

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3606460号
(P3606460)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int.Cl.⁷
B 4 1 N 1/14
C O 8 G 81/00
C O 8 K 7/22
C O 8 L 101/02
C O 8 L 101/10

F I
B 4 1 N 1/14
C O 8 G 81/00
C O 8 K 7/22
C O 8 L 101/02
C O 8 L 101/10

請求項の数 5 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2001-317103 (P2001-317103)	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成13年10月15日 (2001.10.15)		富士写真フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-118254 (P2003-118254A)		神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
(43) 公開日	平成15年4月23日 (2003.4.23)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年3月9日 (2004.3.9)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 濱田 百合子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 平版印刷用原版

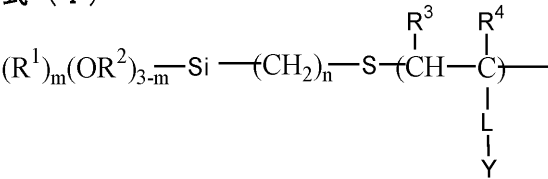
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐水性支持体上に画像受理層を有する平版印刷用原版において、該画像受理層が、多孔質フィラー粒子、並びに、金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂と下記一般式（I）で示される高分子化合物との複合体を含んでなる結着樹脂を含有することを特徴とする平版印刷用原版。

【化 1】

一般式（I）



10

〔式（I）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、 m は 0、1 又は 2 を表し、 n は 1～8 の整数を表す。 L は単結合又は有機連結基を表し、 Y は $-NHCO R^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-CO R^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2 M$ 又は $-SO_3 M$ を表し、ここで、 R^5 は炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。〕

【請求項 2】

20

多孔質フィラー粒子の平均細孔径分布が $1 \text{ \AA} \sim 1 \text{ \mu m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷用原版。

【請求項3】

多孔質フィラー粒子の平均比表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷用原版。

【請求項4】

画像受理層中の結着樹脂と全フィラーの混合比が、結着樹脂／全フィラー＝ $80/20 \sim 5/95$ （質量比）であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【請求項5】

金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂が、下記一般式（I I）で示される少なくとも1種の化合物の加水分解共縮合により得られるポリマーであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷用原版。

一般式（I I） $(\text{R}^{10})_x \text{M}^{10} (\text{G})_{z-x}$

〔一般式（I I）中、 R^{10} は水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表し、Gは反応性基を表し、 M^{10} は3～6価の金属又は半金属を表し、zは M^{10} の価数を表し、xは0、1、2、3または4を表す。但し、 $z-x$ は2以上である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷用原版に関し、更に詳しくは、地汚れのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を与える平版印刷用原版、特に直描型平版印刷用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、軽印刷分野を中心にして使用されている平版印刷用原版には、（1）耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた原版、（2）耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層（親油性）を設けた原版に直描製版した後、非画像部を、不感脂化処理液で不感脂化処理して印刷版とするもの、（3）耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、（4）耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版等が挙げられる。

【0003】

最近の事務機器の発達とOA化の発展に伴い、印刷分野において、上記（1）の平版印刷用原版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で製版（即ち画像形成）を行い、印刷版とするための特定の処理をすることなく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が望まれている。

【0004】

従来の平版印刷用原版は、紙等の支持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層となる表面層が設けられている。裏面層または中間層はPVAや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は通常、無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。

【0005】

無機顔料としては、カオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、アルミナなどが挙げられる。

水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシPVAのような変性PVA、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズのようなセルローズ誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合合体等の水溶性樹脂が挙げられている。

10

20

30

40

50

【0006】

また、耐水化剤としてはグリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアミノプラストの初期縮合物、メチロール化ポリアミド樹脂のような変性ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エピクロルヒドリン付加物、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、変性ポリアミドポリイミド樹脂等が挙げられている。

その他、さらに、塩化アンモニウム、シランカップリング剤の架橋触媒等が併用できることも知られている。

【0007】

更に、平版印刷用原版の画像受理層に用いる結着剤として、分解によりカルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基、スルホ基又はホスホノ基を生成する官能基を有すると共に、熱／光で硬化する官能基を含有し予め架橋されている樹脂を用いる（特開平1-226394号、同1-269593号、同1-288488号各公報）、上記官能基含有樹脂と熱／光硬化性樹脂を併用する（特開平1-266546号、同1-275191号、同1-309068号各公報）、上記官能基含有樹脂と架橋剤を併用する（特開平1-267093号、同1-271292号、同1-309067号各公報）ことにより、非画像部の親水性向上、画像受理層の膜強度の向上、更に耐刷性の改良が検討されている。

10

【0008】

また画像受理層中に、無機顔料及び結着剤とともに、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基のような親水性基を含有した1 μm以下の微小粒径の樹脂粒子を含有させる（特開平4-201387号、同4-223196号各公報）あるいは、分解により上記の様な親水性基を生成する官能基を含有する微小径樹脂粒子を含有させる（特開平4-319491号、同4-353495号、同5-119545号、同5-58071号、同5-69684号各公報）ことにより非画像部の親水性を向上させる事が検討されている。

20

【0009】

しかしながら、この様にして得られた従来の印刷版は、印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性樹脂を使用したりして疎水性を増大させると、耐刷性は向上するが親水性が低下して印刷汚れが発生し、他方親水性を良くすると耐水性が劣化し耐刷性が低下するという問題があった。

【0010】

特に30℃以上の高温での使用環境下では、オフセット印刷に使用する浸し水に表面層が溶解し、耐刷性の低下及び印刷汚れの発生など欠点があった。更に、直描型平版印刷用原版の場合、油性インキ等を画像部として画像受理層に描画するものであり、印刷用原版の受理層と油性インキの接着性が良くなければ、たとえ非画像部の親水性が充分で上記の如き印刷汚れが発生しなくても、印刷時に画像部の油性インキが欠落してしまい、結果として耐刷性が低下してしまうという問題も未だ充分に解決される所まで至っていない。

30

【0011】

他方、画像受理層として酸化チタンとポリビニルアルコールそして加水分解したテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランを含有する親水層から成る版（特開平3-42679号、同10-268583号等）が知られている。しかしながら、実際に製版して印刷版として印刷してみると、画像の耐刷性が不十分であった。

40

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来から画像受理層の親水性を上げるためには画像受理層中の保水量を高めれば良いことが分かっているが、従来の画像受理層では保水量を高めようとすると、膜の膨潤性が大きくなり膜の構造が弱くなり膜強度が低下したり、あるいは支持体と画像受理層との密着性が悪くなってしまうという問題があった。

【0013】

本発明は以上の様な従来の平版印刷用原版の有する問題点を改良するものである。

従って、本発明の目的は、オフセット印刷版として全面一様な地汚れはもちろん点状の地

50

汚れも発生させない優れた平版印刷用原版を提供することである。

本発明の他の目的は、地汚れがなく、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする印刷版を与える平版印刷用原版を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の構成により達成される。

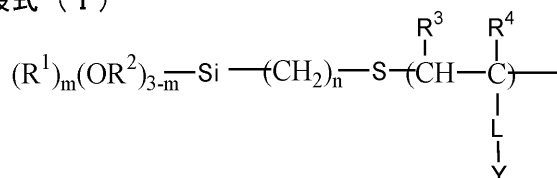
(1) 耐水性支持体上に画像受理層を有する平版印刷用原版において、該画像受理層が、針状フィラー粒子、並びに、金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂と下記一般式 (I) で示される高分子化合物との複合体を含んでなる結着樹脂を含有することを特徴とする平版印刷用原版。

10

【0015】

【化2】

一般式 (I)



【0016】

20

〔式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、 m は 0、1 又は 2 を表し、 n は 1～8 の整数を表す。L は単結合又は有機連結基を表し、Y は $-NHCO R^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-CO R^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2 M$ 又は $-SO_3 M$ を表し、ここで、 R^5 は炭素数 1～8 のアルキル基を表し、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。〕

【0017】

(2) 多孔質フィラー粒子の平均細孔径分布が $1 \text{ \AA} \sim 1 \text{ \mu m}$ であることを特徴とする上記 (1) に記載の平版印刷用原版。

【0018】

(3) 多孔質フィラー粒子の平均比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の平版印刷用原版。

30

【0019】

(4) 画像受理層中の結着樹脂と全フィラーの混合比が、結着樹脂／全フィラー＝80／20～5／95 (質量比) であることを特徴とする上記 (1)～(3) のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【0020】

(5) 金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂が、下記一般式 (II) で示される少なくとも 1 種の化合物の加水分解共縮合により得られるポリマーであることを特徴とする上記 (1)～(4) のいずれかに記載の平版印刷用原版。

40

【0021】

一般式 (II) $(R^{10})_x M^{10} (G)_{z-x}$

【0022】

〔一般式 (II) 中、 R^{10} は水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表し、G は反応性基を表し、 M^{10} は 3～6 価の金属又は半金属を表し、 z は M^{10} の価数を表し、 x は 0、1、2、3 または 4 を表す。但し、 $z-x$ は 2 以上である。〕

【0023】

本発明においては、結着樹脂として、金属原子及び／又は半金属原子 (以下、金属及び／又は半金属を「(半)金属」と称することもある) が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂と上記一般式 (I) で示される高分子化合物との複合体 (以下、この複合体を

50

「有機無機複合体」又は単に「複合体」と称する)を用いることを大きな特徴とし、これにより、耐刷性を下げることなく、画像受理層の保水性を格段に高めることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

【0025】

先ず、本発明の画像受理層に供される多孔質フィラー粒子について説明する。本発明の多孔質フィラーは、多孔質状であれば無機粒子でも有機粒子でもよく、特に限定されない。無機多孔質フィラーとしては、金属、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合化物等が挙げられ、具体的には、シリカ、硝子、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛、ゼオライト、及びこれらの少なくとも2種以上の複合化物等が挙げられる。好ましくは、シリカ、硝子、酸化チタン、アルミナ、ゼオライト、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

10

20

【0026】

有機多孔質フィラーとしては、炭素化合物、高分子化合物、セルロース類及びこれらの少なくとも1種以上と無機化合物との複合物が挙げられ、具体的には、木炭、活性炭、高分子多孔質焼結体、樹脂フォーム類、シリコン多孔質体、高吸水性樹脂類等が挙げられる。好ましくは、木炭、活性炭、高分子多孔質焼結体、高吸水性樹脂類等が挙げられる。

【0027】

多孔質フィラーのサイズは、平均粒子径が、好ましくは $0.03\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。多孔質フィラーの細孔径は、平均細孔径分布が、好ましくは $1\text{\AA}\sim 1\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\text{\AA}\sim 500\text{nm}$ 、更に好ましくは $50\text{\AA}\sim 300\text{nm}$ である。多孔質フィラーの表面積は、平均比表面積が、好ましくは $0.05\text{m}^2/\text{g}\sim 5000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ である。

30

【0028】

本発明においては、画像受理層において用いるフィラーの全てが多孔質フィラーである必要はなく、多孔質フィラーの量は画像受理層中の全フィラー量の25質量%以上であることが好ましく、より好ましくは全フィラー量の50質量%以上、更に好ましくは75質量%以上である。

【0029】

上記多孔質フィラー以外に併用することができるフィラーは、無機フィラー、有機フィラー、無機-有機複合フィラー等のいずれでもよく、またこれらの内の2種以上を混合して用いてもよい。好ましくは無機物を含むフィラーであることが好ましい。

40

【0030】

無機フィラーとして金属、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合化物等が挙げられ、具体的には、硝子、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭

50

化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも２種以上の複合物等が挙げられる。好ましくは、硝子、酸化チタン、アルミナ、導電性酸化チタン（酸化錫ドーピング）、チタン酸カルシウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

【００３１】

有機フィラーとしては、例えば合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子が挙げられる。

10

【００３２】

無機－有機複合フィラーとしては、例えば、上記有機フィラーと無機フィラーの複合物が挙げられ、無機フィラーとしては、金属粉体、酸化物、窒化物、硫化物、炭化物及びこれらの複合物等が挙げられ、好ましくは酸化物及び硫化物等であり、より好ましくはガラス、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 ZnS 、 CuS 等の粒子が挙げられる。

【００３３】

上記多孔質フィラーと併用できるフィラーの大きさとしては、平均粒子径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が $0.03 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、平均粒子径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ である。これらの範囲内とすることにより、上記本発明の効果が有効に発現される。

20

【００３４】

複合体（結着樹脂）と全フィラー成分の混合比（質量比）は、結着樹脂／全フィラーが好ましくは $80/20 \sim 5/95$ 、より好ましくは $70/30 \sim 5/95$ 、更に好ましくは $60/40 \sim 5/95$ である。

【００３５】

次に、本発明の画像受理層に供される結着樹脂について説明する。

本発明の結着樹脂は、金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有する樹脂（以下、「（半）金属含有樹脂」と称することもある）と上記一般式（Ⅰ）で示される高分子化合物との複合体を含有することから成る樹脂であることを特徴とする。

30

【００３６】

上記一般式（Ⅰ）で示される高分子化合物は、上記（半）金属含有樹脂と少なくとも水素結合及び／又は化学結合を形成し得る基を含有し、複合体を形成する。ここでいう化学結合とは、アルコキシシリル部の脱水縮合により、シリカゾルゲル部との反応により形成される化学結合を表す。

【００３７】

また、「（半）金属含有樹脂と高分子化合物との複合体」とは、ゾル状物質及びゲル状物質を含む意味に用いる。

40

（半）金属含有樹脂は「酸素原子－金属原子又は半金属原子－酸素原子」から成る結合を主として含有するポリマーを示す。ここで、（半）金属含有樹脂は、金属原子及び半金属原子の両方を含有していてもよい。好ましくは、半金属原子のみを含有する樹脂、半金属原子と金属原子とを含有する樹脂である。

【００３８】

（半）金属含有樹脂は、下記一般式（ⅠⅠ）で示される化合物の加水分解共縮合によって得られるポリマーであることが好ましい。

一般式（ⅠⅠ） $(\text{R}^{10})_x \text{M}^{10} (\text{G})_{z-x}$

〔一般式（ⅠⅠ）中、 R^{10} は水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表し、Gは反応

50

性基を表し、 M^{10} は 3～6 価の金属又は半金属を表し、 z は M^{10} の価数を表し、 x は 0、1、2、3、または 4 を表す。但し、 $z-x$ は 2 以上である。]

【0039】

ここで、加水分解共縮合とは、反応性基が酸性ないし塩基性条件下で加水分解、縮合を繰り返し、重合していく反応である。上記化合物は、単独あるいは 2 種以上を組み合わせ、(半)金属含有樹脂の製造に用いられる。

【0040】

一般式 (I I) で示される (半)金属化合物について詳しく説明する。

一般式 (I I) 中の R^{10} は、好ましくは、炭素数 1～12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換され得る基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR'$ 基 (R' は、炭素数 1～12 の炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す)、 $-OCOR^{101}$ 基、 $-COOR^{101}$ 基、 $-COR^{101}$ 基、 $-N(R^{102})(R^{102})(R^{101})$ 基 (R^{101} は、前記 R' と同一の内容を表し、 R^{102} は、水素原子又は前記 R^{101} と同一の内容を表し、各々同じでも異なってもよい)、 $-NHCONHR^{101}$ 基、 $-NHCOOR^{101}$ 基、 $-Si(R^{101})_3$ 基、 $-CONHR^{102}$ 基、 $-NHCOR^{101}$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)〕、

【0041】

炭素数 2～12 の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されていてもよい）、炭素数 7～14 の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）、炭素数 5～10 の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）、炭素数 6～12 の置換されてもよいアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、また複数置換されてもよい）、

【0042】

又は、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選ばれる少なくとも 1 種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えばヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）を表す。

【0043】

反応性基 G は、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す）、 $-OR^{11}$ 基、 $-OCOR^{12}$ 基、 $-CH(COR^{13})$ (COR^{14}) 基、 $-CH(COR^{13})(COOR^{14})$ 基又は $-N(R^{15})(R^{16})$ 基を表す。

10

20

30

40

50

【0044】

—OR^{1 1} 基において、R^{1 1} は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-（メトキシエチルオキシ）エチル基、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、ブromoベンジル基等が挙げられる）を表す。

10

【0045】

—OCOR^{1 2} 基において、R^{1 2} は、R^{1 1} と同様の脂肪族基又は炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記R^{1 0} 中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表す。

—CH(COR^{1 3})(COR^{1 4}) 基及び—CH(COR^{1 3})(COOR^{1 4}) 基において、R^{1 3} は炭素数1～4のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）又はアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等）を表し、R^{1 4} は炭素数1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等）、炭素数7～12のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、カルボキシベンジル基、クロロベンジル基等）又はアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、カルボキシフェニル基、ジエトキシフェニル基等）を表す。

20

また、—N(R^{1 5})(R^{1 6}) 基において、R^{1 5} 及びR^{1 6} は、互いに同じでも異なってもよく、各々、好ましくは水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の—OR^{1 1} 基のR^{1 1} と同様の内容のものが挙げられる）を表す。より好ましくは、R^{1 5} とR^{1 6} の炭素数の総和が12以内である。

【0046】

（半）金属M^{1 0} は、好ましくは、遷移金属、希土類金属、周期表ⅠⅠⅠ～Ⅴ族の金属が挙げられる。より好ましくはAl、Si、Sn、Ge、Ti、Zr等が挙げられ、更に好ましくはAl、Si、Sn、Ti、Zr等が挙げられる。特にSiが好ましい。

30

【0047】

一般式(ⅠⅠ)で示される（半）金属化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0048】

メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシ

40

50

シラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリトープトキシシラン、

【0049】

テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリトープトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリトープトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリトープトキシシラン、

【0050】

γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリトープトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリトープトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリトープトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリトープトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、

【0051】

$Ti(OR^{1-7})_4$ (ここで R^{1-7} はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)を表す)、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR^{1-7})_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR^{1-7})_4$ 、 $Sn(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Sn(OCOR^{1-7})_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR^{1-7})_4$ 、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Al(OR^{1-7})_3$ 。

【0052】

次に、本発明において、上記(半)金属含有樹脂と複合体を形成する高分子化合物について説明する。

本発明の一般式(I)で示される高分子化合物は、末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーであり、以下、適宜「特定親水性ポリマー」と称する。

【0053】

上記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、中でも、炭素数8以下の、直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イ

10

20

30

40

50

ソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、効果及び入手容易性の観点から、好ましくはそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基である。

【0054】

これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。

アルキル基が置換基を有するとき、置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、ここで、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、 N -アルキルアミノ基、 N 、 N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、

【0055】

N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アルキルウレイト基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アリール- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、

【0056】

アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アルキルカルバモイル基、 N 、 N -ジアリールカルバモイル基、 N -アリールカルバモイル基、 N 、 N -ジアリールカルバモイル基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、 N -アルキルスルフィナモイル基、 N 、 N -ジアリールスルフィナモイル基、 N -アリールスルフィナモイル基、 N 、 N -ジアリールスルフィナモイル基、 N -アルキル- N -アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、 N -アルキルスルファモイル基、 N 、 N -ジアリールスルファモイル基、 N -アリールスルファモイル基、 N 、 N -ジアリールスルファモイル基、 N -アルキル- N -アリールスルファモイル基ホスフォノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアリールホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノ基（ $-PO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスフォノ基（ $-PO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（ $-PO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基基（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(aryl)_2$ ）、ア

10

20

30

40

50

ルキルアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、モルホルノ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0057】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル2基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ($\text{K}^1\text{CO}-$) における K^1 としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。

【0058】

これら置換基のうち、より好ましいものとしてはハロゲン原子 ($-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

【0059】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチルと、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、

10

20

30

40

50

【0060】

クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げるができる。

10

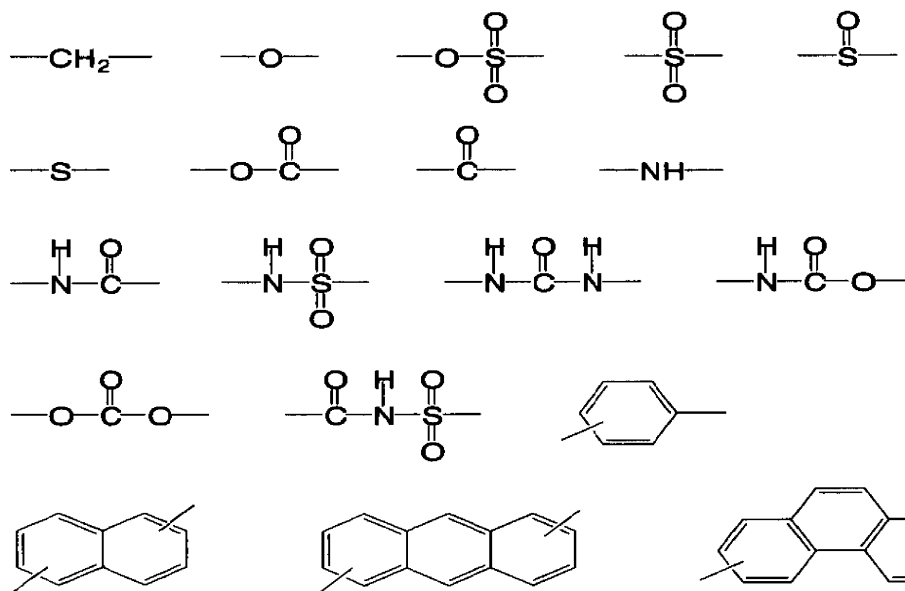
【0061】

Lは単結合又は有機連結基を表す。ここで、Lが有機連結基を表す場合、Lは非金属原子からなる多価の連結基を示し、具体的には、1個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位またはこれらが組合わされて構成されるものを挙げるができる。

20

【0062】

【化3】



30

【0063】

また、Yは $-\text{NHCOR}^5$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)_2$ 、 $-\text{COR}^5$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ を表し、ここで、 R^5 は、炭素数1~8の、直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表す。また、 $-\text{CON}(\text{R}^5)_2$ のように複数の R^5 を有する場合、 R^5 は同一でも異なってもよく、更に R^5 同士が結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。 R^5 はさらに置換基を有していてもよく、ここで導入可能な置換基としては、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がアルキル基の場合に導入可能な置換基として挙げたものを同様に挙げるができる。

40

【0064】

R^5 としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、

50

ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が好適に挙げられる。

【0065】

また、Mとしては、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、又は、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウムなどのオニウムが挙げられる。

Yとしては、具体的には、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{NMe}_4^+$ 、モルホリノ基等が好ましい。

10

【0066】

一般式(I)で表される高分子化合物の分子量は、重量平均分子量(Mw)で、好ましくは200~100000、より好ましくは300~50000、さらに好ましくは500~20000である。

【0067】

本発明に好適に用い得る特定親水性ポリマーの具体例(例示化合物I-1~例示化合物I-12)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0068】

【化4】

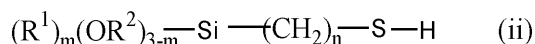
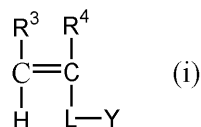
I-1		(Mw) 5000	
I-2		10000	
I-3		5000	10
I-4		8000	
I-5		5000	
I-6		7000	20
I-7		4000	
I-8		6000	
I-9		15000	30
I-10		5000	
I-11		6000	
I-12		12000	40

【0069】

本発明に係る特定親水性ポリマーは、下記一般式（i）で表されるラジカル重合可能なモノマーと、下記一般式（ii）で表されるラジカル重合において連鎖移動能を有するシランカップリング剤を用いてラジカル重合することにより合成することができる。シランカップリング剤（ii）が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

【0070】

【化 5】



【0071】

上記式 (i) 及び (ii) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、L、Y、n 及び m は、上記式 (I) と同義である。また、これらの化合物は、市販されており、また容易に合成することもできる。

【0072】

一般式 (I) で表される親水性ポリマーを合成するためのラジカル重合法としては、従来公知の方法の何れをも使用することができる。具体的には、一般的なラジカル重合法は、例えば、新高分子実験学 3、高分子の合成と反応 1 (高分子学会編、共立出版)、新実験化学講座 19、高分子化学 (I) (日本化学会編、丸善)、物質工学講座、高分子合成化学 (東京電気大学出版局) 等に記載されており、これらを適用することができる。

【0073】

本発明の高分子化合物 (I) は、複合体において単独で用いてもよいし、2 種以上を併用して用いてもよい。更に、上記少なくとも 1 種の高分子化合物 (I) と共に、他の高分子化合物を併用しても良い。他の高分子化合物を併用する場合には、他の高分子化合物は上記高分子化合物 (I) を越えない量であれば特に問題なく併用することができ、好ましくは全高分子化合物量の 50 質量%以下、より好ましくは 25 質量%以下である。

【0074】

併用してもよい高分子化合物としては、天然水溶性高分子、半合成水溶性高分子、合成高分子のいずれでもよく、具体的には小竹無二雄監修「大有機化学 19、天然高分子化合物 I」朝倉書店刊 (1960 年)、経営開発センター出版部編「水溶性高分子・水分散型樹脂総合技術資料集」経営開発センター出版部刊 (1981 年)、長友新治「新・水溶性ポリマーの応用と市場」(株)シーエムシー刊 (1988 年)、「機能性セルロースの開発」(株)シーエムシー刊 (1985 年) 等に記載のものが挙げられる。

【0075】

例えば、天然及び半合成の高分子としては、セルロース、セルロース誘導体 (セルロースエステル類; 硝酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、コハク酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酢酸フタル酸セルロース等、セルロースエーテル類; メチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等)、デンプン、デンプン誘導体 (酸化デンプン、エステル化デンプン類; 硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸等のエステル化体、エーテル化デンプン類; メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシアルキル化、カルボキシメチル化等の誘導体)、アルギン酸、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、天然ガム類 (アラビアガム、グアーガム、ローカストビーンガム、トラカガントガム、キサンタンガム等)、プルラン、デキストラン、カゼイン、ゼラチン、キチン、キトサン等が挙げられる。

【0076】

合成高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、(エチレングリコール/プロピレングリコール) 共重合体等)、アリルアルコール共重合体、水酸基を少なくとも 1 種含有のアク

10

20

30

40

50

リル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体（エステル置換基として、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-2, 2-ジ（ヒドロキシメチル）プロピル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等）、水酸基を少なくとも1種含有するアクリルアミド又はメタクリルアミドのN-置換体の重合体もしくは共重合体（N-置換基として、例えば、モノメチロール基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシペンチル基、等）等が挙げられる。但し、合成高分子としては、繰り返し単位の側鎖置換基中に少なくとも1個の水酸基を含有するものであれば、特に限定されるものではない。

10

【0077】

これらの他の高分子化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。高分子化合物の質量平均分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^6$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$ である。

【0078】

（半）金属含有樹脂と高分子化合物（一般式（I）の高分子化合物および併用してもよい他の高分子化合物を含む。以下、同様）との複合体において、（半）金属含有樹脂と高分子化合物の割合は広い範囲で選択できるが、好ましくは（半）金属含有樹脂／高分子化合物の質量比で $10/90 \sim 90/10$ 、より好ましくは $20/80 \sim 80/20$ である。この範囲において、画像受理層の膜の強度、印刷時の湿し水に対する耐水性が良好となる。

20

【0079】

本発明の複合体を含む結着樹脂は、前記（半）金属化合物の加水分解共縮合により生成した（半）金属含有樹脂のヒドロキシル基と、高分子化合物中の前記特定の結合基とが水素結合作用等により均一な有機、無機ハイブリッドを形成し、相分離することなくミクロ的に均質となる。（半）金属含有樹脂に炭化水素基が存在する場合にはその炭化水素基に起因して、高分子化合物との親和性がさらに向上するものと推定される。また、本発明の複合体は成膜性に優れている。

【0080】

本発明の複合体は、前記（半）金属化合物を加水分解共縮合し、高分子化合物と混合することにより製造するか、または高分子化合物の存在下、前記（半）金属化合物を加水分解共縮合することにより製造される。

30

【0081】

好ましくは、高分子化合物の存在下、前記（半）金属化合物をゾルーゲル法により加水分解共縮合することにより本発明の有機無機複合体を得ることができる。生成した有機無機複合体において、高分子化合物は、（半）金属化合物の加水分解共縮合により生成したゲルのマトリックス（すなわち無機（半）金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体）中に均一に分散している。

【0082】

上記好ましい方法としてのゾルーゲル法は、従来公知のゾルーゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（株）技術情報協会（刊）（1995年）、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社（刊）（1988年）、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター（刊）（1992年）等の成書に詳細に記載の方法に従って実施できる。

40

【0083】

画像受理層用の塗布液は、水系溶媒が好ましく、更には塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジ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、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、

50

エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等）、エステル類（酢酸メチル、エチレングリコールモノアセテート等）、アミド類（ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）等が挙げられ、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0084】

更に、上記一般式（I I）で示される（半）金属化合物の加水分解及び共縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。

【0085】

触媒は、酸または塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という）を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解及び重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1 N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0086】

酸性触媒または塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、構造式 R-COOH の R を他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

【0087】

その他、画像受理層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（1981年）、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館（1986年）等に記載されている化合物を用いることができる。

【0088】

例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、有機過酸化物、ポリイソシアナート系化合物（例えばトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等）、ポリオール系化合物（例えば、1, 4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン等）、ポリアミン系化合物（例えば、エチレンジアミン、γ-ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等）、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂（例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂（1985年刊）、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社（1969年刊）等に記載された化合物類）、メラミン樹脂（例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社（1969年刊）等に記載された化合物類）、ポリ（メタ）クリレート系化合物（例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社（1976年刊）、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム（1985年刊）等に記載された化合物類）が挙げられる。

【0089】

本発明の画像受理層は、画像受理層塗布液を耐水性支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて塗布、乾燥することにより成膜される。

【0090】

形成される画像受理層の膜厚は0.2～10 μmが好ましく、より好ましくは0.5～8 μmである。この範囲で均一な厚みの膜が作成され、且つ膜の強度が充分となる。

10

20

30

40

50

【0091】

本発明の画像受理層はその表面の平滑性がベック平滑度で30（秒／10ml）以上が好ましい。ここでベック平滑度は、ベック平滑度試験機により測定することができ、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力（1kg/cm²）で押しつけ、減圧下で一定量（10ml）の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0092】

製版（画像形成）を電子写真式プリンターで行う場合、用いるトナーが乾式トナーと液体トナーで好ましい範囲は以下になる。

乾式トナーを用いる電子写真式プリンターでは、本発明の原版の画像受理層表面のベック平滑度は、30～200（秒／10ml）が好ましく、より好ましくは50～150（秒／10ml）である。この範囲において、トナー画像を原版に転写し定着するプロセスにおいて、飛散トナーの非画像部への付着（即ち、地汚れ）が防止され、また画像部のトナー密着が均一且つ充分になされ、細線・細文字の再現性やベタ画像部の均一性が良好となる。

他方、液体トナーを用いる電子写真式プリンターでは、画像受理層表面のベック平滑度は30（秒／10ml）以上で、高い程よく、150～3000（秒／10ml）、より好ましくは200～2500（秒／10ml）である。

【0093】

また、インクジェット式プリンター、感熱転写型プリンターでは、上記液体トナー利用の電子写真式プリンターの場合と同様の範囲が好ましい。この範囲において、細線・細文字、網画像等の高精細なトナー画像部が忠実に画像受理層上に転写・形成され且つ画像受理層表面とトナー画像部の密着も充分になされ、画像部強度が保持できる。

【0094】

更に好ましくは、本発明の画像受理層表面の形状を凹凸の形成が高く且つ間隔が密な状態とする。具体的には、ISO-468で定義される表面中心平均粗さS Raが1.3～3.5μmの範囲で且つ表面粗さの密度を表示する平均波長S λ aが50μm以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは、S Raが1.35～2.5μm、S λ aが45μm以下の範囲である。この事により、電子写真製版後の非画像部への飛散トナーの付着及び付着トナーの定着時の太りが抑制されるものと推定される。

【0095】

次に、本発明に供せられる耐水性支持体について説明する。

耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1～3mm、特に0.1～1mmのものが挙げられる。また、厚みが80μm～200μmの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0096】

本発明に供せられる支持体は高平滑な表面を有することが好ましい。即ち、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300（秒／10ml）以上、より好ましくは900～3000（秒／10ml）に調製されていることが好ましく、より好ましくは1000～3000（秒／10ml）であることが好ましい。

【0097】

支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300（秒／10ml）以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。

【0098】

このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上に後述する導電層、アンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、その導電層、アンダー層、オーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸の影響を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が十分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。

【0099】

上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

10

【0100】

本発明の直描型平版印刷用原版は耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、電子写真記録方式でトナー画像を形成する、あるいは静電界を利用して油性インクを吐出する静電吐出型インクジェット法で画像を形成するために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、画像形成により得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0101】

電子写真記録方式による画像形成は、通常、電子写真プロセスで、被転写材上へのトナー画像の転写は、静電転写により行なわれている。印刷用原版としての耐水性支持体は導電性であることが好ましく、特にその体積固有抵抗値が $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、より好ましくは $10^7 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である。これにより転写画像の滲み・歪みや非画像部へのトナー付着汚れ等が実用上問題のない程度に抑制され、良好な画像が得られる。

20

【0102】

また、静電吐出型インクジェット記録方式による画像形成でも、上記耐水性支持体は、導電性を有するものであることが好ましく、少なくともその画像受理層の直下の部分が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の固有電気抵抗値を有するものであることが好ましく、耐水性支持体全体が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。上記の固有電気抵抗値は、さら好ましくは、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、その値は、限りなく零であってもよい。導電性が上記の範囲内において、帯電したインク滴が画像受理層上に付着した際に該インク滴の電荷が速やかに接地面を通して消失するために、乱れを生じない鮮明な画像が形成される。

30

【0103】

なお、固有電気抵抗値（体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる）の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。

【0104】

支持体の画像受理層の直下の部分に上記のような導電性を持たせるには、紙、フィルム等の基体上に、カーボンブラック等の導電性フィラーと結着剤からなる層を塗布したり、金属箔を貼り付けたり、金属を蒸着したりする方法が挙げられる。

【0105】

一方、支持体全体が導電性を有するものとしては、例えば塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性紙、カーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属板等が挙げられる。

40

【0106】

例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その両面に耐水性を有する導電性層を設けることにより得られる。基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また、原紙の厚さとしては $80 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0107】

導電性層の形成は、導電性フィラーと結着剤を含む層を上記導電性紙の両面に塗布することにより達成される。塗布される導電性層の厚さは、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

50

【0108】

導電性フィラーとしては、粒子状のカーボンブラック、グラファイト、例えば銀、銅、ニッケル、真鍮、アルミニウム、銅、ステンレスなどの金属粉、酸化スズ粉末、フレーク状のアルミニウムまたはニッケル、繊維状の炭素などが挙げられる。

【0109】

結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。

10

【0110】

導電性層を形成する他の方法として、導電性の薄膜をラミネートすることがあげられる。導電性薄膜としては、例えば金属箔、導電性プラスチックフィルムなどを用いることができる。さらに具体的には、金属箔ラミネート材としてアルミ箔、導電性プラスチックフィルムのラミネート材としては、カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂などがあげられる。アルミ箔としては、硬質および軟質のどちらでも良く、厚みは $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

【0111】

カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂のラミネートには押し出しラミネート法が好ましい。押し出しラミネート法とは、ポリエチレンを熱溶融し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。ラミネート層の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。支持体全体が導電性を有するものとして、基体として導電性を有するプラスチックフィルムや金属板を用いる場合は、耐水性が満たされていればそのまま使用できる。

20

【0112】

導電性を有するプラスチックフィルムとしては、例えば炭素繊維やカーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたポリプロピレン、ポリエステルフィルムなどが、また金属板としては、アルミニウムなどが使用できる。基体の厚みは $80\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。 $80\mu\text{m}$ 未満では印刷版としての強度が不足し、 $200\mu\text{m}$ を超えると描画装置内での搬送性などのハンドリング性が低下する。

30

【0113】

次に、導電性を有する層を設ける構成について説明する。

耐水性基体として、厚みが $80\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等を用いることができる。

基体上に導電性層を形成する方法としては、上記の支持体全体が導電性を有する場合で述べた方法が使用できる。すなわち基体の一つの面に導電性フィラーと結着剤を含む層を厚さ $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ で塗布する。あるいは金属箔、または導電性を有するプラスチックフィルムをラミネートすることにより得られる。

40

上記以外の方法としては、例えばプラスチックフィルムにアルミ、スズ、パラジウム、金などの金属蒸着膜を設けても良い。

【0114】

以上のようにして導電性を有する耐水性支持体を得ることができる。

【0115】

また、本発明では上記のように画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が $150\sim 700$ （秒／ 10ml ）の範囲であることが好ましい。これにより、印刷版をオフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版が正確に印刷機にセットされる。

50

【0116】

アンダー層またはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90～130 μmの範囲、好ましくは100～120 μmの範囲である。

【0117】

本発明の平版印刷用原版は、好ましくは直描型平版印刷用原版として用いることができ、感熱転写記録方式、電子写真記録方式又はインクジェット記録方式等で画像を形成することにより製版を行うことができる。

【0118】

電子写真記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれをも用いることができる。例えば電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」(株)コロナ社刊(1988年)、江田 10
研一、電子写真学会誌 27, 113 (1988)、川本晃生、同 33, 149 (1994)、川本晃生、同 32, 196 (1993) 等に記載の方法あるいは市販のPPC複写機等が挙げられる。

【0119】

デジタル情報に基づいて露光するレーザー光によるスキャニング露光方式及び液体现像剤を用いる現像方式の組合せが、高精細な画像を形成できることから有効なプロセスである。その一例を以下に示す。

【0120】

まず、感光材料をフラットベット上にレジスターピン方式による位置決めを行った後背面よりエアークッションにより吸引して固定する。次いで、例えば上記「電子写真技術の基 20
礎と応用」212頁以降に記載の帯電デバイスにより感光材料を帯電する。コトロン又はスコトロン方式が一般的である。この時感光材料の帯電電位検出手段からの情報に基づき、常に所定の範囲の表面電位となるようフィードバックをかけ、帯電条件をコントロールすることも好ましい。その後例えば同じく上記引用資料の254頁以降に記載の方式を用いてレーザー光源による走査露光を行う。

【0121】

次いで液体现像剤を用いてトナー画像の形成を行う。フラットベット上で帯電、露光した感光材料は、そこからはずして同上引用資料の275頁以降に示された湿式現像法を用いることができる。この時の露光モードは、トナー画像現像モードに対応して行われ、例えば反転現像の場合はネガ画像、即ち画像部にレーザー光を照射し、感光材料を帯電した時の電荷極性と同一電荷極性を持つトナーを用い、現像バイアス電圧を印加して露光部にト 30
ナーが電着するようにする。原理の詳細は同上引用資料の157頁以降に説明がある。

【0122】

現像後に余剰の現像液を除くために、同資料283頁に示されるようなゴムローラ、ギャップローラ、リバースローラ等のスクイーズ、コロナスクイーズ、エアスクイーズ等のスクイーズを行う。スクイーズ前に現像剤の担体液体のみでリンスをすることも好ましい。

【0123】

次に感光体上に上記の様に形成されたトナー画像を被転写材である平版印刷用原版上に転写・定着する、または中間転写体を經由して平版印刷用原版上に転写・定着することができる。 40

【0124】

インクジェット記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれでもよいが、インク画像の乾燥・定着性、インクのつまり難さ等から油性インクが好ましく且画像滲みを生じ難い静電吐出型インクジェット方式が好ましい。ホットメルトインクを用いたソリッドジェット方式も好ましく用いられる。

【0125】

静電力を用いるオンディマンド型のインクジェット方式として一之瀬進、大庭有二、電子通信学会論文誌Vol. J66-C (No. 1), p47 (1983)、大野忠義、水口衛、画像電子学会誌vol. 10, (No. 3), p157 (1981) 等に記載の静電加速型インクジェットあるいはスリットジェットと呼ばれる方式が知られており、具体的 50

態様が、例えば特開昭56-170号、同56-4467号、同57-151374号等に開示されている。

【0126】

これは、インクタンクからスリット状のインク保持部内面に多数の電極を配置してなるスリット状インク室にインクを供給すると共に、これらの電極に選択的に高電圧を印加することにより、スリットと近接対向する記録紙に電極近傍のインクを噴出させて記録するものである。

【0127】

また、スリット状の記録ヘッドを用いない他の方式として、特開昭61-211048号公報には、複数の微小孔を有するフィルム状インク支持体の穴にインクを充填し、多針電極により選択的に電圧を印加して孔内のインクを記録紙に移動させる手段が開示されている。また、ソリッドジェット方式としては、Solid Inkjet Platemaker SJO2A（日立工機（株）製）、MP-1200Pro（Dynic（株）製）等の市販されたプリントシステムが挙げられる。

【0128】

インクジェット記録方法を用いた製版方法を図を用いてより具体的に説明する。図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0129】

図1のように、まず、マスター（平版印刷用原版）2に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通して、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。こうしてマスター2に画像を形成し、製版マスター（製版印刷用原版）を得る。

【0130】

図1の装置系に用いられるインクジェット記録装置の例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0131】

インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0132】

ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10c上に設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0133】

吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20μm幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3kVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40μmのドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0134】

以上のようにして、平版印刷用原版上に、油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成して製版マスターが得られる。

【0135】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0136】

実施例 1

<平版印刷用原版の作成>

下記の組成物 1 を、ガラスビーズと共にペイントシェーカー（東洋精機（株））にて室温で 10 分間分散した後、更に、組成物 2 を 33 g 添加し、ペイントシェーカー（東洋精機（株））にて室温で 1 分間分散した後、ガラスビーズを濾別して、分散物を得た。

【0137】

（組成物 1）

- ・多孔質フィラー；アルミナ RK30（岩谷化学工業（株）製、平均粒径 0.6 μm 、平均細孔径 50 Å、平均比表面積 300 m^2/g ） 31 g
- ・親水性ポリマー（例示化合物 I-1）の 5 wt% 水溶液 70 g
- ・コロイダルシリカ 20% 水溶液；スノーテックス C（日産化学工業（株）） 60 g

【0138】

（組成物 2）

- ・テトラエトキシシラン 92 g
- ・エタノール 163 g
- ・水 163 g
- ・硝酸 0.1 g

【0139】

軽印刷用電子写真式平版印刷原版として用いられている ELP-1X 型マスター（富士写真フイルム（株）製）の支持体（アンダー側のベック平滑度：1000（sec/10cc））に、上記画像受理層組成物をワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗布量が 5 g/m^2 になるように塗布し、オーブンで 100℃、10 分間乾燥した。

【0140】

平版印刷用原版をベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用い、空気容量 10 cc の条件にてその平滑度を測定したところ、205（sec/10cc）であった。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水 2 μl を乗せ、30 秒後の表面接触角（度）を表面接触角計（商品名 CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、5 度以下であった。

【0141】

上記の平版印刷用原版を、「AM-Straight Imaging System」として市販されている、乾式トナーを用いたレーザープリンター AMSIS・1200-J Plate Setter（商品名）を通して製版した。

得られた製版物の複写画像について 20 倍のルーペを用いて目視評価した所、製版画質は良好であった。即ち、レーザープリンターからの乾式トナー転写により得られた本発明の製版物は、細線、細文字の欠落がなく、ベタ部も均一で、トナー転写のムラは全く認められず、且つ非画像部もトナー飛散による地カブリも微かで実用上問題のない良好なもので

10

20

30

40

50

あった。

【0142】

次に上記平版印刷用原版を、上記と同一の操作で製版した後、全自動印刷機AM-2850（商品名、エーエム社（株）製）を用いて、湿し水として、PS版用処理剤EU-3（富士写真フイルム（株）製）を蒸留水で50倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用ワニス入り紅インキを用いて印刷を行なった。印刷10枚目の印刷物の印刷画像（地カブリ、画像部のベタ均一性）を20倍のルーペを用いて目視評価した所、極めて良好なものであった。

【0143】

更に、細線、細文字の欠落及びベタ部のムラのない画像を有し、非画像部のインキ汚れも 10
実用上問題のない良好な印刷物が10000枚以上得られた。

本発明の原版は良好な印刷物を多数枚得ることができる。

【0144】

比較例1

実施例1において、本発明の親水性ポリマー（例示化合物I-1）に変えて、PVA217（クラレ（株）製）を用い平版印刷用原版を作成した。

得られた原版の表面のベック平滑度は160度（sec/10cc）、水との接触角は5度以下であった。

また、この原版を、実施例1と同様にして製版し、印刷を行なったところ、製版した版の画質は、実施例1とほぼ同等で非画像部での飛散トナーも少なく画像も良好であったが、 20
印刷物は刷り出しで非画像部の汚れが発生した。

【0145】

実施例2

<平版印刷用原版の作成>

下記の組成物3を、ガラスビーズと共にペイントシェーカー（東洋精機（株））にて室温で10分間分散した後、更に、組成物4を33g添加し、ペイントシェーカー（東洋精機（株））にて室温で1分間分散した後、ガラスビーズを濾別して、分散物を得た。

【0146】

（組成物3）

- ・多孔質フィラー；水酸化アルミニウムRH30（岩谷化学工業（株）製、平均 30
粒径1.5 μ m、平均細孔径100Å、平均比表面積50m²/g） 31g
- ・ルチル型酸化チタン（和光純薬（株）製、平均粒子径0.3 μ m） 11g
- ・親水性ポリマー（例示化合物I-5）の5wt%水溶液 70g
- ・コロイダルシリカ20%水溶液；スノーテックスC（日産化学工業（株）） 60g

【0147】

（組成物4）

- ・テトラエトキシシラン 92g
- ・エタノール 163g
- ・水 163g
- ・硝酸 0.1g

【0148】

軽印刷用電子写真式平版印刷原版として用いられているELP-2X型マスター（富士写 50

真フィルム（株）製の支持体（アンダー片側のベック平滑度：2000（sec/10cc）以上）を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量6g/m²となる様に塗布し、指触乾燥した後、更に110℃、30分間加熱し平版印刷用原版を作成した。得られた原版の表面のベック平滑度は1000（sec/10cc）、水との接触角は5度以下であった。

【0149】

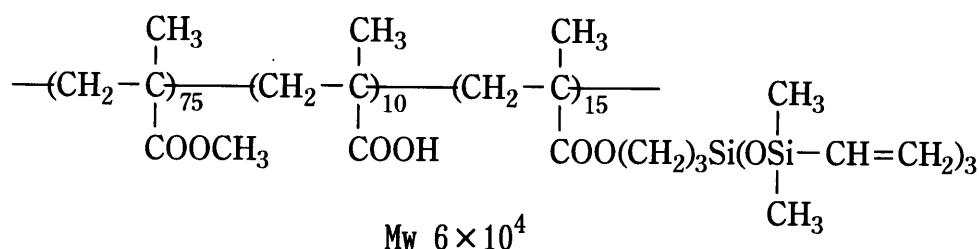
<電子写真感光体の作成>

X型無金属フタロシアニン（大日本インキ（株）製）2g、下記結着樹脂（P-1）14.4g、下記結着樹脂（P-2）3.6g、下記化合物（A）0.15g及びシクロヘキサノン80gの混合物を、500mlのガラス容器にガラスビーズと共に入れ、ペイントシェーカー（東洋精機製作所製）で60分間分散した後、ガラスビーズを濾別して感光層分散液とした。

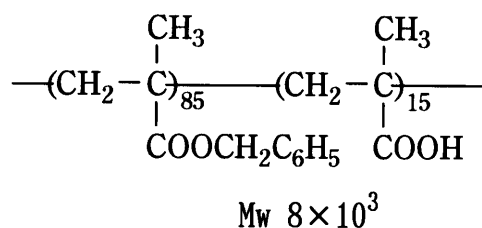
【0150】

【化6】

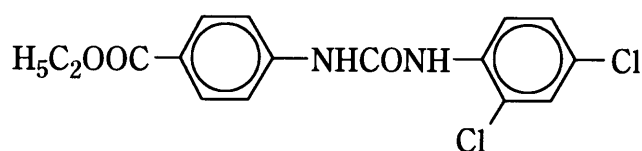
結着樹脂(P-1)



結着樹脂(P-2)



化合物(A)



【0151】

次いでこの分散液を脱脂処理を施した0.2mm厚のアルミニウム板の上にワイヤーバーで塗布し、指触乾燥した後、110℃の循環式オーブンで20秒間加熱した。得られた感光層の膜厚は8μmであった。

【0152】

上記の様に作成した電子写真感光体を、暗所にて、コロナ帯電して表面電位を+450Vに帯電したのち、あらかじめ原稿からカラスキャナーにより読み取り、色分解し、システム特有の幾つかの色再現に関わる補正を加えた後、デジタル画像データとしてシステム内のハードディスクに記憶させてあった情報をもとに、露光装置として半導体レー

ザー描画装置を用いて788mmの光で、ビームスポット径を15 μ mとし、ピッチ10 μ m及びスキャン速度300cm/秒のスピードで露光した（即ち、2500dpi）。この時の感光体上の露光量が25erg/cm²になるように露光した。

【0153】

続いて下記内容の液体现像剤を用いて現像し、ついでアイソパーG単独浴中でリンスをして非画像部の汚れを除いてから、感光体表面温度が50℃となる温風でアイソパーGの残量が10mg/トナー1gとなるように乾燥した。更に続けて、この感光体にコロナ帯電器で-6KVのプリチャージをかけ、この感光体の画像面を前記の平版印刷用原版と重ね、電子写真感光体側からマイナスのコロナ放電をかけ転写した。

【0154】

10

<液体现像剤>

ニーダーに下記の組成の成分を混合し95℃で2時間混練し、混合物を得た。この混合物をニーダー内で冷却した後、同じニーダー内で粉碎した。この粉碎物1質量部とアイソパーH4質量部をペイントシェーカーで6時間分散し分散物を得た。この分散物をトナー固形分が1リットル当たり1gとなる様、アイソパーGで希釈し、同時にマイナス荷電性を付与する荷電調節剤として塩基性バリウムペトロネを1リットル当たり0.1g含む様にして液体现像剤を作製した。

【0155】

（混練用組成）

エチレン・メタクリル酸共重合体	4質量部
（三井デュポン社製、ニユクレルN-699）	
カーボンブラック#30（三菱化成（株）製）	1質量部
アイソパーL（エクソン社製）	15質量部

20

【0156】

画像形成された平版印刷用原版を温度100℃、30秒間加熱しトナー画像部を完全定着した。

得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。

【0157】

次に、上記の様にして作成した印刷版を、印刷機として、オリバー94型（（株）桜井製作所製）を用い、湿し水として、SLM-OD（三菱製紙（株）製）を蒸留水で100倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用ワニス入り紅インキを用いて印刷を行なった。

30

印刷10枚目の印刷物の印刷画像を20倍のルーペを用い目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に200倍の光学顕微鏡観察でも、細線・細文字の細り・欠落等は認められず良好な画質であった。これと同等の印刷画質の印刷物が10000枚以上得られた。

【0158】

実施例3

<耐水性支持体の作成>

40

基体として秤量100g/m²の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m²のバック層を設けた後、バック層の平滑度が100（sec/10ml）程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0159】

（バックコート層用塗料）

・カオリン（50%水分散液）	200部
・ポリビニルアルコール水溶液（10%）	60部
・SBRラテックス（固形分50%、Tg：0℃）	100部
・メラミン樹脂（固形分80%、スミレッツレジンスR-613）	5部

50

【0160】

次いで、基体の他方の面に下記組成のアンダー層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量 10 g/m^2 のアンダー層を設けた後、アンダー層の平滑度が 1500 (sec/10ml) 程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0161】

(アンダー層用塗料)

- | | | |
|---------------------------------|-------|----|
| ・カーボンブラック (30%水分散液) | 5.4部 | |
| ・クレー (50%水分散液) | 54.6部 | |
| ・SBRラテックス (固形分50%、Tg:25℃) | 36部 | |
| ・メラミン樹脂 (固形分80%、スミレッツレジンSR-613) | 4部 | 10 |

【0162】

上記の各成分を混合し、全体の固形分が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料とした。

【0163】

得られたアンダー層の固有電気抵抗値は、次の様にして測定した。

アンダー層用塗料を、十分に脱脂洗浄したステンレス板上に塗布し、乾燥塗布量 10 g/m^2 の塗膜とした。得られたサンプルについて、その固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定し、 $4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ という値を得た。

【0164】

下記の組成物5を、ガラスビーズと共にペイントシェーカー (東洋精機 (株)) にて室温で10分間分散した後、更に、組成物6を33g添加し、ペイントシェーカー (東洋精機 (株)) にて室温で1分間分散した後、ガラスビーズを濾別して、分散物を得た。

【0165】

(組成物5)

- | | | |
|---|-----|----|
| ・多孔質フィラー；水酸化マグネシウム (和光純薬 (株) 製、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、平均細孔径 $200 \text{ \AA}$ 、平均比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$) | 31g | |
| ・親水性ポリマー (例示化合物I-12) の5wt%水溶液 | 70g | |
| ・コロイダルシリカ20%水溶液；スノーテックスC (日産化学工業 (株)) | | 30 |

60g

【0166】

(組成物6)

- | | | |
|-------------|------|----|
| ・テトラメトキシシラン | 92g | |
| ・エタノール | 163g | 40 |
| ・水 | 163g | |
| ・硝酸 | 0.1g | |

【0167】

上記の耐水性支持体上に、この分散物をワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が 6 g/m^2 となる様に塗布しオーブンで 100°C 、20分乾燥した後、平版印刷用原版を作成した。

【0168】

<油性インク (IK-1) の作成>

(樹脂粒子の製造)

ポリ(ドデシルメタクリレート) 14 g、酢酸ビニル 100 g、オクタデシルメタクリレート 4.0 g およびアイソパーHを 286 g の混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら温度 70℃ に加温した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称 A. I. V. N.) を 1.5 g 加え、4 時間反応した。更に、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(略称 A. I. B. N.) を 0.8 g を加えた後、温度 80℃ に加温して 2 時間反応し、続けて A. I. B. N. を 0.6 g 加えて 2 時間反応した。その後、温度を 100℃ に上げそのまま 1 時間攪拌し未反応のモノマーを留去した。冷却後 200 メッシュのナイロン布を通して得られた白色分散物は重合率 93% で平均粒径 0.35 μm のラ

10

テックスであった。粒径は C A P A - 500 (堀場製作所(株)製)で測定した。

【0169】

(インクの作成)

ドデシルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合比: 98/2 質量比) 10 g、アルカリブルー 10 g およびシェルゾール 71、30 g をガラスビーズとともにペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、4 時間分散し、アルカリブルーの微小な青色分散物を得た。

上記の樹脂粒子 50 g (固形分量として)、上記の青色分散物 5 g (固形分量) および、ナフテン酸ジルコニウム 0.06 g をアイソパーGの 1 リットルに希釈することにより青色油性インク(IK-1)を作成した。

20

【0170】

前記で得られた原版を用いて、パソコン出力を描画できるグラフテック社製サーボ・プロッター DA8400 を改造し、ペン・プロッター部に図 2 に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5 mm の間隔をおいた対向電極上に設置された平版印刷用原版に上記油性インク(IK-1)を用いて印字を行ない製版した。製版に際しては、印刷用原版の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。

【0171】

製版された版を、版面温度が 70℃ となる様に調整したリコーフュザー(リコー(株)製)で 10 秒間加熱しインク画像を定着した。

得られた製版物の画像を光学顕微鏡により、200 倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。

30

【0172】

次に、上記の様にして作成した印刷版を、印刷機として、オリバー 94 型((株)桜井製作所製)を用い、湿し水として、EU-3(富士写真フイルム(株)製)を蒸留水で 100 倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用ワニス入り紅インキを用いて印刷を行なった。

印刷 10 枚目の印刷物の印刷画像を 20 倍のルーペを用いて目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に 200 倍の光学顕微鏡観察でも、細線・細文字の細り・欠落等は認められず、良好な画質であった。これと同等の印刷画質の印刷物が 10000 枚以上得られた。

40

【0173】

実施例 4~9

実施例 3 において、親水性ポリマー(例示化合物 I-12)の代わりに、下記表 1 の化合物を用いたほかは、実施例 3 と同様にして平版印刷用原版を作成した。

【0174】

【表 1】

表 1

実施例	親水性ポリマー
実施例 4	例示化合物 I-2
実施例 5	例示化合物 I-4
実施例 6	例示化合物 I-7
実施例 7	例示化合物 I-9
実施例 8	例示化合物 I-10
実施例 9	例示化合物 I-11

10

【0175】

得られた各原版の表面のベック平滑度は800～1200（sec/10cc）の範囲内で、水との接触角は5度以下であった。実施例3と同様にして製版して印刷版とし、印刷を行なった所、得られた印刷物はいずれも実施例3の印刷物と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性も10000枚以上と良好であった。

20

【0176】

実施例10

実施例3で作成した平版印刷用原版を用い、「ソリッドインクジェットプレートメーカー SJ120（日立工機（株））」として市販されている、ソリッドインクを用いたインクジェット製版機を用い製版した。

【0177】

得られた製版物の複写画像を20倍のルーペを用いて目視評価した所、製版画質は良好であった。即ち、ソリッドインクジェット製版機から得られた本発明の製版物は、細線、細文字の欠落がなく、ベタ部も均一で、且つ非画像部も、インクの飛散による地カブリもなく良好なものであった。

30

【0178】

次に平版印刷用原版を、上記と同一の操作で製版した後、全自動印刷機AM-2850（エーエム社（株）制）を用いて、湿し水として、PS版用処理剤EU-3（富士写真フイルム（株）製）を蒸留水で50倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用ワニス入り紅インキを用いて印刷を行った。印刷10枚目の印刷物の印刷画像（地カブリ、画像部のベタ均一性）を20倍のルーペを用いて目視評価した所、極めて良好なものであった。

更に、細線、細文字の欠落及びベタ部のムラのない画像を有し、非画像部のインキ汚れもない良好な印刷物が10000枚以上得られた。

本発明の原版は良好な印刷物を多数枚得ることができる。

40

【0179】

【発明の効果】

本発明の平版印刷用原版を用いれば、全面一様な地汚れはもちろん点状の地汚れも発生させない優れた画像を得ることができる。更に、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の平版印刷用原版への画像形成に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の平版印刷用原版への画像形成に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

50

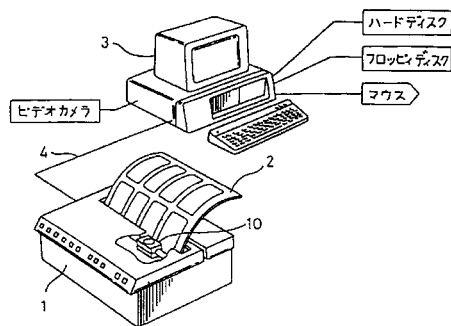
【図 3】 本発明の平版印刷用原版への画像形成に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

【符号の説明】

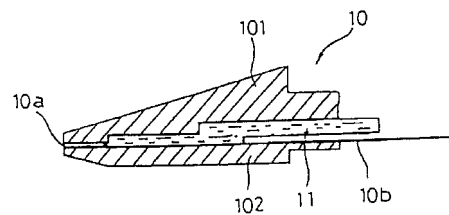
- 1 インクジェット記録装置
- 2 平版印刷用原版（マスター）
- 3 コンピューター
- 4 バス
- 10 ヘッド
- 10a 吐出スリット
- 10b 吐出電極
- 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 101 上部ユニット
- 102 下部ユニット

10

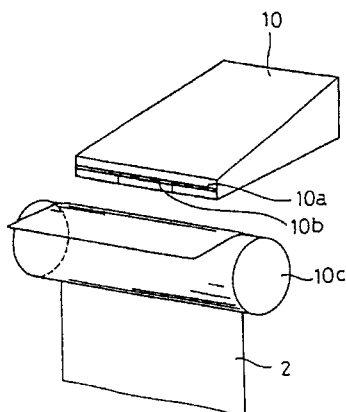
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 笠井 清資
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 山崎 純明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 藤田 裕子

- (56)参考文献 特開2001-232962 (JP, A)
特開2001-260555 (JP, A)
特開2001-260556 (JP, A)
特開平09-099662 (JP, A)
特開2000-158839 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B41N 1/14