

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-176597

(P2012-176597A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B41N 1/14 (2006.01)	B41N 1/14	2H084
B41C 1/10 (2006.01)	B41C 1/10	2H096
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	2H114
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H125

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2011-68471 (P2011-68471)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成23年3月25日 (2011.3.25)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-79921 (P2010-79921)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成22年3月30日 (2010.3.30)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2011-21229 (P2011-21229)	(72) 発明者	園川 浩二
(32) 優先日	平成23年2月2日 (2011.2.2)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H084 AA30 AA32 AE10 BB02 CC05
			2H096 AA06 BA06 EA04 EA23 GA60
			JA10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 赤外線レーザーによる画像露光が可能な機上現像性平版印刷版原版を、リスフィルムを介してUV露光を行い、機上現像する平版印刷版の製版において、耐刷性及び機上現像性が良好で、機上現像時にカス析出が起こり難く、リスフィルムとの真空密着性が良好な製版方法を提供する。

【解決手段】 (1) 支持体と、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩またはトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する画像記録層とをこの順に有する波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザーによる画像形成が可能な平版印刷版原版を準備し、(2) 平版印刷版原版の上にリスフィルムを置き、減

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 支持体と、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する画像記録層とをこの順に有する、波長 760～1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザーによる画像形成が可能な平版印刷版原版を準備し、(2) 平版印刷版原版の上にリスフィルムを置き、減圧することによりリスフィルムと平版印刷版原版を密着させ、(3) UV 露光を行い、(4) 印刷機上のシリンダに取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかにより、非画像部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

10

【請求項 2】

画像記録層の上に酸素遮断層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項 3】

酸素遮断層が、水溶性樹脂、並びに、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子、無機球状微粒子及び無機層状微粒子から選択される少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 2 に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項 4】

ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子がミクロゲルであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の製版方法。

20

【請求項 5】

無機球状微粒子が、シリカ微粒子であることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項 6】

無機層状微粒子が、雲母であることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項 7】

(1) 支持体と、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する波長 760～1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザーによる画像形成が可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版を準備し、(2) 平版印刷版原版の上にリスフィルムを置き、減圧することによりリスフィルムと平版印刷版原版を密着させ、(3) UV 露光を行い、(4) 印刷機上のシリンダに取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかにより非画像部の画像記録層を除去し、(5) 印刷することを特徴とする平版印刷版の印刷方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版の製版方法に関する。詳しくは、平版印刷版原版をリスフィルムを介して UV 露光し、機上現像する製版方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来は、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS 版）を用い、PS 版にリスフィルムなど

50

のマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

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

【0007】

このような技術進歩の一方で、市場にはPS版にリスフィルムなどのマスクを通したUV露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理する製版方法が残っている。このため、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザーによる露光及びリスフィルムなどのマスクを通したUV露光のどちらでも可能であり、かつ機上現像可能な平版印刷版原版の要求が市場にある。

【0008】

赤外線を放射する半導体レーザーによる露光に適した、機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば特許文献1及び2には、親水性支持体上に、赤外線吸収染料、重合開始剤、重合性化合物、重合性化合物を内包するマイクロカプセル又は重合性基を有するポリマー粒子を含む画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。しかしながら、赤外線を放射する半導体レーザーによる露光でも耐刷性が不足し、かつ機上現像性も不足していた。更に、リスフィルムなどのマスクを通したUV露光では画像は形成しない。

一方、リスフィルムなどのマスクを通したUV露光を行う機上現像可能な平版印刷版原版もすでに知られているが、これらは赤外線を放射する半導体レーザーによる露光では画像形成せず、機上現像性も悪い（特許文献3～5）。

【0009】

また、リスフィルムなどのマスクを通したUV露光する場合には、PS版とリスフィルムの間に、空気が存在すると、酸素の影響により耐刷性が低下するため、真空引き（減圧）を行う必要がある。

真空引きの際のリスフィルムとの密着性を高めるために、画像記録層上には相互に独立して設けられた突起物により構成されるマット層があるのが好ましいことが知られている。

マット層の形成方法としては、ポリマー含有水をスプレーし乾燥させる方法などがある（特許文献6）。また、ポリエチレンなどのポリマー微粒子を画像記録層、又は画像記録層の上層に添加する方法が知られている（特許文献7）。

【0010】

10

20

30

40

50

しかしながら、第一の方法では、機上現像型平版印刷版原版はアルカリ現像型の平版印刷版原版に対して画像記録層も比較的親水性であるため、画像記録層にマツ液が浸透してしまう問題がある。第二の方法では、機上現像性が不足し、また機上現像後にポリマー微粒子が湿し水ローラー、インキローラーなどに析出し、印刷物に転写する問題がある。

これらの課題を解決する機上現像可能な平版印刷版原版として、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマーを画像記録層に有する平版印刷版原版があるが、UV露光においても赤外線露光においても、ともに耐刷性が不足している（特許文献8）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

10

【特許文献1】特開2001-277740号公報

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2000-39711号公報

【特許文献4】特開平4-166934号公報

【特許文献5】特表平10-500915号公報

【特許文献6】特開昭58-182636号公報

【特許文献7】特公昭61-8421号公報

【特許文献8】米国特許出願公開第2003/0064318号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

本発明は、赤外線を放射する半導体レーザーの画像露光により高耐刷性を示す機上現像性平版印刷版原版を、リスフィルムを介してUV露光を行い、機上現像を行う平版印刷版の製版において、耐刷性及び機上現像性が良好で、機上現像時にカス析出が起こり難く、更にリスフィルムとの真空密着性が良好な製版方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討の結果、赤外線吸収染料としてシアニン染料、重合開始剤としてジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルヨードニウム塩を使用し、更に、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を画像記録層に導入した平版印刷版原版は、赤外線を放射する半導体レーザーによる露光、又はリスフィルムを介したUV露光のどちらでも高耐刷性の平版印刷版を製版でき、リスフィルムを介したUV露光の減圧時にリスフィルムと真空密着性が良好であり、機上現像性が良好であることを見出し、本発明を成すに至った。

30

即ち、本発明は、以下のとおりである。

【0014】

1. (1) 支持体と、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する画像記録層とをこの順に有する、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザーによる画像形成が可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を準備し、(2) 平版印刷版原版の上にリスフィルムを置き、減圧することによりリスフィルムと平版印刷版原版を密着させ、(3) UV露光を行い、(4) 印刷機上のシリンダに取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかにより、非画像部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

40

2. 画像記録層の上に酸素遮断層を有することを特徴とする前記1に記載の平版印刷版の製版方法。

3. 酸素遮断層が、水溶性樹脂、並びに、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子、無機球状微粒子及び無機層状微粒子から選択される少なくとも一つを含有することを特徴とする前記2に記載の平版印刷版の製版方法。

4. ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子がミクロゲルであることを特

50

徴とする、前記 1～3 のいずれか 1 項の平版印刷版の製版方法。

5. 無機球状微粒子が、シリカ微粒子であることを特徴とする前記 3 記載の平版印刷版の製版方法。

6. 無機層状微粒子が、雲母であることを特徴とする前記 3 記載の平版印刷版の製版方法。

7. (1) 支持体と、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する画像記録層を有する、波長 760～1200nm の赤外線を放射する半導体レーザーによる画像形成が可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版を準備し、(2) 平版印刷版原版の上にリスフィルムを置き、減圧することによりリスフィルムと平版印刷版原版を密着させ、(3) UV 露光を行い、(4) 印刷機上のシリンダに取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかにより非画像部の画像記録層を除去し、(5) 印刷することを特徴とする平版印刷版の印刷方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、リスフィルムを介して露光を行い、機上現像を行う平版印刷版の製版において、耐刷性及び機上現像性が良好で、機上現像時にカス析出が起こり難く、更にリスフィルムとの真空密着性が良好になった。

【発明を実施するための形態】

【0016】

《平版印刷版原版》

本発明に用いる平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層とをこの順に有し、必要により更にその上に酸素遮断層を有す。また、場合によって、支持体と画像記録層の間に下塗り層を有してもよい。

【0017】

〔画像記録層〕

画像記録層の構成成分について詳細に説明する。

本発明における画像記録層は、ラジカル重合による画像形成を利用した機上現像可能な画像記録層であり、シアニン染料、フェニル基上に置換基を有していてもよいジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩、ラジカル重合性化合物及びポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子を含有する。

以下に、画像記録層に含有できる各成分について、順次説明する。

【0018】

〔ポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマー微粒子〕

ポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマー微粒子として、例えばラジカル重合で得られるラテックス、界面重合により得られるマイクロゲルを挙げることができる。

本発明のポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマー微粒子（以下において、単に特定高分子化合物とも称する）は、平均粒径は好ましくは 50～2000nm の範囲であり、より好ましくは 60～1000nm の範囲であり、特に好ましくは 70～300nm の範囲である。

本発明の特定高分子化合物の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは 10～90 質量%、より好ましくは 10～80 質量%、特に好ましくは 15～70 質量%である。この範囲内で、良好な機上現像性、真空密着性及び耐刷性が得られる。

【0019】

上記ポリオキシアルキレン鎖のくり返し単位であるオキシアルキレン基としては炭素原子数が 2～6 のオキシアルキレン基が好ましく、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基がより好ましい。一つのポリオキシアルキレン鎖中にエチレンオキシ基及びオキシプロピレン基の両方を含んでもよい。これらの中でもオキシエチレン基が特に好ましい。

ポリアルキレンオキサイド鎖におけるオキシアルキレン基の繰返し数は 10～120 が

好ましく、20～70の範囲がより好ましく、20～50の範囲が特に好ましい。

オキシアルキレン基の繰り返し数が10～120の範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

マイクロゲルのほうが、ラジカル重合で得られるラテックスより、機上現像性の観点から好ましい。

【0020】

(界面重合により得られるマイクロゲル)

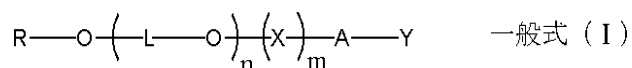
本発明におけるマイクロゲルとしては、2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物を水と非混和性の溶剤に溶解させ、この溶液を、下記一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体を含む水溶液に乳化分散させた後、乳化分散液の油滴から溶剤を除去することによって製造することができる。

又は、イソシアネート化合物の少なくとも1種が、少なくとも二官能性イソシアネート化合物と下記一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物であるイソシアネート化合物を水と非混和性の溶剤に溶解させ、この溶液を、水溶液に乳化分散させた後、乳化分散液の油滴から溶剤を除去することにより製造することができる。

これらのマイクロゲルは、イソシアネート化合物と下記一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体との重合反応によって得られたポリウレア又はポリウレタン／ウレアが壁材を構成する。

【0021】

【化1】



【0022】

〔一般式(I)において、Xは連結基を表し、Aは単結合、アリーレン基又はアルキレン基を表し、Lは炭素原子数が2～6のアルキレン基を表し、Rは活性水素をもたない有機基を表し、Yは-OH又は-NH₂を表し、mは0又は1を表す。nはポリエーテル基の平均付加モル数で10～120の数である。〕

【0023】

操作としては公知の方法が適用できる。すなわち、水と混和しない溶剤に溶解するイソシアネート化合物で、イソシアネート官能基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物((1)少なくとも二官能性イソシアネート化合物と(2)上記一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物を含んでもよい)を水と非混和性の溶剤に溶かした油相溶液と、水溶液(上記一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体を含んでもよい)を調製した後、両者を混合し、ホモジナイザーなどの乳化分散機を用いて、例えば、12,000rpmで10～15分間激しく攪拌混合して水相中に油滴を乳化分散する。次いで、得られた乳化分散物を加熱攪拌して溶剤を蒸発させることにより、目的とするマイクロゲル粒子の水分散物が得られる。

【0024】

上記のマイクロゲルの平均粒径は、50～2000nmが好ましく、更に好ましくは60～1000nmの範囲であり、特に好ましくは70～300nmの範囲である。

【0025】

〔多官能イソシアネート〕

2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートについて説明する。

この様な化合物の具体例として、例えば分子中に2個のイソシアネート基を有する2官能化合物としてはm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4

10

20

30

40

50

、4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン及び1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

10

【0026】

本発明では更に3官能以上のイソシアネート化合物も利用できる。このような化合物の例としては前述の2官能イソシアネート化合物を主原料としこれらの3量体(ビューレット又はイソシアヌレート)、トリメチロールプロパンなどのポリオールと2官能イソシアネート化合物の付加体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネートなども用いることができる。特に、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物を主原料としこれらの3量体(ビューレット又はイソシアヌレート)の他、トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたものの好ましい。これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))に記載されている。

20

【0027】

これらの中で、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネート又はキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましく、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネート又はキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましい。

30

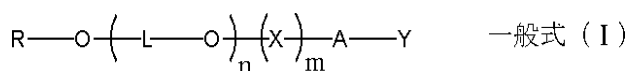
【0028】

〔一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体〕

次に、一般式(I)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体について説明する。

【0029】

【化2】



【0030】

〔一般式(I)において、Xは連結基を表し、Aは単結合、アリーレン基又はアルキレン基を表し、Lは炭素原子数が2~6のアルキレン基を表し、Rは活性水素をもたない有機基を表し、Yは-OH又は-NH₂を表し、mは0又は1を表す。nはポリエーテル基の平均付加モル数で10~120の数である。〕

40

【0031】

Rは好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基であり、メチル基が特に好ましい。Lは好ましくはエチレン基又はプロピレン基であり、1分子中にエチレン基とプロピレン基が共存していてもよい。nは好ましくは、20~70であり、より好ましくは20~50である。Xは好ましくは酸素原子であり、Aは好ましくは単結合である。

【0032】

該ポリエーテル誘導体の質量平均モル質量(Mw)は、300~100000であるこ

50

とが好ましく、500～10000であることが更に好ましい。分子量が300以上10000以下とすることで、保護コロイドとして十分な機能を有し、マイクロゲルの分散安定性が確保でき、また、表面の親水性も十分得られる。

【0033】

(ラジカル重合で得られるラテックス)

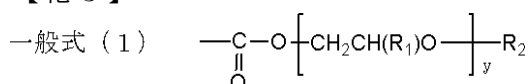
本発明の平版印刷版原版に用いられるポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、スチレン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などのエチレン性不飽和基をラジカル重合して得られる樹脂が好ましい。

【0034】

ポリアルキレンオキシド部位は、特定高分子化合物の側鎖として、一般式(1)で表される構造で含有されることが好ましい。より好ましくは、アクリル樹脂の側鎖として、一般式(1)で表される構造で含有される。

【0035】

【化3】



【0036】

一般式(1)中、yは10～120の整数を表し、20～70の範囲が好ましく、20～50の範囲がより好ましい。R₁は水素原子又はアルキル基を表し、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

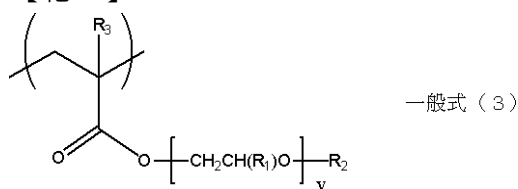
R₂は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表す。メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基が挙げられる。なかでもR₂は水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

【0037】

本発明に用いられるラジカル重合で得られるラテックスとしては、具体的には、一般式(3)の、(メタ)アクリル酸エステルのエステル側鎖にポリオキシアルキレン基を有する構造の繰返し単位を含有する、エチレン性不飽和基をラジカル重合して得られる共重合体(以下、エチレン性不飽和共重合体とも称する)のポリマー微粒子が好ましい。

【0038】

【化4】



【0039】

一般式(3)中、R₃は水素原子又はメチル基を表す。R₁、R₂及びyは一般式(1)におけるR₁、R₂及びyと同義である。

【0040】

ラジカル重合で得られるラテックスとしてより具体的には、一般式(3-1)～(3-4)の下記構造を有する繰返し単位を有する、エチレン性不飽和共重合体のポリマー微粒子が好ましい。

【0041】

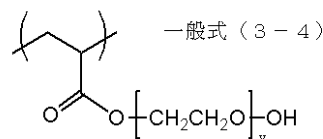
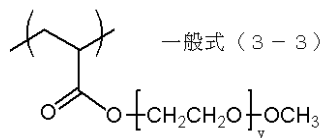
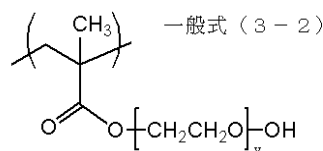
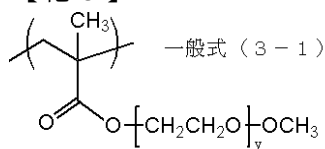
10

20

30

40

【化 5】



10

【0042】

式中、yは10～120を表し、20～70が好ましく、20～50がより好ましい。

【0043】

〔エチレン性不飽和共重合体の共重合モノマー〕

本発明において使用する共重合可能なモノマーとは、特に限定されず、炭素－炭素不飽和二重結合を有する公知ないしは周知の化合物が有用に使用できる。

【0044】

共重合体に用いられる他のモノマーとしては、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリル等の公知のモノマーが挙げられる。アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

20

30

【0045】

メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

40

【0046】

アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリ

50

ルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0047】

メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0048】

ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロ

【0049】

上記の他のモノマーにおいて、特に好適に使用されるのは、炭素原子数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、及び(メタ)アクリロニトリルである。

【0050】

共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、ホモポリマーのT_gが80℃以上のモノマーを共重合することが、リスフィルムの真空密着性の観点から好ましい。上記ポリマー中に(メタ)アクリロニトリルを含有する場合のアクリロニトリル含有させることが好ましく、含有量は50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上含有させることが更に好ましく、80質量%以上含有することが特に好ましい。

【0051】

〔ラジカル重合性基〕

上記の特定高分子化合物は、画像部のインキ着肉性を向上するために、ラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基が存在すると、長時間のUV露光時に起こる、ポリマー微粒子の側鎖として存在するポリオキシアルキレン鎖とラジカル重合において生長段階にある重合性化合物が相互作用する際、近くにある微粒子中のエチレン性不飽和基と反応し、ミクロな構造変化が固定され、よりインキ着肉性が改良されることが考えられる。

上記ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレンなどが挙げられる。

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

【0052】

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

【0053】

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

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

【0054】

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

【0055】

特定高分子化合物中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、高分子化合物 1 g 当たり、好ましくは 0.1～10.0 mmol、より好ましくは 1.0～7.0 mmol、最も好ましくは 2.0～5.5 mmol である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0056】

〔具体的なポリマー構造〕

以下に特定高分子化合物の具体的な構造を下記表 1 に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記（a）、（b-1）、（b-2）、（c-1）、（c-2）、（c-3）は、表 1 で用いている繰り返し単位の構造を示す。

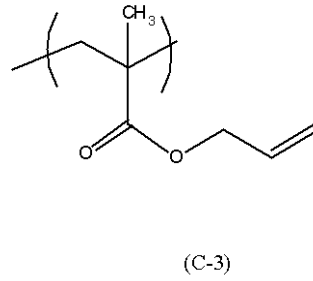
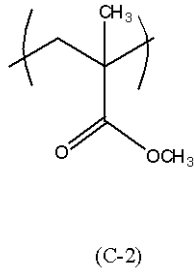
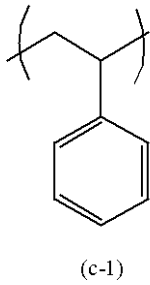
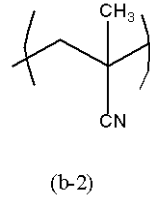
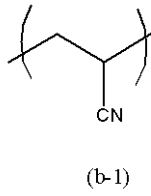
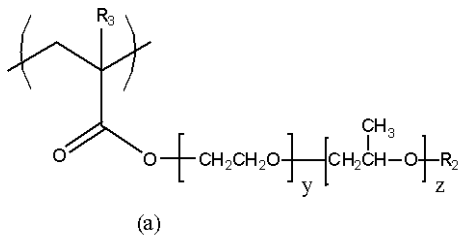
【0057】

10

20

30

【化 6】



【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1 特定高分子化合物No. 1～26の繰り返し単位の割合

特定 高分子 化合物 No.	(a)					(b-1)	(b-2)	(c-1)	(c-2)	(c-3)
	y	z	R ₂	R ₃	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
1	2	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
2	4	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
3	10	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
4	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
5	90	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
6	120	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
7	200	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
8	0	10	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
9	0	40	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
10	0	120	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
11	0	200	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
12	10	10	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
13	40	40	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
14	10	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
15	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
16	120	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
17	10	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
18	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
19	120	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	20	0	0
20	40	0	-CH ₃	-CH ₃	5	75	0	20	0	0
21	40	0	-CH ₃	-CH ₃	20	70	0	10	0	0
22	40	0	-CH ₃	-CH ₃	30	70	0	0	0	0
23	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	0	70	20	0	0
24	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	0	20	0
25	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	10	0	10
26	40	0	-CH ₃	-CH ₃	10	70	0	0	10	10

【0059】

〔シアニン染料〕

赤外線を吸収するシアニン染料は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述のラジカル重合性化合物に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。本発明において使用されるシアニン染料は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料である。

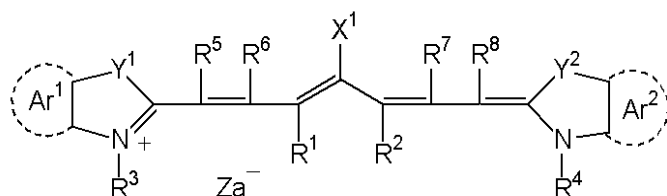
【0060】

特に好ましい例として下記一般式（a）で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0061】

【化 7】

一般式 (a)



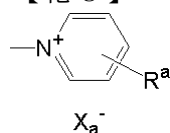
【0062】

一般式 (a) 中、X¹ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{N}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 、 $-\text{X}^2$ 、 $-\text{L}^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、R⁹ 及び R¹⁰ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、水素原子を表し、また R⁹ と R¹⁰ とが互いに結合して環を形成してもよい。なかでもフェニル基が好ましい ($-\text{NPh}_2$)。X² は酸素原子又は硫黄原子を示し、L¹ は、炭素原子数 1～12 の炭化水素基、ヘテロアリール基、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。以下に示す基において、X^{a-} は後述する Z^{a-} と同様に定義され、R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

10

【0063】

【化 8】



20

【0064】

R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、R¹ 及び R² は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましい。また R¹ と R² は互いに連結し環を形成してもよく、環を形成する際は 5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

【0065】

Ar¹、Ar² は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、スルホ基が挙げられる。Y¹、Y² は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z^{a-} は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z^{a-} は必要ない。好ましい Z^{a-} は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

30

40

【0066】

一般式 (a) において、より好ましくは、X¹ は $-\text{NPh}_2$ を表し、R¹ 及び R² は互いに連結し 5 員環を形成し、Ar¹、Ar² は、ともに同じ、置換基を有していてもよいベンゼン環及びナフタレン環を表し、好ましい置換基としては、メチル基、塩素原子、メ

50

トキシ基、スルホ基であり、 Y^1 、 Y^2 はともに同じジメチルメチレン基を表し、 R^3 、 R^4 はともに同じ置換基を有していてもよい炭素原子数 5 個以下の炭化水素基を示し、好ましい置換基としては、炭素原子数 3 個以下のアルコキシ基、オキシカルボニル基である。

【0067】

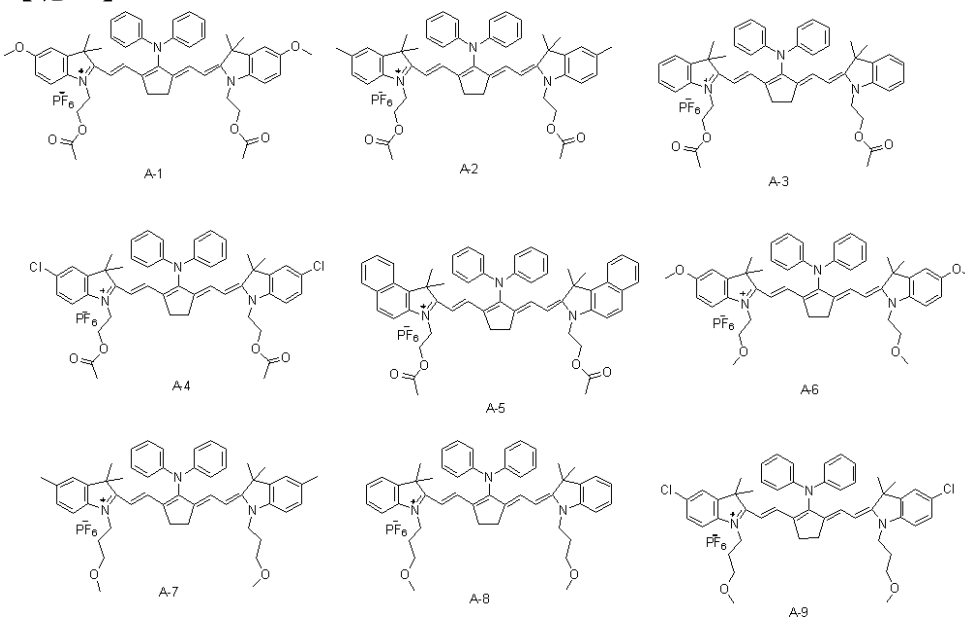
好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017] ~ [0019] に記載の化合物、特開 2002-040638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載の化合物、特開 2002-278057 号公報の段落番号 [0034] ~ [0041]、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0080] ~ [0086] に記載の化合物、
特開 2007-90850 号公報の段落番号 [0035] ~ [0043] に記載の化合物

10

が挙げられる。
具体的には、以下の構造のシアニン染料を挙げるができる。

【0068】

【化 9】

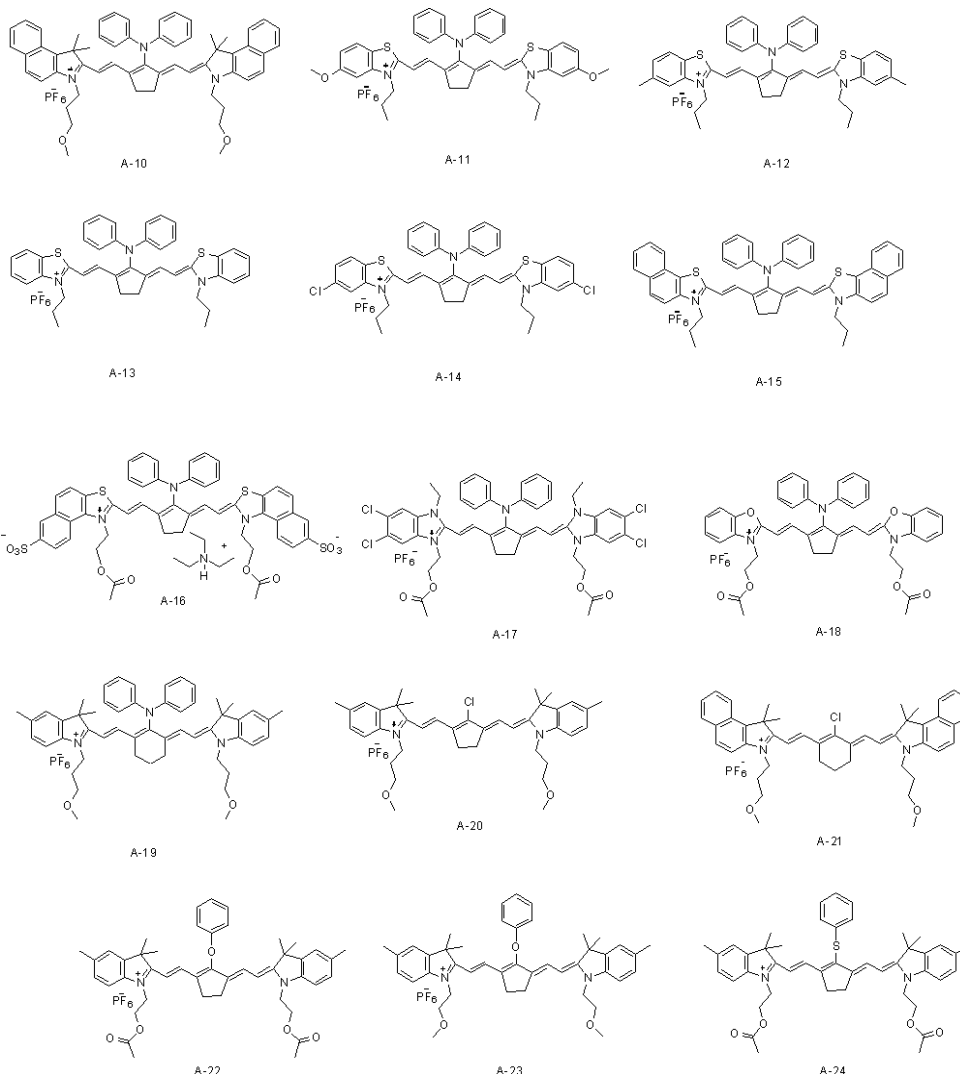


20

30

【0069】

【化 10】



10

20

【0070】

30

本発明における画像記録層中のシアニン染料の含有量は、画像記録層の全固形分の0.1～10.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5.0質量%である。

【0071】

〔ジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩〕

本発明に用いられるジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩としては、(D)ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。

ジフェニルヨードニウム塩としては、例えば、欧州特許第104、143号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報、又はJ. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)に記載のヨードニウム塩である。

40

トリフェニルスルホニウム塩としては、例えば、欧州特許第370、693号、同233、567号、同297、443号、同297、442号、米国特許第4、933、377号、同4、760、013号、同4、734、444号、同2、833、827号、独国特許第2、904、626号、同3、604、580号、同3、604、581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

【0072】

ジフェニルヨードニウム塩としては、フェニル基上に置換基を有していてもよく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシ基で置換されたジフェニルヨードニウ

50

ム塩が好ましく、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。

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

10

【0073】

トリフェニルスルホニウム塩としては、フェニル基上に置換基を有していてもよく、特にハロゲン原子をフェニル基上に有するトリフェニルスルホニウム塩が好ましい。

トリフェニルスルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（4－クロロフェニル）フェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（4－クロロフェニル）－4－メチルフェニルスルホニウム＝テトラフルオロボラート、トリス（4－クロロフェニル）スルホニウム＝3，5－ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、トリス（4－クロロフェニル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

20

【0074】

これらのジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩は、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

【0075】

〔ラジカル重合性化合物〕

本発明における画像記録層に用いるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、

30

40

50

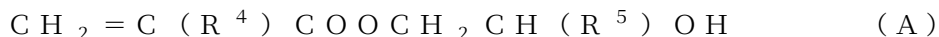
特開 2003-280187 号公報、特開平 10-333321 号公報、を含む参照文献に記載されている。

【0076】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0077】

また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 48-41708 号公報に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（A）で示されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、 H 又は CH_3 を示す。）

【0078】

また、特開昭 51-37193 号公報、特公平 2-32293 号公報、特公平 2-16765 号公報、特開 2003-344997 号公報、特開 2006-65210 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号公報、特公昭 56-17654 号公報、特公昭 62-39417 号公報、特公昭 62-39418 号公報、特開 2000-250211 号公報、特開 2007-94138 号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類や、US 7153632 号公報、特表平 8-505958 号公報、特開 2007-293221 号公報、特開 2007-293223 号公報記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

〔バインダーポリマー〕

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマー

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

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

【0085】

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

【0086】

親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1~9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。特にエチレンオキシド単位を2~8個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

【0087】

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

【0088】

以下に本発明に用いられるバインダーポリマーの具体例(1)~(11)を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお繰り返し単位の比はモル比である。

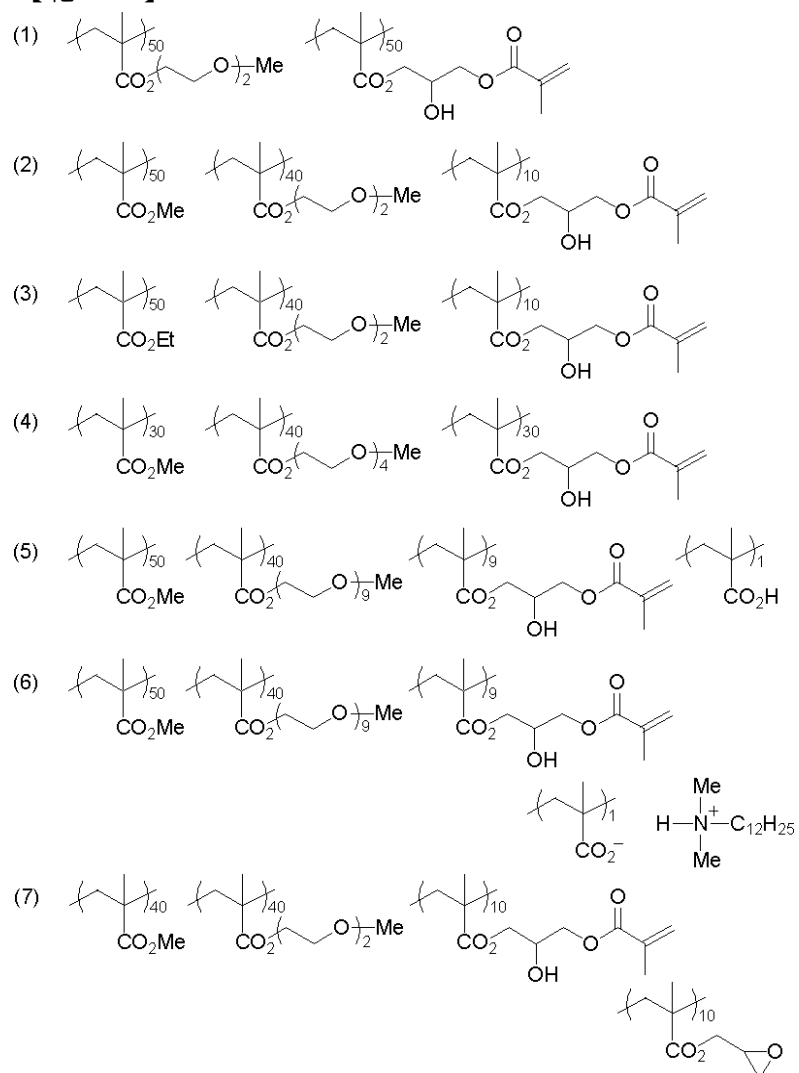
【0089】

10

20

30

【化 1 1】



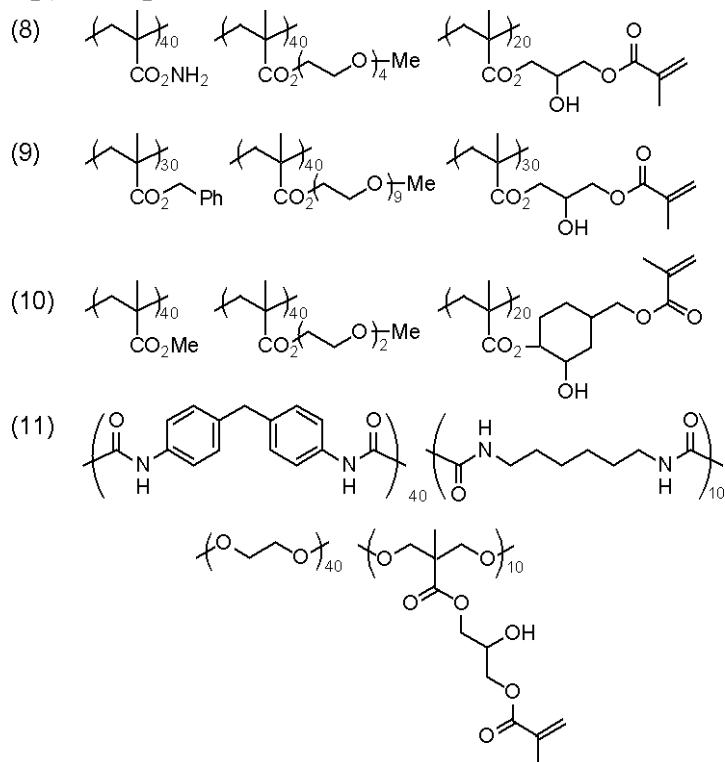
10

20

【 0 0 9 0 】

30

【化 1 2】



10

20

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、通常5～90質量%であり、5～80質量%であるのが好ましく、10～70質量%であるのがより好ましい。

30

【0094】

〔その他の成分〕

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

【0095】

(1) 低分子親水性化合物

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

40

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

50

クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類、等が挙げられる。

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

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

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0102】

(2) 感脂化剤

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

【0103】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開20

10

20

30

40

50

07-50660号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨード、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)などが挙げられる。

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

<還元比粘度の測定方法>

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

【0108】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

- (1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比10/90)
- (2) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (3) 2-(エチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70)
- (4) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (5) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比40/60)
- (6) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (7) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)
- (8) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=13-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80)

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

【0109】

上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.01~30.0質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15.0質量%、1~10質量%が更に好ましい。

【0110】

(3) その他

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

【0111】

〔画像記録層の形成〕

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

【0112】

〔酸素遮断層〕

本発明で用いる平版印刷版原版は酸素遮断層を有することが好ましい。酸素遮断層は、水溶性樹脂、並びに、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子、無機球状微粒子及び無機層状微粒子から選択される少なくとも一つを含有することが好ましい。酸素遮断層にも微粒子を含有することで、画像記録層に添加する場合より更に、リスフィルムの真空密着性が向上する。微粒子を添加する際、微粒子を結着させるために水溶性樹脂を含有させる必要がある。

【0113】

〔水溶性樹脂〕

微粒子を結着させるために水溶性樹脂としては、微粒子の分散性が良好であり、画像記録層に密着する均一な皮膜を形成し得るものであれば、特に制限はなく、適宜選択して使用することができる。具体的には例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等が挙げられる。これらは、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、かつ、印刷時における湿し水により容易に除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴム等が更に好ましい。

【0114】

本発明に係る酸素遮断層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質量の未置換ビニルアルコール単位を含有するかぎり、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100モル%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。

具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA124H, PVA-CS,

PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100モル%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテート又はプロピオネート、ポリビニルホルマール及びポリビニルアセタール及びそれらの共重合体が挙げられる。

【0115】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。例えば、カルボキシ基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有する各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシ変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有する各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。機上現像性の観点から、アニオン変性部位を有するポリビニルアルコールが好ましく、特にスルホ基のアニオンで変性されたものが好ましい。

【0116】

本発明の変性ポリビニルアルコールとして、市販品を用いてもよい。市販品の例としては、クラレポパールKM-118、KL-118、KL-318、KL-506、KM-618（クラレ（株）製）、ゴーセナルT、ゴーセランL-3266（日本合成化学工業（株）製）を挙げることができる。二種類以上の変性ポリビニルアルコールを併用してもよい。

【0117】

〔微粒子〕

上記の画像記録層上に微粒子を含有する酸素遮断層を設けることで、より真空密着性が向上すると同時に、耐刷性がより良好となる。微粒子はポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子、無機球状微粒子、及び無機層状微粒子から選択される少なくとも一つである。ポリマー微粒子の場合、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有するポリマー微粒子が、機上現像時のカス析出の抑制に点で好ましい。

【0118】

酸素遮断層に含まれる全微粒子成分の含有量は、好ましくは0.1~80質量%、より好ましくは1~50質量%、更に好ましくは5~30質量%である。酸素遮断層中の微粒子の含有量は、酸素遮断層に使用される水溶性樹脂の量に対し、質量比で5/1~1/100であることが好ましい。複数種の微粒子を併用した場合でも、これら微粒子の合計の量が上記の質量比であることが好ましい。

【0119】

〔ポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマー微粒子〕

酸素遮断層に用いるポリオキシアルキレン鎖を側鎖として有するポリマー微粒子としては前記画像記録層に用いられるのと同じポリマー微粒子が挙げられる。

【0120】

〔無機球状微粒子〕

無機球状微粒子としては、金属及び金属化合物、例えば、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種以上の複合物等が挙げられ、具体的には、ガラス、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、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、水酸化チタン、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、窒化アルミニウム、炭化珪素、炭化チタ

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、ガラス、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、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。

【０１２１】

これらのフィラーは市販品を用いることもできる。例えば、シリカフィラーである、日産化学工業（株）製のスノーテックス５０（粒子径０．０２５μm）、スノーテックスＯ－４０（粒子径０．０２５μm）、スノーテックスＣＭ（粒子径０．０２５μm）、スノーテックス２０Ｌ（粒子径０．０４５μm）、スノーテックスＸＬ（粒子径０．０５μm）、スノーテックスＹＬ（粒子径０．６５μm）、スノーテックスＺＬ（粒子径０．８５μm）、ＭＰ１０４０（粒子径０．１μm）、ＭＰ２０４０（粒子径０．２μm）、ＭＰ３０４０（粒子径０．３μm）、ＭＰ１０４０（粒子径０．１μm）、ＭＰ４５４０Ｍ（粒子径〔シリカ〕０．４５μm）、富士シリシア化学（株）製のサイリシア３１０（粒子径１．４μm）、サイリシア３２０（粒子径１．６μm）、サイリシア３５０（粒子径１．８μm）、サイリシア３７０（粒子径３．０μm）、サイリシア５３０（粒子径１．９μm）、サイリシア５５０（粒子径２．７μm）、サイリシア２５０（粒子径２．７μm）、サイリシア４３０（粒子径２．５μm）等が挙げられる。

【０１２２】

これら無機球状微粒子の中で、無機成分がシリカ（ SiO_2 ）であることが、塗布液とした時の分散安定性、コスト、摩擦係数の高さの観点で特に好ましい。

【０１２３】

無機球状微粒子の大きさは、平均粒子径が５０～２０００nmであることが好ましく、より好ましくは６０～１０００nmの範囲であり、特に好ましくは７０～３００nmの範囲である。５０nm以上であれば真空密着性がより向上する。２０００nm以下であれば酸素遮断性が十分であるため画像形成感度が低下することなく、また、無機球状微粒子の接触面積が十分であるため摩擦係数を大きくする効果が充分得られズレが生じ難くなる。

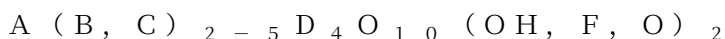
【０１２４】

上記平均粒子径は、粒度分布測定装置 ＢＩ－ＤＣＰ（Ｂｒｏｏｋｈａｖｅｎ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ 製）を用い、遠心沈降法で測定を行った。

【０１２５】

〔無機層状化合物〕

本発明においては、水溶性樹脂と併用して無機質の層状化合物を含有していてもよく、無機層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式



〔ただし、ＡはＫ，Ｎａ，Ｃａの何れか、Ｂ及びＣはＦｅ（Ⅱ），Ｆｅ（Ⅲ），Ｍｎ，Ａｌ，Ｍｇ，Ｖの何れかであり、ＤはＳｉ又はＡｌである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【０１２６】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_2.5\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び Na テトラシリリクマイカ $\text{NaMg}_2.5(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_2/5\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スメクタイトも有用である。

【０１２７】

本発明においては、上記の無機層状化合物の中でも、雲母が好ましく、合成の無機層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物類等

は、 $10 \sim 15 \text{ \AA}$ 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【0128】

本発明で使用する無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は好ましくは20以上であり、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【0129】

本発明で使用する無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。また、該粒子の平均の厚さは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが $1 \sim 50 \text{ nm}$ 、面サイズが $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

【0130】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を酸素遮断層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる酸素遮断層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

【0131】

[下塗り層]

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

【0132】

下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、更にメタクリル基、アリル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

【0133】

下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子樹脂1g当たり、好まし

くは0.1～10.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。

【0134】

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

10

【0135】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～30mg/m²であるのがより好ましい。

【0136】

〔支持体〕

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

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

20

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2μmであるのが好ましい。

【0137】

本発明の支持体には必要に応じて、裏面に、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されているケイ素のアルコキシ化合物を含むバックコート層を設けることができる。

30

【0138】

《UV露光／透明基材／減圧》

紫外線としては、リスフィルムを介して画像露光していたコンベンショナルPS版の露光に用いられる平台露光機が好ましく適用されうる。このとき平台露光機に標準的に装備されている真空引きを行う。すなわち、平版印刷版原版を露光台に起き、その上にリスフィルムを置く。更にガラス又は透明フィルムなどの透明基材をリスフィルムの上に置き、真空引きを行い、ハロゲンランプ、又は水銀ランプなどによりUV露光する。真空度は100mmHg以下が好ましい。特に好ましくは30mmHg以下である。これは、ラジカル重合により画像形成する画像記録層の場合、大気中の酸素が重合阻害を起すためである。なお、酸素遮断層を設けることにより、大気中の酸素が重合阻害するのを抑制し、高耐刷化することができる。

40

【0139】

《平版印刷版の製版方法／印刷方法》

本発明の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行う。機上現像方法は、平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキ及び水性成分の少なくともいずれかを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像露光は、高出力の赤外線半導体レーザーによる露光、及び、リスフィルムを置き、真空引きした後、高圧水銀灯、又は、メタルハライドランプによるUV露光の両方が可能である。露光後、平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。

50

その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

【実施例】

【0140】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均モル質量（ M_w ）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0141】

10

〔実施例1〕

【0142】

〔平版印刷版原版（1）の作製〕

（1）支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質JIS A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

20

【0143】

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

30

【0144】

続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

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

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

40

【0145】

（2）下塗り層の形成

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

【0146】

<下塗り層用塗布液（1）>

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

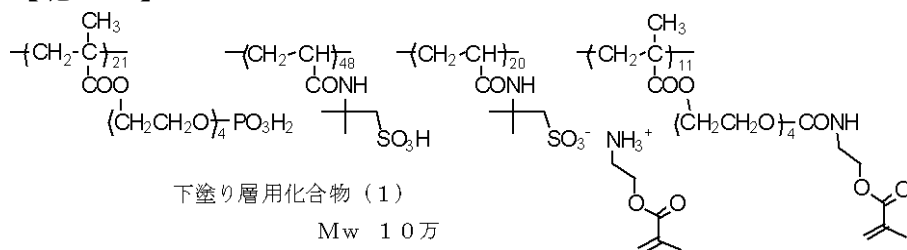
50

・水

6. 1 5 g

【0147】

【化13】



10

【0148】

(3) 画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、100℃60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液は下記画像記録層プレ塗布液及びポリマー微粒子水分散液を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0149】

<画像記録層プレ塗布液>

・バインダーポリマー(1)〔下記構造〕	0.240g	20
・シアニン染料〔例示化合物(A-7)〕	0.030g	
・ラジカル重合開始剤(1)〔下記構造〕	0.162g	
・ラジカル重合性化合物		
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKエステルA-9300、新中村化学(株)製)	0.192g	30
・低分子親水性化合物		
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062g	
・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕	0.050g	
・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕	0.055g	
・感脂化剤		
ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018g	
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー 〔下記構造、還元比粘度44cSt/g/ml〕	0.035g	
・フッ素系界面活性剤(1)〔下記構造〕	0.008g	40
・2-ブタノン	1.091g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609g	

【0150】

<ポリマー微粒子水分散液>

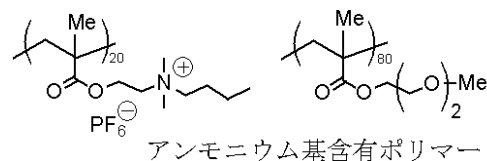
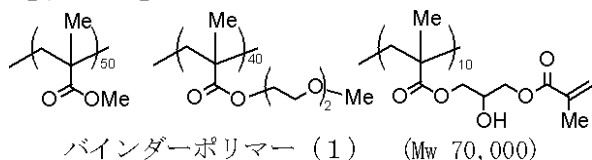
下記マイクロゲル(1)に水を加え、固形分濃度を11.3質量%に調整した後、上記の画像記録層プレ塗布液に5.06g加え、画像記録層塗布液を作製した。

【0151】

上記の、バインダーポリマー(1)、ラジカル重合開始剤(1)、ホスホニウム化合物(1)、低分子親水性化合物(1)、アンモニウム基含有ポリマー、及びフッ素系界面活性剤(1)の構造は、以下に示す通りである。

【0152】

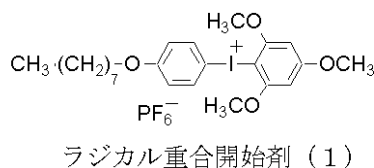
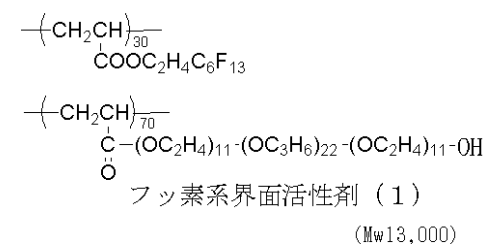
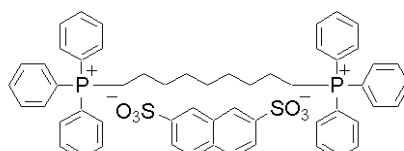
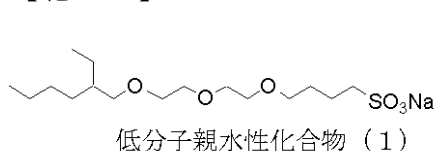
【化 1 4】



10

【0 1 5 3】

【化 1 5】



20

【0 1 5 4】

ーミクログル (1) の合成 (ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する) ー

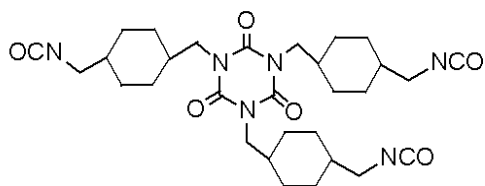
油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート (三井化学ポリウレタン製; 75 質量% 酢酸エチル溶液) 4.46 g、トリメチロールプロパン (6 モル) とキシレンジイソシアナート (18 モル) を付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン (1 モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90) を付加させた付加体 (三井化学ポリウレタン製; 50 質量% 酢酸エチル溶液) 0.86 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (サートマー製、SR399E) 1.72 g、及びパイオニンA-41C (竹本油脂製; メタノール70 質量% 溶液) 0.05 g を酢酸エチル 4.46 g に溶解した。油相成分及び水相成分としての水 17.30 g を混合し、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 15 分間乳化した。得られた乳化物を、40℃で4時間攪拌した。このようにして得られたミクログル液の固形分濃度を、21.8 質量% になるように水を用いて希釈した。平均粒径は 0.25 μm であった。

30

【0 1 5 5】

【化 1 6】

多官能イソシアナート



40

【0 1 5 6】

[実施例 2 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3]

実施例 1 のシアニン染料 (A-7) 及びラジカル重合開始剤 (1) を表 2 に記載のように置き換え、平版印刷版原版 (2) ~ (13) を作製した。

【0 1 5 7】

50

【表 2】

表 2

平版印刷版原版	シアニン染料	重合開始剤
(2)	(A-7)	(2)
(3)	(A-7)	(3)
(4)	(A-7)	(4)
(5)	(A-19)	(1)
(6)	(A-20)	(1)
(7)	(A-16)	(4)
(8)	(A-16)	(1)
(9)	(A-7)	(A)
(10)	(A-16)	(A)
(11)	(A)	(1)
(12)	(A)	(4)
(13)	(A)	(A)

シアニン染料 (A)

2-[2-[2-フェニルチオ-3-[(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム塩化合物

重合開始剤 (2)

トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート

重合開始剤 (3)

塩化ジフェニルヨードニウム

重合開始剤 (4)

トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート

重合開始剤 (A)

2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-2-トリアジン

【0158】

〔平版印刷版原版の露光〕

(1) UV 露光

得られた平版印刷版原版(1080mm×800mm)の上にリスフィルム(900mm×600mm)を置き、PSライトで真空度25mmHgで30秒間減圧を行った後、30秒間露光した。

【0159】

(2) 赤外線半導体レーザーによる露光

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

【0160】

〔平版印刷版原版の評価〕

(1) 機上現像性及びカス付着

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機 L I T H R O N E 2 6 の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2 (富士フイルム(株)製) / 水道水 = 2 / 9 8 (容量比) の湿し水と F u s i o n - G (N) 墨インキ (D I C (株)製) とを用い、L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給し、毎時 1 0 0 0 0 枚の印刷速度で、特菱アート (7 6 . 5 k g) 紙に印刷を 1 0 0 枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

更に、この操作を 2 0 版分繰返し、2 0 版目の印刷物へのカスの付着を調べた。これらの結果を表 3 に示す。

【0161】

(2) 耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における F M スクリーン 5 0 % 網点の網点面積率をグレッグ濃度計で計測した値が印刷 1 0 0 枚目の計測値よりも 5 % 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0162】

(3) 真空密着時間

P S ライト露光機の露光台上に 1 0 8 0 m m × 8 0 0 m m の平版印刷版原版を置き、その上に 9 0 0 m m × 6 0 0 m m のリスフィルムを置き、P S ライトのガラス版をかぶせ、2 5 m m H g で真空引きを行った。その際の真空密着時間を測定した。真空密着時間は、平版印刷版原版とリスフィルムの間に空気溜りがなくなる時間を測定した。結果を表 3 に示す。

【0163】

【表 3】

表 3

	平 版 印 刷 版 原 版	機 上 現 像 枚 数	耐刷性 UV 露光	耐刷性 赤外線露光	真空密着 時間 (秒)	カス付着
実施例 1	(1)	10	5.0 万枚	4.0 万枚	25	なし
実施例 2	(2)	10	4.5 万枚	3.5 万枚	25	なし
実施例 3	(3)	10	4.0 万枚	3.0 万枚	25	なし
実施例 4	(4)	10	4.0 万枚	3.0 万枚	25	なし
実施例 5	(5)	10	4.5 万枚	3.0 万枚	25	なし
実施例 6	(6)	10	4.5 万枚	3.0 万枚	25	なし
実施例 7	(7)	10	4.5 万枚	3.5 万枚	25	なし
実施例 8	(8)	10	5.0 万枚	4.0 万枚	25	なし
実施例 9	(11)	12	4.0 万枚	3.0 万枚	25	なし
実施例 10	(12)	12	4.0 万枚	3.0 万枚	25	なし
比較例 1	(9)	10	1.5 万枚	1.0 万枚	25	なし
比較例 2	(10)	10	1.5 万枚	1.0 万枚	25	なし
比較例 3	(13)	12	1.5 万枚	0.5 万枚	25	なし

【0164】

シアニン染料と組み合わせる重合開始剤がジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニル

スルホニウム塩の場合がUV露光及び赤外線レーザー露光において、高耐刷性を示す。

【0165】

[実施例11～22及び比較例4～10]

(1) 画像記録層の形成

平版印刷版原版(14)～(17)及び(26)～(28)は、実施例1で用いたポリマー微粒子水分散液中のマイクロゲル(1)を表4に記載の後述のマイクロゲル又はポリマー微粒子に置き換えた以外は、実施例1と同様にして各画像記録層を形成した。ただし、微粒子水分散液は微粒子濃度を11.3質量%に調整して用いた。

【0166】

ーマイクロゲル(2)の合成(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有し、エチレン性不飽和結合を有する)ー

10

油相成分として、上記構造の多官能イソシアナート(三井化学ポリウレタン製;75質量%酢酸エチル溶液)4.46g、トリメチロールプロパン(6モル)とキシレンジイソシアナート(18モル)を付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン(1モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90)を付加させた付加体(三井化学ポリウレタン製;50質量%酢酸エチル溶液)0.86g、カレンズMOI(昭和電工製)(2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート)0.5g、及びパイオニンA-41C(竹本油脂製;メタノール70%溶液)0.05gを酢酸エチル4.46gに溶解した。油相成分及び水相成分としての水17.30gを混合し、ホモジナイザーを用いて10000rpmで15分間乳化した。得られた乳化物を、40℃で4時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、21.8質量%になるように水を用いて希釈した。平均粒径は0.25μmであった。

20

【0167】

ーマイクロゲル(3)の合成(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有さない)ー

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体(三井化学ポリウレタン(株)製、タケネートD-110N)10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製、SR444)3.15g、及びパイオニンA-41C(竹本油脂(株)製)0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてクラレポバールPVA-205((株)クラレ製ポリビニルアルコール)の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記マイクロゲル(3)とした。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2μmであった。

30

【0168】

ーポリマー微粒子(1)の製造(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する/アクリロニトリル含有)ー1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMA エチレングリコールの平均の繰り返し単位は50)10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン(St)10g、アクリロニトリル(AN)80g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0.5gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化は98%以上進行しており、質量比でPEGMA/St/AN=10/10/80のポリマー微粒子水分散液(1)が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150nmに極大値を有していた。

40

【0169】

ここで、粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒

50

径を総計で5000個測定し、得られた粒径測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

【0170】

ーポリマー微粒子(2)の製造(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する／アクリロニトリル非含有)ー

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMA エチレングリコールの平均の繰返し単位は50)10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に予め混合されたメチルメタクリレート(MMA)90g及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0.5gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化は98%以上進行しており、質量比でPEGMA/MMA=10/90のポリマー微粒子水分散液(2)が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150nmに極大値を有していた。

10

【0171】

ーポリマー微粒子(3)の製造(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有し、エチレン性不飽和基を有する)ー

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMA エチレングリコールの平均の繰返し単位は50)10g、アリルメタクリレート(AllylMA)10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン(St)10g、アクリロニトリル(AN)70g、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0.5gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化は98%以上進行しており、質量比でPEGMA/AllylMA/AN/St=10/10/70/10のポリマー微粒子水分散液(3)が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150nmに極大値を有していた。

20

30

【0172】

ーポリマー微粒子(4)の製造(ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に持たない)ー

メチルメタクリレート15.0g、ポリオキシエチレンフェノール水溶液(濃度 9.8×10^{-3} mol/リットル)100mlを加え、250rpmでかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換した。この液を25℃にした後、セリウム(IV)アンモニウム塩水溶液(濃度 0.984×10^{-3} mol/リットル)10ml添加した。この際硝酸アンモニウム水溶液(濃度 58.8×10^{-3} mol/リットル)を加え、pH1.3~1.4に調整した。その後8時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は13.0質量%であり、平均粒径は0.2μmであった。

40

【0173】

(2) 酸素遮断層の形成

平版印刷版原版(18)及び(22)は、下記のように作成した酸素遮断層用塗布液を塗布することにより酸素遮断層を形成した。

平版印刷版原版(19)~(21)、(23)~(25)及び(29)~(32)は、平版印刷版原版(18)を作成した酸素遮断層用塗布液に、更に表4に記載の微粒子の水分散液を添加し、酸素遮断層を形成した。ただし、微粒子水分散液は微粒子濃度を3.2質量%に調整して用いた。

50

【0174】

上記画像記録層上に、更に下記組成の酸素遮断層塗布液をバー塗布した後、120℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の酸素遮断層を形成して各平版印刷版原版を得た。

【0175】

<酸素遮断層用塗布液（微粒子を含有しない）>

・ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300）6質量%水溶液	0.55g	10
・ポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500）6質量%水溶液	0.30g	
・日本エマルジョン（株）製界面活性剤（エマレックス710）1質量%水溶液	0.86g	
・イオン交換水	6.0g	

【0176】

<酸素遮断層用塗布液（微粒子を含有）>

・ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300）6質量%水溶液	0.55g	20
・ポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500）6質量%水溶液	0.30g	
・日本エマルジョン（株）製界面活性剤（エマレックス710）1質量%水溶液	0.86g	
・イオン交換水	6.0g	
・微粒子水分散液（微粒子濃度を3.2質量%に調整）	1.5g	

【0177】

（無機質層状化合物分散液（1）の調製）

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100（コープケミカル（株）製）6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が3μmになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。（無機球状微粒子分散液（1）の調製） 30

イオン交換水393.6gに平均粒子450nmであるシリカ微粒子であるスノーテックスMP4540M（日産化学（株）製 固形分濃度 40質量%）6.4g添加し、分散した。

【0178】

【表 4】

表 4 画像記録層／酸素遮断層中の微粒子

	平版印刷版 原版	画像記録層	酸素遮断層	
		微粒子の種類	層の有無	微粒子の種類
実施例1	(1)	マイクロゲル(1)	—	—
実施例11	(14)	マイクロゲル(2)	—	—
実施例12	(15)	ポリマー微粒子(1)	—	—
実施例13	(16)	ポリマー微粒子(2)	—	—
実施例14	(17)	ポリマー微粒子(3)	—	—
実施例15	(18)	マイクロゲル(1)	有	—
実施例16	(19)	マイクロゲル(1)	有	マイクロゲル(1)
実施例17	(20)	マイクロゲル(1)	有	無機質層状化合物(1)
実施例18	(21)	マイクロゲル(1)	有	無機球状微粒子(1)
実施例19	(22)	ポリマー微粒子(1)	有	—
実施例20	(23)	ポリマー微粒子(1)	有	ポリマー微粒子(1)
実施例21	(24)	ポリマー微粒子(1)	有	無機質層状化合物(1)
実施例22	(25)	ポリマー微粒子(1)	有	無機球状微粒子(1)
比較例4	(26)	—	—	—
比較例5	(27)	マイクロゲル(3)	—	—
比較例6	(28)	ポリマー微粒子(4)	—	—
比較例7	(29)	—	有	マイクロゲル(1)
比較例8	(30)	—	有	ポリマー微粒子(1)
比較例9	(31)	—	有	無機質層状化合物(1)
比較例10	(32)	—	有	無機球状微粒子(1)

【0179】

(3) 平版印刷版原版の評価

実施例1と同様に露光を行い、平版印刷版原版の評価を行った。結果を表5に示す。

【0180】

10

20

30

【表 5】

表 5

	平版印刷版 原版	機上現像 枚数	耐刷性 UV露光	耐刷性 赤外線露光	真空密着時間 (秒)	カス付着
実施例 1	(1)	10	5.0 万枚	4.0 万枚	25	なし
実施例 1 1	(1 4)	10	5.5 万枚	4.5 万枚	25	なし
実施例 1 2	(1 5)	12	4.5 万枚	3.5 万枚	25	なし
実施例 1 3	(1 6)	12	4.0 万枚	3.0 万枚	30	なし
実施例 1 4	(1 7)	12	5.0 万枚	4.0 万枚	25	なし
実施例 1 5	(1 8)	16	6.0 万枚	4.5 万枚	25	なし
実施例 1 6	(1 9)	14	6.0 万枚	4.5 万枚	20	なし
実施例 1 7	(2 0)	14	7.0 万枚	5.0 万枚	20	なし
実施例 1 8	(2 1)	14	6.0 万枚	4.5 万枚	20	なし
実施例 1 9	(2 2)	20	5.5 万枚	4.5 万枚	30	なし
実施例 2 0	(2 3)	16	5.5 万枚	4.5 万枚	22	なし
実施例 2 1	(2 4)	16	6.5 万枚	5.0 万枚	22	なし
実施例 2 2	(2 5)	16	5.0 万枚	4.5 万枚	22	なし
比較例 4	(2 6)	30	3.0 万枚	2.5 万枚	>60	なし
比較例 5	(2 7)	25	3.5 万枚	3.0 万枚	35	あり
比較例 6	(2 8)	25	3.5 万枚	3.0 万枚	40	あり
比較例 7	(2 9)	40	3.5 万枚	3.0 万枚	40	なし
比較例 8	(3 0)	40	3.5 万枚	3.0 万枚	40	なし
比較例 9	(3 1)	40	3.5 万枚	3.0 万枚	50	なし
比較例 1 0	(3 2)	40	3.5 万枚	3.0 万枚	40	なし

【産業上の利用可能性】

【0181】

本発明により、リスフィルムを介して露光を行い、機上現像を行う平版印刷版の製版において、耐刷性及び機上現像性が良好で、機上現像時にカス析出が起こり難く、更にリスフィルムとの真空密着性が良好になった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H114 AA04 AA23 AA27 BA01 BA10 DA04 DA15 DA23 DA25 DA27
DA35 DA60 DA75 EA03 EA06 EA08 EA10 FA10 FA13 GA03
GA08 GA09
2H125 AC03 AC35 AC38 AC46 AD10 AD19 AD20 AM13P AM22N AM23P
AM26P AM27P AM36P AM38N AM53N AM64P AM67N AM68P AM91N AM96P
AN03N AN05P AN11P AN12N AN38P AN47P AN59P AN67P AN69P AN79P
AN82P AN92P AP01N AP01P AP11N AP15N BA01N BA01P BA02P BA17P
BA32P BA34N BA34P CA04 CB01 CC01 CC13 FA09