状化合物的情况下,感脂化剂作为无机层状化合物的表面覆盖剂而发挥功能,并防止由无机层状化合物引起的在印刷中途着墨性降低。优选为□化合物、季铵盐类及吡啶噻盐类。适合的感脂化剂与日本特开2013-205569号公报中所记载的相同。

[0299] 感脂化剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0300] 感脂化剂的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为0.01~30.0质量%,更优选为0.1~15.0质量%,进一步优选为1~5质量%。

[0301] (其他图像记录层构成成分)

[0302] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层可以包含除了上述各成分以外的其他图像记录层构成成分。

[0303] 作为其他图像记录层构成成分并无特别的限制,可以举出在图像记录层中使用的公知的成分,例如能够适当地使用日本特开2013-20556号公报中所记载的添加剂。

[0304] 其他图像记录层构成成分的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为0.01~20质量%,更优选为1~10质量%,尤其优选为1~5质量%。

[0305] (图像记录层的形成)

[0306] 本公开所涉及的平板印刷版原版中的图像记录层在形成方法上并无特别的限制,能够通过公知的方法而形成。上述图像记录层是通过将必要的上述各图像记录层构成成分分散或溶解于溶剂中而制备涂布液并进行涂布而形成。作为所使用的溶剂,能够优选举出甲基乙基酮、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙酸乙酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、 $\gamma$ -丁内酯等,但并不限于此。

[0307] 溶剂可以单独使用1种或混合使用2种以上。上述所制备的涂布液的固体成分浓度优选为1~50质量%。

[0308] 上述图像记录层的涂布量(所有固体成分质量)优选为0.3~3.0g/m<sup>2</sup>。

[0309] 作为进行涂布的方法,能够利用各种方法。能够举出例如棒涂、旋涂、喷涂、帘式涂布、浸涂、气刀涂布、刮刀涂布及辊涂等。

[0310] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层优选通过润版液组合物及印刷油墨中的任一者或两者而能够去除。

[0311] <支撑体>

[0312] 本公开所涉及的平版印刷版原版中所使用的支撑体并无特别的限定,只要是尺寸稳定的板状亲水性支撑体即可。作为支撑体,尤其优选铝板。能够适当地使用日本特开2013-205569号公报中所记载的支撑体。

[0313] (亲水化处理)

[0314] 在本公开所涉及的平版印刷版原版中,为了提高非图像部区域的亲水性并防止印刷污染,也优选进行支撑体表面的亲水化处理。

[0315] 作为支撑体表面的亲水化处理,优选举出在硅酸钠等水溶液中对支撑体进行浸渍处理或电解处理的碱金属硅酸盐处理、通过氟锆酸钾而进行处理的方法、及通过聚乙烯基膦酸进行处理的方法等,但更优选使用在聚乙烯基膦酸水溶液中进行浸渍处理的方法。

[0316] <下涂层>

[0317] 本公开所涉及的平版印刷版原版优选在图像记录层与支撑体之间设置下涂层(也称作中间层)。

[0318] 下涂层在曝光部中强化支撑体与图像记录层的密合,在未曝光部中使图像记录层容易从支撑体剥离,因此不损伤印刷耐久性,而有助于提高显影性。并且,在红外线激光器曝光的情况下,下涂层作为隔热层发挥功能,由此防止因曝光而产生的热扩散到支撑体而

降低灵敏度。

[0319] 作为下涂层中所使用的化合物,具体而言,可以举出在日本特开平10-282679号公报中记载的具有能够加成聚合的烯属双键反应性基团的硅烷偶联剂、在日本特开平2-304441号公报中记载的具有烯属双键反应性基团的磷化合物。作为更优选的化合物,如日本特开2005-125749号公报及日本特开2006-188038号公报中所记载,可以举出在支撑体表面具有能够吸附的吸附性基团、亲水性基团及交联性基团的高分子树脂。该高分子树脂优选为具有吸附性基团的单体、具有亲水性基团的单体及具有交联性基团的单体的共聚物。更具体而言,可以举出具有酚性羟基、羧基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ 等吸附性基团的单体、具有亲水性磺基的单体、还具有甲基丙烯酸基及烯丙基等聚合性交联性基团的单体的共聚物即高分子树脂。该高分子树脂可以具有以高分子树脂的极性取代基、具有相反电荷的取代基及具有烯属不饱和键的化合物的盐形成导入的交联性基团,除了上述以外的单体,优选亲水性单体可以进一步共聚。

[0320] 下涂层用高分子树脂中的烯属不饱和双键的含量在每1g高分子树脂中优选为0.1~10.0mmol,尤其优选为2.0~5.5mmol。

[0321] 下涂层用高分子树脂的平均摩尔质量(重均分子量)优选为5,000以上,更优选为1万~30万。

[0322] 下涂层除了能够含有上述下涂层用化合物以外,为了防止经时污染,还能够含有螯合剂、仲胺或叔胺、聚合抑制剂,或者含有具有氨基或具有聚合抑制能力的官能团和与铝支撑体表面相互作用的基的化合物等(例如1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、2,3,5,6-四羟基-对醌、氯醌、磺基邻苯二甲酸、羟乙基乙二胺三乙酸、二羟乙基乙二胺二乙酸及羟乙基亚氨二乙酸等)。

[0323] 下涂层通过公知的方法而被涂布。下涂层的涂布量(固体成分)优选为0.1~100mg/m<sup>2</sup>,更优选为1~30mg/m<sup>2</sup>。

[0324] <保护层>

[0325] 在本公开所涉及的平版印刷版原版中,为了阻断妨碍曝光时的聚合反应的氧气的扩散和进入,优选在上述图像记录层上设置保护层(阻氧层)。

[0326] 作为上述保护层的材料,能够适当地选用水溶性聚合物、水不溶性聚合物中的任一种,根据需要,也能够混合2种以上而使用。具体而言,可以举出例如聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性纤维素衍生物、聚(甲基)丙烯腈等。其中,优选使用结晶性比较优异的水溶性高分子化合物。具体而言,在阻氧性、显影去除性等基本特性方面,若将聚乙烯醇用作主要成分,将赋予尤其良好的结果。

[0327] 上述保护层中所使用的聚乙烯醇,能够适当地使用在日本特开2013-205569号公报的0216~0217段中记载的聚乙烯醇。

[0328] 而且,在上述保护层中,以提高阻氧性或图像记录层表面保护性为目的,也优选含有无机层状化合物。在无机层状化合物中,作为合成的无机层状化合物的氟类溶胀性合成云母尤其有用。具体而言,可以优选举出在日本特开2005-119273号公报中记载的无机层状化合物。

[0329] 上述保护层的涂布量优选为0.05~10g/m<sup>2</sup>,在含有无机层状化合物的情况下,进一步优选为0.1~5g/m<sup>2</sup>,在不含有无机层状化合物的情况下,进一步优选为0.5~5g/m<sup>2</sup>。

[0330] <背涂层>

[0331] 本公开所涉及的平版印刷版原版根据需要能够在上述支撑体的背面,即,在与设置有图像记录层的面相反一侧的面上设置背涂层。作为上述背涂层,可以优选出例如包括将在日本特开平5-45885号公报中记载的有机高分子化合物、在日本特开平6-35174号公报中记载的有机金属化合物或无机金属化合物进行水解及缩聚而得到的金属氧化物的覆盖层。其中,从原料价格低廉且容易获得的方面考虑,优选使用 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等硅的烷氧基化合物。

[0332] (平版印刷版的制版方法)

[0333] 本公开所涉及的平版印刷版原版优选为机上显影用平版印刷版原版,其进行图像曝光而进行基于机上显影的显影处理,由此能够制作平版印刷版。

[0334] 本公开所涉及的平版印刷版原版可以进行图像曝光而进行基于液体显影的显影处理,由此制作平版印刷版。

[0335] 本公开所涉及的平版印刷版的制版方法包括:曝光工序,将本公开所涉及的平版印刷版原版曝光成图像;及显影工序,在印刷机上供给印刷油墨及润版液中的至少任一种,从而去除上述平版印刷版原版中的图像记录层的未曝光部。

[0336] 在进行基于液体显影的显影处理的情况下,本公开所涉及的平版印刷版的制版方法可以是包括如下工序的方法:曝光工序,将本公开所涉及的平版印刷版原版曝光成图像;及显影工序,在存在pH为2~14的显影液的情况下,去除上述平版印刷版原版中的图像记录层的未曝光部。

[0337] 以下,关于本公开所涉及的平版印刷版的制版方法,依次对各工序的优选方式进行说明。另外,根据本公开所涉及的平版印刷版的制版方法,在上述显影工序中包括水洗工序的情况下,本公开所涉及的平版印刷版原版也能够制作平版印刷版。

[0338] <曝光工序>

[0339] 本公开所涉及的平版印刷版的制版方法优选包括将本公开所涉及的平版印刷版原版曝光成图像的曝光工序。本公开所涉及的平版印刷版原版优选通过具有线图像、网点图像等的透明原画而进行激光曝光,或者通过基于数字数据的激光束扫描等如图像被曝光。

[0340] 光源的波长优选使用750~1,400nm。作为750~1,400nm的光源,优选为发射红外线的固体激光器及半导体激光器。关于红外线激光器,输出优选为100mW以上,每1像素的曝光时间优选在20微秒内,并且照射能量优选为10~300mJ/cm<sup>2</sup>。并且,为了缩短曝光时间而优选使用多束激光设备。曝光机构可以是内鼓方式、外鼓方式及平板方式等任一种。

[0341] 图像曝光能够使用制版机等通过常规方法而进行。在机上显影的情况下,在将平版印刷版原版装配于印刷机之后,可以在印刷机上进行图像曝光。

[0342] <显影工序>

[0343] 并且,本公开所涉及的平版印刷版的制版方法优选包括如下显影工序:在印刷机上供给印刷油墨及润版液中的至少任一种,从而去除上述平版印刷版原版中的图像记录层的未曝光部。上述方式中优选至少供给润版液。

[0344] 即,在本公开所涉及的平版印刷版的制版方法中,显影处理优选通过在印刷机上一边添加润版液及油墨中的至少任一种,一边进行显影的方法(机上显影方式)进行。

[0345] 并且,可以通过在pH为2~14的显影液中进行显影的方法(显影液处理方式)进行显影处理。

[0346] 以下,对机上显影方式进行说明。

[0347] (机上显影方式)

[0348] 在机上显影方式中,经过图像曝光的平版印刷版原版在印刷机上供给油性油墨及水性成分中的至少任一种,优选供给水性成分或油性油墨和水性成分两者,更优选供给油性油墨和水性成分,并去除非图像部的图像记录层,从而制作平版印刷版。

[0349] 即,若在对平版印刷版原版进行图像曝光之后,不实施任何显影处理,而直接装配到印刷机,或者在将平版印刷版原版装配到印刷机之后,在印刷机上进行图像曝光,然后供给油性油墨和水性成分进行印刷,则在印刷中的初始阶段,在非图像部中,通过被供给的油性油墨及水性成分中的任一者或两者,未固化的图像记录层进行溶解或分散而被去除,且在该部分露出亲水性表面。另一方面,在曝光部中,通过曝光而固化的图像记录层形成具有亲油性表面的油性油墨容纳部。首先供给到版面的可以是油性油墨,也可以是水性成分,但从本公开所涉及的平版印刷版原版的效果显著的观点考虑,优选首先供给水性成分。由此,平版印刷版原版在印刷机上被进行机上显影,且直接使用于多张印刷中。作为油性油墨及水性成分,可以优选使用通常的平版印刷用印刷油墨及润版液。

[0350] 根据本公开所涉及的平版印刷版原版的平版印刷版的制版方法中,不管显影方式如何,根据需要,在曝光前、曝光中、从曝光到显影期间,可以对平版印刷版原版的整面进行加热。通过这种加热而促进图像记录层中的图像形成反应,可以产生提高灵敏度和印刷耐久性以及灵敏度的稳定化等优点。并且,在显影液处理方式的情况下,以提高图像强度和印刷耐久性为目的,对显影处理后的图像进行整面后期加热或整面曝光也是有效的。显影前的加热优选在150℃以下的温和的条件下进行。若在上述范围内,则能够容易防止导致非图像部固化等问题。在显影后的加热中利用非常强的条件。优选为100~500℃的范围。若在上述范围内,则可获得充分的图像强化作用,并能够抑制支撑体的劣化及图像部的热分解。

[0351] 实施例

[0352] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例中的方式。另外,若无特别的说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0353] <合成例>

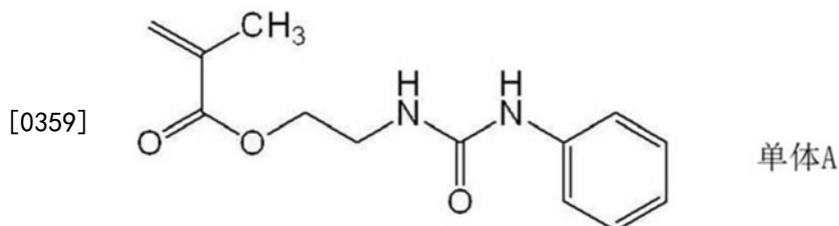
[0354] (硬质聚合物粒子p-1~p-12的合成)

[0355] -硬质聚合物粒子p-1的合成-

[0356] 通过下述方法进行了合成。

[0357] 将由下述结构式表示的单体A,通过在Chemical Communications,2007,#9p.954-956中记载的方法进行了合成。

[0358] [化学式17]



[0360] 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEGMA、分子量1,000、乙二醇的平均重复单元为23) 10g、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入3颈烧瓶中。将该烧瓶在N<sub>2</sub>环境下逐渐加热到75℃。经2小时添加了预先混合苯乙烯 (20g)、丙烯腈 (70g) 及AIBN (2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、0.7g) 的溶液。6小时后,经30分钟滴加预先混合单体A (10g)、AIBN (0.5g) 的溶液,并使温度上升至80℃。接着,经6小时添加AIBN (0.35g),进而使其反应3小时,由此得到了硬质聚合物粒子p-1的分散液。分散液的固体成分为24.3%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为280nm。

[0361] -硬质聚合物粒子p-2的合成-

[0362] 将单体A变更为苯基缩水甘油醚丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物 (AH-600Kyoisha chemical Co.,Ltd.制造),除此以外,以与硬质聚合物粒子p-1相同的方式合成了硬质聚合物粒子p-2。

[0363] -硬质聚合物粒子p-3的合成-

[0364] 将单体A变更为N-苯基马来酰亚胺,除此以外,以与硬质聚合物粒子p-1相同的方式合成了硬质聚合物粒子p-3。

[0365] -硬质聚合物粒子p-4的合成-

[0366] 将单体A变更为N-苯基甲基丙烯酰胺,除此以外,以与硬质聚合物粒子p-1相同的方式合成了硬质聚合物粒子p-4。

[0367] -硬质聚合物粒子p-5的合成-

[0368] 将单体A变更为4-甲基丙烯酰胺苯磺酰胺 (FUJIFILM Finechemicals Co.,Ltd.制造),除此以外,以与硬质聚合物粒子p-1相同的方式合成了硬质聚合物粒子p-5。

[0369] -硬质聚合物粒子p-6的合成-

[0370] 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEGMA、分子量1,000、乙二醇的平均重复单元为23) 10g、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入3颈烧瓶中。将该烧瓶在N<sub>2</sub>环境下逐渐加热至75℃。经2小时添加了预先混合丙烯腈 (90g) 及AIBN (0.7g) 的溶液。6小时后,经30分钟滴加预先混合单体A (10g)、AIBN (0.5g) 的溶液之后,使温度上升至80℃。接着,经6小时添加了AIBN (0.35g),进而使其反应3小时,由此得到了硬质聚合物粒子p-6的分散液。分散液的固体成分为24.3%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为320nm。

[0371] -硬质聚合物粒子p-7的合成-

[0372] 在具备搅拌机、惰性气体导入管、回流冷却器及温度计的烧瓶中,装入了经过溶解聚氧乙烯烷基磺铵 (HITENOL 08E、DKS Co.Ltd.制造) (0.1g) 的去离子水 (180g)。在其中装入预先制备的将甲基丙烯酸甲酯 (16g)、单体A (2.0g)、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷 (2.0g)、AIBN (0.2g) 及3,4-二硝基苯甲酸 (0.2g) 进行了配合的混合物,并通过T.K.均质器 (PRIMIX Corporation制造) 以8,000rpm经5分钟进行搅拌,从而制成均匀的悬浮液。接着,一边吹入氮气,一边加热至75℃,在该温度下持续搅拌5小时,从而进行了悬浮聚合反应。将该悬浮液转移到烧杯中,在空气下进行加热搅拌,并使水分挥发直至分散液的固体成分成为20%,得到了硬质聚合物粒子p-7的分散液 (固体成分20%)。

[0373] -硬质聚合物粒子p-8的合成-

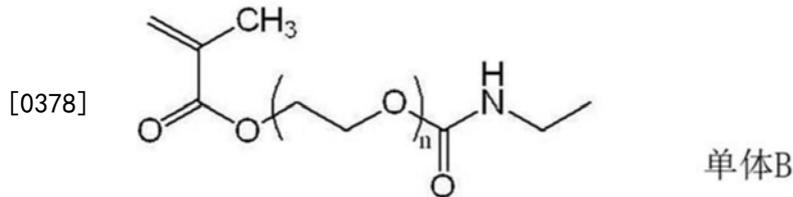
[0374] 将聚氧乙烯烷基磺铵 (HITENOL 08E、DKS Co.Ltd.制造) (5.0g)、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入3颈烧瓶中。将该烧瓶在N<sub>2</sub>环境下逐渐加热至75℃。经2小时添加了预先

混合苯乙烯 (20g)、丙烯腈 (60g) 及 AIBN (0.7g) 的溶液。6 小时后, 经 30 分钟滴加预先混合单体 A (20g)、AIBN (0.5g) 的溶液之后, 使温度上升至 80℃。接着, 经 6 小时添加了 AIBN (0.35g), 进而使其反应 3 小时, 由此得到了聚合物粒子 p-8 的分散液。分散液的固体成分为 23.8%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为 350nm。

[0375] -硬质聚合物粒子 p-9 的合成-

[0376] 如下合成了由下述结构式表示的单体 B。将聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (分子量 350) 20g 添加到烧瓶中, 并添加异氰酸乙酯 1.42g、NEOSTANN U-600 (NITTOH CHEMICAL CO., LTD. 制造) 0.05g, 在 50℃ 下搅拌 3 小时, 由此合成了单体 B 21.4g。

[0377] [化学式 18]



[0379] 将单体 B (20.0g)、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入 3 颈烧瓶中。将该烧瓶在  $N_2$  环境下逐渐加热至 75℃。经 2 小时添加了预先混合苯乙烯 (20g)、丙烯腈 (60g) 及 AIBN (0.7g) 的溶液。6 小时后, 在添加 AIBN (0.5g) 之后, 使温度上升至 80℃。接着, 经 6 小时添加了 AIBN (0.35g), 进而使其反应 3 小时, 由此得到了硬质聚合物粒子 p-9 的分散液。分散液的固体成分为 23.8%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为 400nm。

[0380] -硬质聚合物粒子 p-10 的合成-

[0381] 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEGMA、分子量 2,000、乙二醇的平均重复单元为 50) 10g、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入 3 颈烧瓶中。将该烧瓶在  $N_2$  环境下逐渐加热至 75℃。经 2 小时添加了预先混合苯乙烯 (20g)、丙烯腈 (70g) 及 AIBN (0.7g) 的溶液。6 小时后, 添加 AIBN (0.5g), 使温度上升至 80℃。接着, 经 6 小时添加了 AIBN (0.35g)。在进而反应了 3 小时的阶段, 聚合物化已进行 98% 以上, 得到了聚合物粒子 p-10 (比较用) 的分散液。分散液的固体成分为 24.0%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为 250nm。

[0382] -硬质聚合物粒子 p-11 的合成-

[0383] 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEGMA、分子量 2,000、乙二醇的平均重复单元为 50) 10g、去离子水 (75g) 及正丙醇 (240g) 放入 3 颈烧瓶中。将该烧瓶在  $N_2$  环境下逐渐加热至 75℃。经 2 小时添加了预先混合丙烯腈 (90g) 及 AIBN (0.7g) 的溶液。6 小时后, 添加 AIBN (0.5g), 并使温度上升至 80℃。接着, 经 6 小时添加了 AIBN (0.35g)。在进而反应了 3 小时的阶段, 聚合物化已进行 98% 以上, 得到了聚合物粒子 p-11 (比较用) 的分散液。分散液的固体成分为 24.0%。该粒子的粒径分布的数均一次粒径为 280nm。

[0384] -硬质聚合物粒子 p-12 的合成-

[0385] 在具备搅拌机、惰性气体导入管、回流冷却器及温度计的烧瓶中, 装入了经过溶解聚氧乙烯烷基磺铵 (HITENOL 08E、DKS Co.Ltd. 制造) (0.1g) 的去离子水 (180g)。在其中装入预先制备的将甲基丙烯酸甲酯 (18g)、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷 (2.0g)、AIBN (0.2g) 及 3,4-二硝基苯甲酸 (0.2g) 进行了配合的混合物, 并通过 T.K. 均质器 (PRIMIX Corporation 制造) 以 8,000rpm 搅拌 5 分钟, 从而制成均匀的悬浮液。接着, 一边吹入氮气, 一边加热至 75

℃,在该温度下持续搅拌5小时,从而进行了悬浮聚合反应。将该悬浮液转移到烧杯中,在空气下进行加热搅拌,并使水分挥发直至分散液的固体成分成为20%,得到了硬质聚合物粒子p-12的分散液(比较用)(固体成分20%)。

[0386] 关于如上所述制作出的硬质聚合物粒子p-1~p-12,表1中记载有构成硬质聚合物粒子的聚合物的表面所具有的基、基于表面所具有的基的覆盖率(覆盖率(%))、数均一次粒径(粒径(μm))及洛氏硬度。

[0387] 表面所具有的基一栏中记载有“-”的硬质聚合物粒子p-10~p-12表示表面不具有氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基中的任何一种。

[0388] 基于表面所具有的基的覆盖率及数均一次粒径通过上述方法而测定。

[0389] 洛氏硬度通过下述方法而测定。

[0390] 将硬质聚合物粒子分散液分别在60℃的烘箱中干燥16小时,由此得到了硬质聚合物粒子。将所得到的硬质聚合物粒子在任意的压缩成型温度下进行冲压成型,由此制作出2cm×2cm×0.6cm厚度的聚合物片。

[0391] 使用在ASTM D785中规定的钢球压头,首先,对各聚合物片施加基准负荷,接着,施加试验负荷,进而恢复到基准负荷。钢球压头使用了M标尺。求出前后2次基准负荷下的压头的进入深度差(h)(单位mm)。

[0392] 使用下式计算出洛氏硬度。

[0393] 洛氏硬度=130-500×(h)

[0394] [表1]

硬质聚合物粒子名称	表面所具有的基	覆盖率(%)	粒径(μm)	洛氏硬度
硬质聚合物粒子p-1	脲基	约10	0.28	M75
硬质聚合物粒子p-2	氨基甲酸酯基	约10	0.25	M75
硬质聚合物粒子p-3	酰亚胺基	约10	0.25	M75
硬质聚合物粒子p-4	酰胺基	约10	0.27	M75
硬质聚合物粒子p-5	磺酰胺	约10	0.30	M75
硬质聚合物粒子p-6	脲基	约10	0.32	M80
硬质聚合物粒子p-7	脲基	约10	0.28	M80
硬质聚合物粒子p-8	脲基	约50	0.35	M75
硬质聚合物粒子p-9	氨基甲酸酯	约50	0.40	M75
硬质聚合物粒子p-10	-	0	0.25	M75
硬质聚合物粒子p-11	-	0	0.28	M80
硬质聚合物粒子p-12	-	0	0.28	M90

[0396] (聚合性化合物m-1~m-9的合成)

[0397] -聚合性化合物m-1的合成-

[0398] 在反应容器中添加三甲基六亚甲基二胺3.2g及四氢呋喃32g,并通过冰水来冷却了反应容器。接着,经30分钟滴加1,1-(双丙烯酰氧基甲基)异氰酸乙酯(KarenzBEI Showa Denko Co.,Ltd.制造)9.6g和四氢呋喃10g的混合溶液之后,一边直接进行冷却,一边搅拌了1小时。通过<sup>1</sup>H NMR确认到反应结束之后,滴加到搅拌中的水300g中。在滤取经过析出的固体之后,用40℃的送风干燥机干燥12小时,得到了12.0g的聚合性化合物m-1。

[0399] -聚合性化合物m-2的合成-

[0400] 通过日本特表2010-534651号公报的0089~0091段中所记载的方法而合成了聚合性化合物m-2。

[0401] -聚合性化合物m-3的合成-

[0402] 制作通过DESMODUR N100(将六亚甲基二异氰酸酯作为主剂的脂肪族聚异氰酸酯树脂、Bayer公司制造)与羟乙基丙烯酸酯及季戊四醇三丙烯酸酯的反应而得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯的80质量%的2-丁酮溶液,并作为聚合性化合物m-3而使用。

[0403] -聚合性化合物m-4的合成-

[0404] 通过日本特开2014-118442号公报的0049~0071段中所记载的方法而合成了聚合性化合物m-4。

[0405] -聚合性化合物m-5的合成-

[0406] 在反应容器中添加2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇4.2g、乙腈37g及三乙基胺3.6g,并通过冰水冷却了反应容器。接着,经30分钟稍微分开添加4,4'-联苯磺酰氯5.0g之后,一边直接进行冷却,一边搅拌了1小时。在反应液中添加乙酸乙酯200g、1mol/l盐酸水200g并进行液体分离操作,在有机层中再次添加1mol/l盐酸水200g进行了液体分离操作。在有机层中添加10质量%NaCl水溶液200g并进行液体分离,针对所得到的有机层,使用蒸发器将乙酸乙酯浓缩成一半左右。在其中通过添加己烷100g而进行固化,并对所得到的固体进行了滤取。用40℃的送风干燥机干燥12小时之后,将所得到的中间体5.1g再次放入反应容器中,并添加了乙腈30g及甲基丙烯酰氯5.0g。在室温下进行搅拌时,经30分钟滴加了三乙基胺6.0g。使其在室温下反应5小时,并通过<sup>1</sup>H NMR确认到反应结束。将所得到的反应液滴加到搅拌中的水300g中,并直接搅拌了30分钟。在滤取经过析出的固体之后,再次使其溶解于乙腈30g中,并滴加到搅拌中的水300g中。在滤取经过析出的固体之后,用40℃的送风干燥机干燥12小时,得到了5.0g的聚合性化合物m-5。

[0407] -聚合性化合物m-6~m-9-

[0408] 作为聚合性化合物m-6~m-9,使用了下述市售品。

[0409] • m-6: DENACOL ACRYLATE DA-314 Nagase Chemtex Corporation制造

[0410] • m-7: 甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造

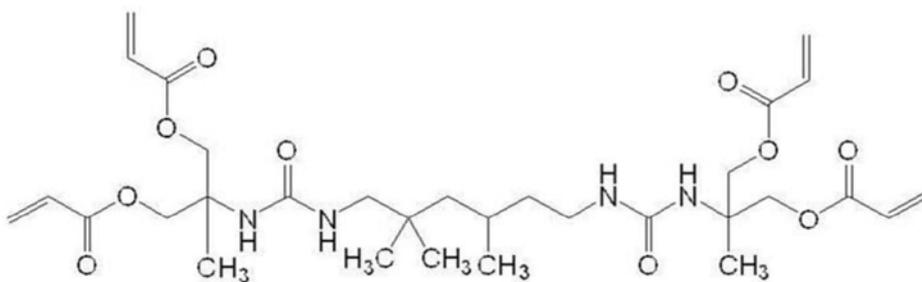
[0411] • m-8: A-9300 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 制造

[0412] • m-9: ARONIX M-360 TOAGOSEI CO., LTD. 制造

[0413] 以下,记载有聚合性化合物m-1~m-9的结构及各聚合性化合物所具有的氢键性基团。

[0414] [化学式19]

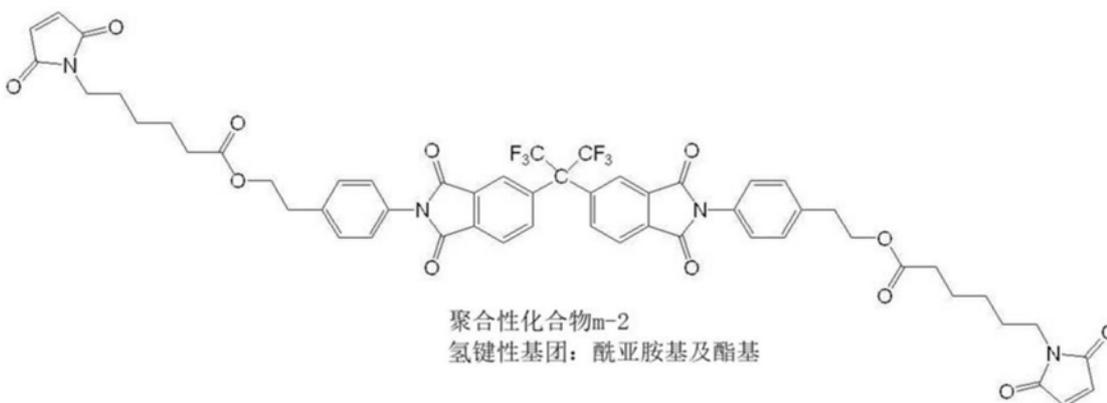
[0415]



聚合性化合物m-1

氢键性基团：脲基及酯基

[0416] [化学式20]

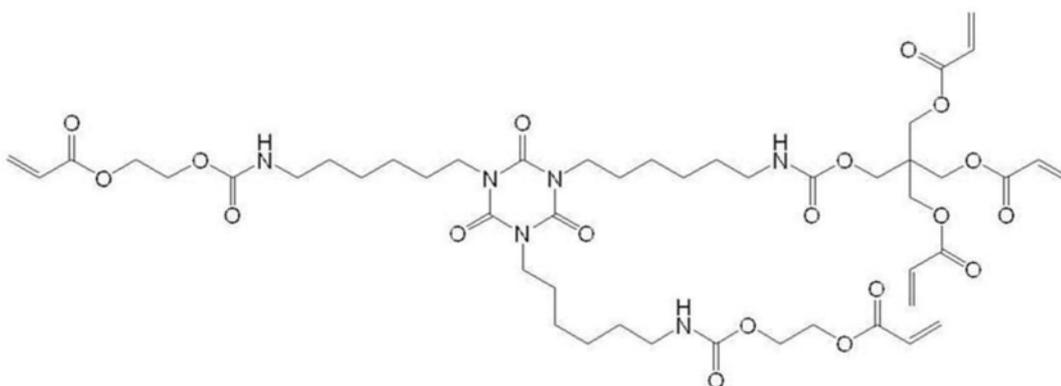


[0417]

聚合性化合物m-2

氢键性基团：酰亚胺基及酯基

[0418] [化学式21]

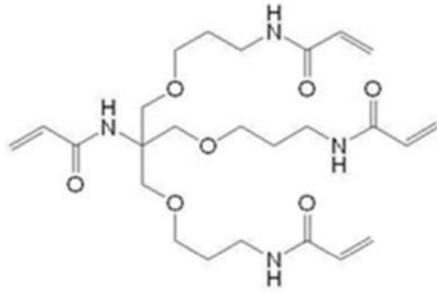


[0419]

聚合性化合物m-3

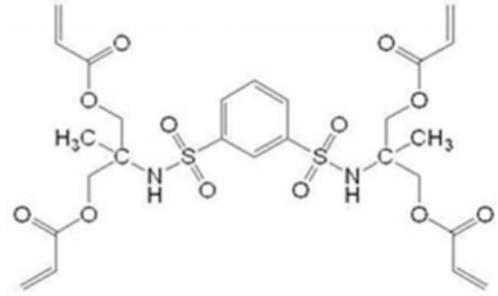
氢键性基团：氨基甲酸酯基及酯基

[0420] [化学式22]

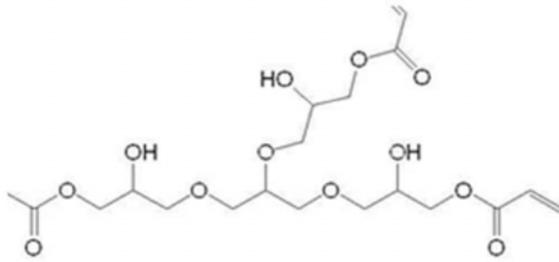


聚合性化合物m-4  
氢键性基团：酰胺基及醚基

[0421]

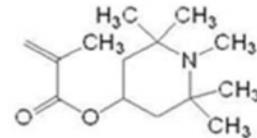


聚合性化合物m-5  
氢键性基团：磺酰胺基及酯基

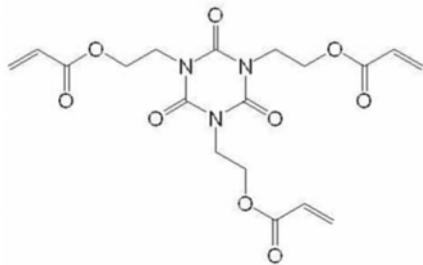


聚合性化合物m-6  
氢键性基团：羟基、醚基及酯基

[0422] [化学式23]

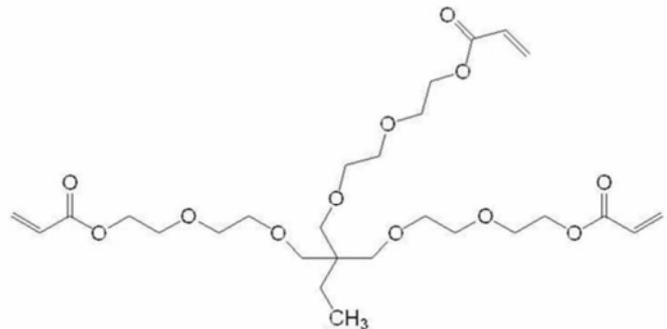


聚合性化合物m-7  
氢键性基团：胺基及酯基



聚合性化合物m-8  
氢键性基团：酯基

[0423]



聚合性化合物m-9  
氢键性基团：醚基及酯基

[0424] (实施例1~34及比较例1~3)

[0425] <平版印刷版原版的制作>

[0426] 1. 支撑体(1)的制作

[0427] 将通过日本特开2013-47004号公报中所记载的方法而被刷磨且被磷酸氧化的、完成聚丙烯酸(PAA)后处理的铝基板,作为支撑体(1)而使用。

[0428] 2. 图像记录层的制作

[0429] 将下述中示出的表2中所记载的各成分进行混合而制备图像记录层用涂布液(1), 并使用线棒以干燥后的涂布量成为1.5g/m<sup>2</sup>的方式涂布于支撑体(1)上,通过暖风式干燥装置在115℃下干燥34秒钟而形成图像记录层,制作出表3中所记载的平版印刷版原版,即CTP-1~CTP-34及比较用CTP-1~比较用CTP-3。

[0430] 表2中,在质量份一栏中记载有各成分的有效成分的质量份。

[0431] [表2]

[0432]	成分	质量份
	表3中记载的特定硬质聚合物粒子	13.53
	表3中记载的具有氢键性基团的聚合性化合物	2.48
	粘合剂聚合物b-1	3.97
	Irgacure 250	0.42
	IR吸收色素	0.13
	巯基-3-三唑	0.18
	BYK 336	0.6
	KLUCEL M	3.31
	正丙醇	61.97
	水	13.41

[0433] 表2中记载的各成分的详细内容如下所述。

[0434] • 粘合剂聚合物b-1: PEGMA和烯丙基甲基丙烯酸酯的共聚物

[0435] • Irgacure 250: (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎓六氟磷酸盐的75质量%碳酸丙烯酯溶液、Ciba Specialty Chemicals制造

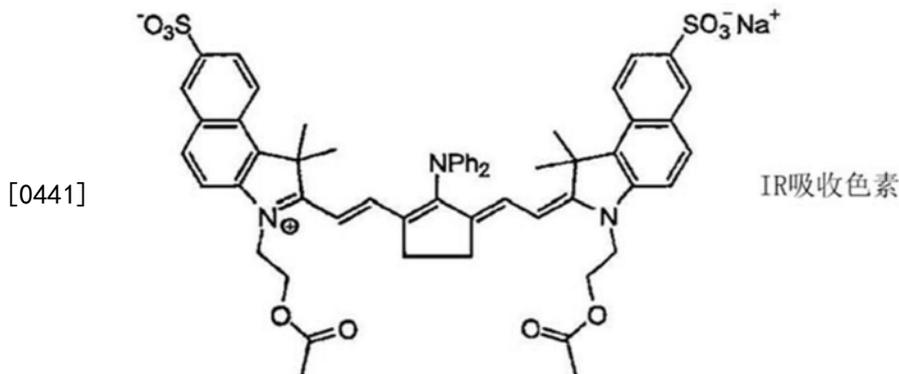
[0436] • IR吸收色素: 由下述式表示的IR吸收色素(下述式中, Ph表示苯基)

[0437] • 巯基-3-三唑: 3-巯基-1,2,4-三唑、PCAS公司制造

[0438] • BYK 336: 25%二甲苯/甲氧基丙基乙酸酯溶液中的改性二甲基聚硅氧烷共聚物、Byk-Chemie USA Inc.制造

[0439] • KLUCEL M: 羟丙基纤维素的2%水溶液(粘度: 5,000mPa·s)、Hercules Inc., Aqualon Division制造

[0440] [化学式24]



[0442] 以下表3中记载有在所制作出的平版印刷版原版CTP-1~CTP-34及比较用CTP-1~比较用CTP-3中使用的支撑体、图像记录层用涂布液、硬质聚合物粒子及具有氢键性基团的聚合性化合物。

[0443] [表3]

[0444]

平版印刷版原版	支撑体	图像记录层用涂布液	特定硬质聚合物粒子	具有氢键性基团的聚合性化合物
CTP-1	(1)	(1)	p-1	m-1
CTP-2	(1)	(1)	p-1	m-2
CTP-3	(1)	(1)	p-1	m-3
CTP-4	(1)	(1)	p-1	m-4
CTP-5	(1)	(1)	p-1	m-5
CTP-6	(1)	(1)	p-1	m-6
CTP-7	(1)	(1)	p-1	m-7
CTP-8	(1)	(1)	p-1	m-8
CTP-9	(1)	(1)	p-1	m-9
CTP-10	(1)	(1)	p-2	m-1
CTP-11	(1)	(1)	p-2	m-2
CTP-12	(1)	(1)	p-2	m-3
CTP-13	(1)	(1)	p-2	m-4
CTP-14	(1)	(1)	p-2	m-5
CTP-15	(1)	(1)	p-2	m-6
CTP-16	(1)	(1)	p-2	m-7
CTP-17	(1)	(1)	p-2	m-8
CTP-18	(1)	(1)	p-2	m-9
CTP-19	(1)	(1)	p-3	m-1
CTP-20	(1)	(1)	p-3	m-3
CTP-21	(1)	(1)	p-3	m-5
CTP-22	(1)	(1)	p-3	m-8
CTP-23	(1)	(1)	p-4	m-1
CTP-24	(1)	(1)	p-4	m-3
CTP-25	(1)	(1)	p-4	m-5
CTP-26	(1)	(1)	p-4	m-8
CTP-27	(1)	(1)	p-5	m-1
CTP-28	(1)	(1)	p-5	m-3
CTP-29	(1)	(1)	p-5	m-5
CTP-30	(1)	(1)	p-5	m-8
CTP-31	(1)	(1)	p-6	m-1
CTP-32	(1)	(1)	p-7	m-1
CTP-33	(1)	(1)	p-8	m-1
CTP-34	(1)	(1)	p-9	m-1
比较用 CTP-1	(1)	(1)	p-10	m-3
比较用 CTP-2	(1)	(1)	p-11	m-3
比较用 CTP-3	(1)	(1)	p-12	m-3

[0445] (平版印刷版原版的评价)

[0446] (1) 印刷耐久性评价

[0447] 将所得到的平版印刷版原版CTP-1~CTP-34及比较用CTP-1~比较用CTP-3,通过搭载有水冷式40W红外线半导体激光器的CREO CO.,LTD.制造的Trendsetter3244VX,使分辨率175lpi(line per inch:每英寸行数、每1英寸的网点数量、1英寸为2.54cm)、外鼓转速150rpm、输出0~8W的范围以logE分别改变0.15而进行了曝光。另外,在25℃、相对湿度50%RH的条件下进行了曝光。使用KOMORI Corporation制造的印刷机LITHRONE对所得到的平版印刷版进行印刷,并观察图像部的印刷物,将图像开始出现飞白的张数(打印结束张数)作为印刷耐久性的指标。将结果示于表4中。

[0448] (2) 耐擦伤性评价

[0449] 将所得到的平版印刷版原版CTP-1~CTP-34及比较用CTP-1~比较用CTP-3与衬纸(First Container Co.,Ltd制造的F衬纸)交替层叠,制作出平版印刷版原版层叠体。将所得到的平版印刷版原版层叠体堆积成1m高度,在使其振动10分钟之后(频率范围5~55Hz)

进行曝光及显影,通过肉眼观察而评价了此时的图像部的划痕的产生状态。作为评价尺度而使用下述判定基准。将评价结果示于表4中。

[0450] 5:无划痕。

[0451] 4:存在1处通过肉眼无法确认,而通过6倍率的放大镜能够确认的划痕。

[0452] 3:存在几处通过肉眼无法确认,而通过6倍率的放大镜能够确认的划痕。

[0453] 2:存在多处通过肉眼能够确认的划痕。

[0454] 1:整面存在划痕。

[0455] [表4]

	平版印刷版原版	评价结果	
		印刷耐久性 (万张)	耐擦伤性
实施例 1	CTP-1	5.0	5
实施例 2	CTP-2	5.0	5
实施例 3	CTP-3	5.0	5
实施例 4	CTP-4	4.9	5
实施例 5	CTP-5	4.9	5
实施例 6	CTP-6	4.5	5
实施例 7	CTP-7	4.5	4
实施例 8	CTP-8	4.0	4
实施例 9	CTP-9	4.0	4
实施例 10	CTP-10	5.0	5
实施例 11	CTP-11	4.9	5
实施例 12	CTP-12	4.9	5
实施例 13	CTP-13	4.9	5
实施例 14	CTP-14	4.9	5
实施例 15	CTP-15	4.5	4
实施例 16	CTP-16	4.4	4
[0456] 实施例 17	CTP-17	4.0	4
实施例 18	CTP-18	3.9	4
实施例 19	CTP-19	5.0	5
实施例 20	CTP-20	4.9	5
实施例 21	CTP-21	4.5	4
实施例 22	CTP-22	4.0	4
实施例 23	CTP-23	4.9	5
实施例 24	CTP-24	4.9	5
实施例 25	CTP-25	4.4	4
实施例 26	CTP-26	3.9	4
实施例 27	CTP-27	4.9	5
实施例 28	CTP-28	4.9	5
实施例 29	CTP-29	4.4	4
实施例 30	CTP-30	3.9	4
实施例 31	CTP-31	5.0	5
实施例 32	CTP-32	5.0	5
实施例 33	CTP-33	5.0	5
实施例 34	CTP-34	5.0	5
比较例 1	比较用 CTP-1	1.1	1
比较例 2	比较用 CTP-2	1.1	1
比较例 3	比较用 CTP-3	1.1	1

[0457] (实施例35、比较例4)

## [0458] 1. 支撑体 (2) 的制作

[0459] 为了去除厚度为0.3mm的铝板(材质JIS A 1050)表面的轧制油,使用10质量%的铝酸钠水溶液在50℃下实施30秒钟的脱脂处理之后,使用3个毛束直径为0.3mm的捆扎尼龙毛刷和中值粒径为25 $\mu\text{m}$ 的浮石-水悬浮液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)对铝表面进行研磨,并用水彻底进行了清洗。将该板在45℃的25质量%氢氧化钠水溶液中浸渍9秒钟进行蚀刻,在水洗之后,进而在60℃且20质量%的硝酸中浸渍20秒钟进行了水洗。此时的研磨表面的蚀刻量约为3g/m<sup>2</sup>。

[0460] 接着,使用60Hz的交流电压连续进行了电化学的粗面化处理。此时的电解液为硝酸1质量%水溶液(包含铝离子0.5质量%),液体温度为50℃。交流电源波形中电流值从零到达峰值时间TP为0.8毫秒,占空比为1:1,使用梯形的矩形波交流,将碳电极作为对电极进行了电化学的粗面化处理。辅助阳极中使用了铁氧体。电流密度以电流的峰值计为30A/dm<sup>2</sup>,在辅助阳极中使从电源流出的电流的5%进行了分流。硝酸电解中的电量为铝板是阳极时的电量175C/dm<sup>2</sup>。其后,通过喷雾器进行了水洗。

[0461] 接着,通过盐酸0.5质量%水溶液(包含铝离子0.5质量%)、液体温度为50℃的电解液,在铝板是阳极时的电量为50C/dm<sup>2</sup>的条件下,与硝酸电解相同的方法进行电化学的粗面化处理,之后,进行了基于喷雾器的水洗。

[0462] 接着,在该板上,将15质量%硫酸(包含铝离子0.5质量%)作为电解液,以电流密度15A/dm<sup>2</sup>设置2.5g/m<sup>2</sup>的直流阳极氧化覆膜之后,进行水洗和干燥,制作出支撑体(2)。使用直径为2 $\mu\text{m}$ 的针来测定该基板的中心线平均粗糙度(Ra)的结果为0.51 $\mu\text{m}$ 。

## [0463] 2. 下涂层的涂设

[0464] 接着,在下述组成中混合所记载的各成分而制作出下涂层用涂布液(1)。在上述支撑体(2)上,以干燥涂布量成为20mg/m<sup>2</sup>的方式涂布下涂层用涂布液(1),从而制作出具有下涂层的支撑体。

[0465] (下涂层用涂布液(1))

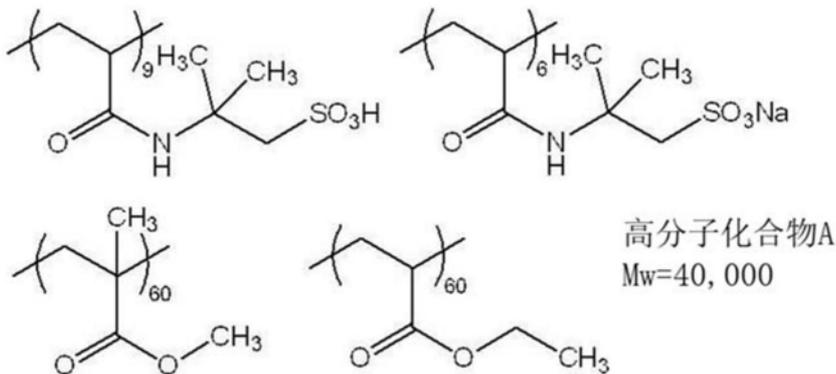
[0466] • 下述结构的高分子化合物A 0.05份

[0467] • 甲醇27份

[0468] • 离子交换水3份

[0469] 另外,下述高分子化合物A中的表示各结构单元的括号右下方的数值表示摩尔比。

[0470] [化学式25]



## [0472] 3. 图像记录层的涂设

[0473] 将下述表5中所记载的各成分进行混合而制备图像记录层用涂布液(2),使用线棒

以干燥后的涂布量成为 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂布于上述下涂层上,并通过暖风式干燥装置在 $115^\circ\text{C}$ 下干燥34秒钟而形成了图像记录层。

[0474] 表5中,在质量份一栏中记载有各成分的有效成分的质量份。

[0475] [表5]

成分	质量份
表 6 中记载的特定硬质聚合物粒子	4.568
表 6 中记载的具有氢键性基团的聚合性化合物	0.428
红外线吸收剂 IR-1	0.038
自由基聚合引发剂 S-1	0.061
自由基聚合引发剂 I-1	0.094
巯基化合物 SH-1	0.015
聚合性化合物 A	0.311
聚合性化合物 B	0.250
聚合性化合物 C	0.062
敏化助剂 T-1	0.081
聚合抑制剂 Q-1	0.0012
铜酞菁颜料分散物	0.159
氟类表面活性剂 MEGAFACE F-780-F DIC Corporation Co.,Ltd.制造 甲基异丁基酮 30 质量%溶液	0.0081
甲基乙基酮	5.886
甲醇	2.733
1-甲氧基-2-丙醇	5.886

[0476] 表5中记载的各成分的详细内容如下所述。

[0477] • 红外线吸收剂IR-1:由下述式IR-1表示的化合物

[0478] • 自由基聚合引发剂S-1:由下述式S-1表示的化合物、光聚合引发剂

[0479] • 自由基聚合引发剂I-1:由下述式I-1表示的化合物、光聚合引发剂

[0480] • 巯基化合物SH-1:由下述式SH-1表示的化合物

[0481] • 敏化助剂T-1:由下述式T-1表示的化合物

[0482] • 聚合抑制剂Q-1:由下述式Q-1表示的化合物

[0483] • 铜酞菁颜料分散物:下述组成的分散物

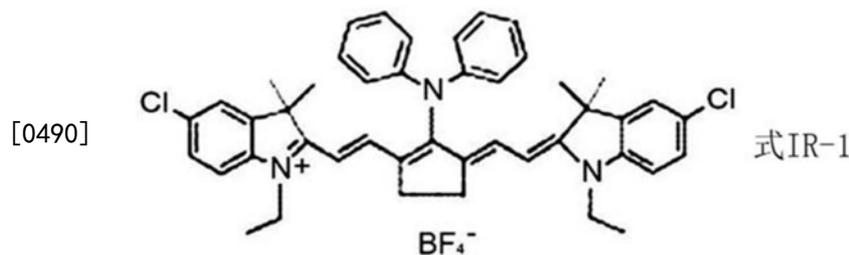
[0484] • 聚合性化合物A:由下述式B-1表示的化合物

[0485] • 聚合性化合物B:由下述式B-2表示的化合物

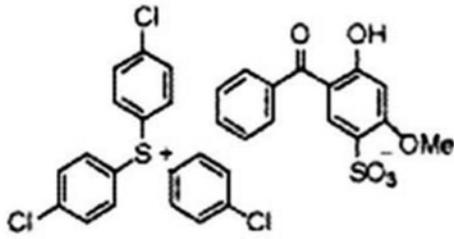
[0486] • 聚合性化合物C:由下述式B-3表示的化合物

[0487] 下述式S-1及I-1中,Me表示甲基。

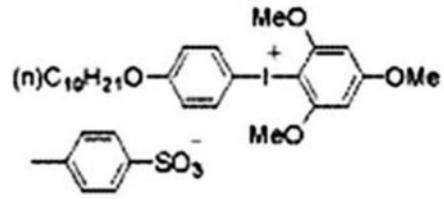
[0488] [化学式26]



[0490] [化学式27]

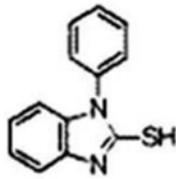


式S-1

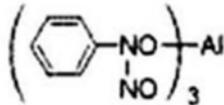


式I-1

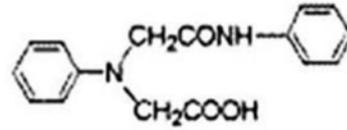
[0492]



式SH-1



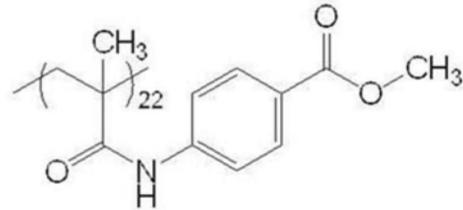
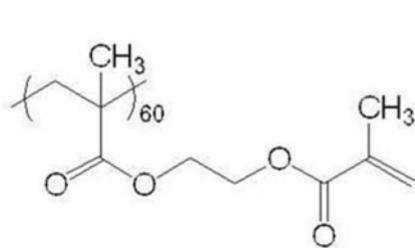
式Q-1



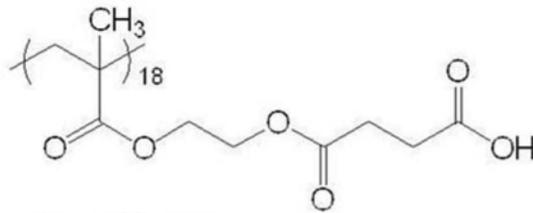
式T-1

[0493] [化学式28]

[0494] 式B-1

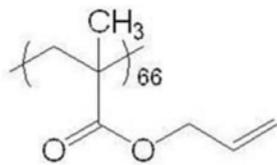


[0495]



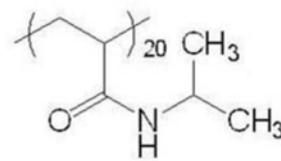
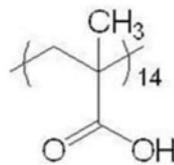
Mw=100,000

[0496] 式B-2

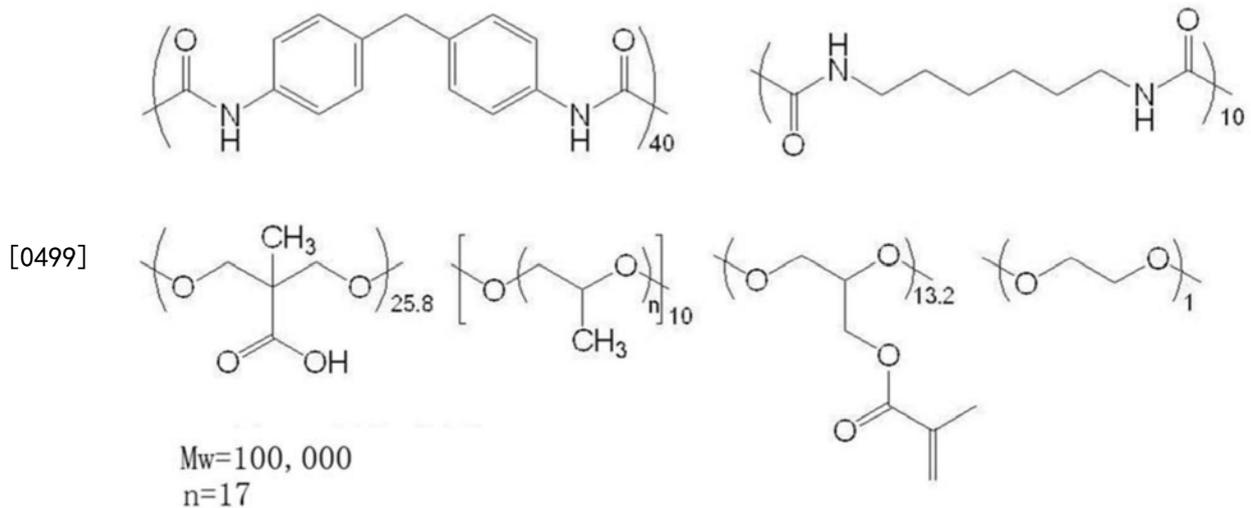


Mw=100,000

[0497]



[0498] 式B-3



[0500] 另外,在式B-1~式B-3中,表示各结构单元的括号右下方的数字表示各结构单元的含量(摩尔比)。

[0501] -铜酞菁颜料分散物-

[0502] 将铜酞菁颜料:15质量份、作为分散剂的烯丙基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸(80/20)共聚物:10质量份、作为溶剂的环己酮/甲氧基丙基乙酸酯/1-甲氧基-2-丙醇=15质量份/20质量份/40质量份进行混合制备。

[0503] 4.保护层的涂设

[0504] (下部保护层(1))

[0505] 在图像记录层表面,用线棒来涂布合成云母(SOMASIF MEB-3L、3.2%水分散液、Co-op Chemical Co.,Ltd.制造)、聚乙烯醇(GOHSERAN CKS-50:皂化度99摩尔%、聚合度300、磺酸改性聚乙烯醇Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、表面活性剂A(NIHON EMULSION Co.,Ltd.制造、EMALEX710)及表面活性剂B(Adeka Pluronic P-84:Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha制造)的混合水溶液(保护层用涂布液(1)),并通过暖风式干燥装置在125℃下干燥了30秒钟。

[0506] 该混合水溶液(保护层用涂布液(1))中的合成云母(固体成分)/聚乙烯醇/表面活性剂A/表面活性剂B的含量比例为7.5/89/2/1.5(质量%),涂布量为(干燥后的覆盖量)为0.5g/m<sup>2</sup>。

[0507] (上部保护层(1))

[0508] 在下部保护层表面,用线棒来涂布有机填料(ART PEARL J-7P、IPROS CORPORATION制造)、合成云母(SOMASIF MEB-3L、3.2%水分散液、Co-op Chemical Co.,Ltd.制造)、聚乙烯醇(L-3266:皂化度87摩尔%、聚合度300、磺酸改性聚乙烯醇、Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、增稠剂(CELLOGEN FS-B、DKS Co.Ltd.制造)、上述高分子化合物A及表面活性剂(NIHON EMULSION Co.,Ltd.制造、EMALEX710)的混合水溶液(保护层用涂布液(2)),并通过暖风式干燥装置在125℃干燥30秒钟,制作出表6中记载的平版印刷版原版即CTP-35及比较用CTP-4。该混合水溶液(保护层用涂布液(2))中的有机填料/合成云母(固体成分)/聚乙烯醇/增稠剂/高分子化合物A/表面活性剂的含量比例为4.7/2.8/67.4/18.6/2.3/4.2(质量%),涂布量(干燥后的覆盖量)为1.8g/m<sup>2</sup>。

[0509] 以下表6中记载有在所制作出的平版印刷版原版CTP-35及比较用CTP-4中使用的

支撑体、下涂层用涂布液、图像记录层用涂布液、硬质聚合物粒子、具有氢键性基团的聚合性化合物及保护层用涂布液。

[0510] [表6]

[0511]	平版印刷版原版	支撑体	下涂层用涂布液	图像记录层用涂布液	特定硬质聚合物粒子	具有氢键性基团的聚合性化合物	保护层用涂布液	
							上部	下部
	CTP-35	(2)	(1)	(2)	p-1	m-1	(2)	(1)
	比较用 CTP-4	(2)	(1)	(2)	p-10	m-1	(2)	(1)

[0512] (平版印刷版原版的评价)

[0513] (1) 印刷耐久性评价

[0514] 将所得到的平版印刷版原版CTP-35及比较用CTP-4,通过搭载有水冷式40W红外线半导体激光器的CREO CO.,LTD.制造的Trendsetter3244VX,使分辨率1751pi、外鼓转速150rpm、输出0~8W的范围以logE分别改变0.15而进行了曝光。另外,在25℃且相对湿度为50%RH的条件下进行了曝光。曝光之后,使用Fujifilm Corporation制造的Processor LP-1310News,以30℃且12秒钟进行了显影。显影液则使用Fujifilm Corporation制造的DH-N的1:4水稀释液,润饰液则使用Fujifilm Corporation制造的GN-2K的1:1水稀释液。然后,使用KOMORI Corporation制造的印刷机LITHRONE对所得到的平版印刷版进行印刷,并观察图像部的印刷物,将图像开始出现飞白的张数(打印结束张数)作为印刷耐久性指标。将结果示于表7中。

[0515] (2) 耐擦伤性评价

[0516] 将所得到的特定平版印刷版原版CTP-35及比较用CTP-4与衬纸(First Container Co.,Ltd制造的F衬纸)交替层叠,制作出平版印刷版原版层叠体。将所得到的平版印刷版原版层叠体堆积成1m高度,并使其振动10分钟之后(频率范围5~55Hz)进行曝光及显影,通过肉眼观察而评价了此时的图像部的划痕的产生状态。作为评价尺度而使用下述判定基准。将评价结果示于表7中。

[0517] 5:无划痕。

[0518] 4:存在1处通过肉眼无法确认,而通过6倍率的放大镜能够确认的划痕。

[0519] 3:存在几处通过肉眼无法确认,而通过6倍率的放大镜能够确认的划痕。

[0520] 2:存在多处通过肉眼能够确认的划痕。

[0521] 1:整面存在划痕。

[0522] [表7]

[0523]	平版印刷版原版	评价结果	
		印刷耐久性(万张)	耐擦伤性
实施例 35	CTP-35	8.0	5
比较例 4	比较用 CTP-4	5.0	5