

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5244987号
(P5244987)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)
G 0 3 F 7/00 (2006. 01)
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)
G 0 3 F 7/11 (2006. 01)
G 0 3 F 7/038 (2006. 01)

B 4 1 N 1/14
 G 0 3 F 7/00 5 0 3
 G 0 3 F 7/004 5 0 5
 G 0 3 F 7/11 5 0 1
 G 0 3 F 7/004 5 0 1

請求項の数 7 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-19100 (P2012-19100)
 (22) 出願日 平成24年1月31日 (2012. 1. 31)
 (65) 公開番号 特開2012-192728 (P2012-192728A)
 (43) 公開日 平成24年10月11日 (2012. 10. 11)
 審査請求日 平成24年6月7日 (2012. 6. 7)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-43397 (P2011-43397)
 (32) 優先日 平成23年2月28日 (2011. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 鈴木 昭太
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 石黒 由利子
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

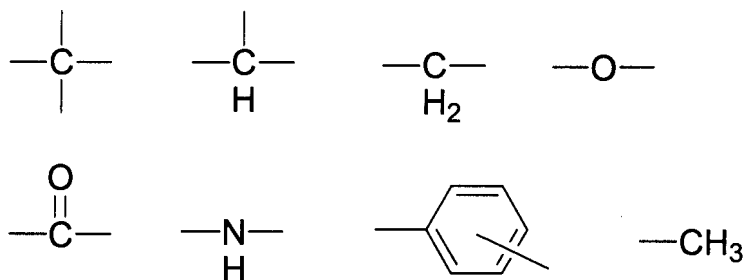
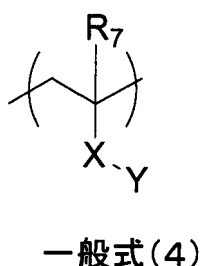
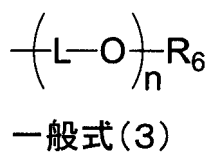
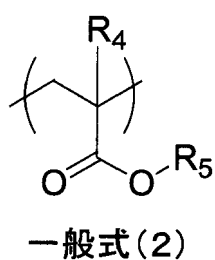
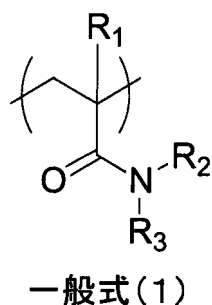
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及びその製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、(A) 赤外線吸収染料、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物及び(D) アルキレンオキサイド基を有するバインダーポリマーを含有し、露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより未露光部を除去することで画像形成可能な画像記録層、並びに、(E) 少なくとも下記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(4)の各式で表される繰り返し単位を有し、一般式(4)で表される繰り返し単位が全繰り返し単位に対して0.3～5.0モル%である親水性ポリマーを含有する保護層をこの順に有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化 1】



構造群 (5)

一般式(1)、(2)及び(4)において、 R_1 、 R_4 及び R_7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 及び R_3 は、同一又は異なってもよい水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 R_5 は、炭素原子数2～10のアルキル基を表す。

一般式(4)において、Xは単結合又は構造群(5)の構造のうちの二価の連結鎖、又は、構造群(5)の構造の複数を組み合わせて得られる二価の連結鎖を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシ基、カルボキシペタイン基、スルホペタイン基、アンモニウム基、又は、一般式(3)で表されるポリエーテル基を表す。

一般式(3)において、Lは炭素原子数2～6のアルキレン基、 R_6 は炭素原子数4～8のアルキル基を表す。 n はポリエーテルの平均付加モル数で2～4の数である。

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される繰り返し単位の R_2 及び R_3 が共に水素原子であり、一般式(2)で表される繰り返し単位の R_5 が、炭素原子数2～8の直鎖、分岐又は環状の無置換アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記一般式(4)においてYが、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシペタイン基、スルホペタイン基、及び、アンモニウム基から選択される少なくともいずれかの置換基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

一般式(4)のXが下記連結鎖のいずれかを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



【請求項 5】

前記保護層が、(F)無機質層状化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のい

10

20

30

40

50

ずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

前記画像記録層が更に（G）疎水化前駆体を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して画像記録層未露光部分を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、平版印刷版原版及びその製版方法に関する。詳しくは、レーザーによる画像露光により直接製版可能であり、機上現像可能な平版印刷版原版、及び、機上現像を含む製版方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

20

この平版印刷版を作製するため、従来は、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）を用い、PS版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

【0003】

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

30

【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。

40

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

【0006】

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

50

【0007】

機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば特許文献1及び2には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献3には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。

【0008】

特許文献4、5には着肉性付与のため、保護層（オーバーコート層）にセルロース類を含有することが提案されている。しかし、着肉性・耐刷性と機上現像性とのバランスが不十分であった。

10

更に、特許文献6には、支持体上に、活性光線吸収剤と重合開始剤と重合性化合物とを含有し、印刷インキ、湿し水又はこれらの両方により除去可能な画像記録層を有し、更に無機質の層状化合物を含有する保護層をこの順に有する平版印刷版原版記載されている。

しかしながら、塗布・乾燥段階でポリビニルアルコール樹脂及び表面が親水性である無機質層状化合物が画像記録層中に潜り込んだまま、露光により硬化して画像部となるため、刷り出し及び印刷途中でのインキ着肉性を低下させるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-277740号公報

20

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

【特許文献4】特許第4162365号明細書

【特許文献5】特開2008-162056号公報

【特許文献6】特開2005-119273号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、上記のような先行技術の欠点を克服した平版印刷版原版及びその製版方法を提供することである。すなわち着肉性が良好であり高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、機上現像性に優れた平版印刷版原版及びその製版方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

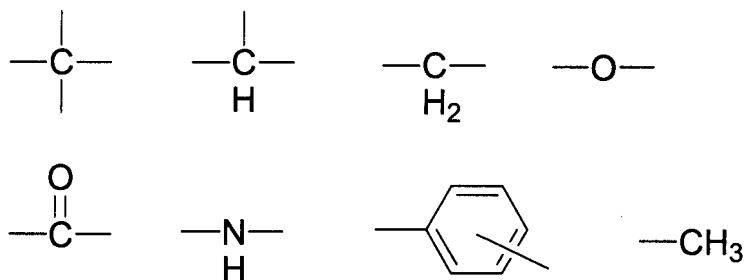
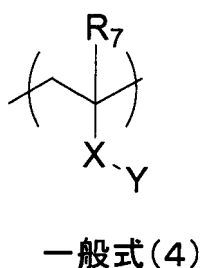
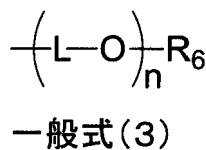
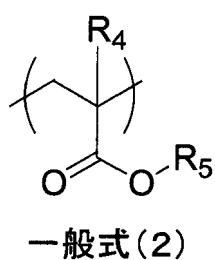
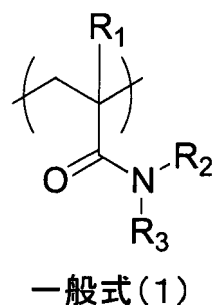
本発明は以下のとおりである。

1. 支持体上に、(A) 赤外線吸収染料、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物及び(D) アルキレンオキシサイド基を有するバインダーポリマーを含有し、露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより未露光部を除去することで画像形成可能な画像記録層、並びに、(E) 少なくとも下記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(4)の各式で表される繰り返し単位を有し、一般式(4)で表される繰り返し単位が全繰り返し単位に対して0.3～5.0モル%である親水性ポリマーを含有する保護層をこの順に有することを特徴とする平版印刷版原版。

40

【0012】

【化 1】



【0013】

一般式(1)、(2)及び(4)において、 R_1 、 R_4 及び R_7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 及び R_3 は、同一又は異なってもよい水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 R_5 は、炭素原子数2～10のアルキル基を表す。

一般式(4)において、Xは単結合又は構造群(5)の構造のうちの二価の連結鎖、又は、構造群(5)の構造の複数を組み合わせて得られる二価の連結鎖を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシル基、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、アンモニウム基、又は、一般式(3)で表されるポリエーテル基を表す。

一般式(3)において、Lは炭素原子数2～6のアルキレン基、 R_6 は炭素原子数4～8のアルキル基を表す。nはポリエーテルの平均付加モル数で2～4の数である。

【0014】

2. 前記一般式(1)で表される繰り返し単位の R_2 及び R_3 が共に水素原子であり、一般式(2)で表される繰り返し単位の R_5 が、炭素原子数2～8の直鎖、分岐又は環状の無置換アルキル基であることを特徴とする前記1に記載の平版印刷版原版。

3. 前記一般式(4)においてYが、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、及び、アンモニウム基から選択される少なくともいずれかの置換基であることを特徴とする前記1又は2に記載の平版印刷版原版。

4. 一般式(4)のXが下記連結鎖のいずれかを含むことを特徴とする前記1～3のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【0015】

【化 2】



【0016】

5. 前記保護層が、(F)無機質層状化合物を含有することを特徴とする前記1～4の

10

20

30

40

50

いずれか一項に記載の平版印刷版原版。

6. 前記画像記録層が更に (G) 疎水化前駆体を含有することを特徴とする前記 1～5 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

7. 前記 1～6 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して画像記録層未露光部分を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【0017】

本発明では、(D) アルキレンオキサイド基を有するバインダーポリマーを画像記録層に含有し、かつ (E) 特定構造の繰り返し単位を有する親水性ポリマーを保護層に含有することにより、着肉性が良好であり高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、機上現像性に優れた平版印刷版原版を提供するという課題を達成できた。

10

発明の作用機構は必ずしも明確ではないが、つぎのように推定している。

従来、機上現像性を付与するため (D) アルキレンオキサイド基を有するバインダーポリマーを画像記録層に含有させた場合は、保護層乾燥時に、保護層の親水性ポリマー及び／又は (F) 無機質層状化合物が画像記録層成分と層間混合して現像後も画像部に残り、着肉性が低下するという欠点があった。

分子内に酸基又はその塩を含むことにより水溶性を確保する従来の親水性バインダーポリマーでは、画像記録層及び保護層の親水性が高くなるため、着肉性と現像性の両立が困難であった。特に無機質層状化合物を保護層に含む機上現像型平版印刷版原版においては、着肉性向上がより困難であった。

20

ところが、保護層に、一般式 (1) で表される親水性成分に一般式 (2) で表される単独では水溶性が極めて低い疎水性成分を水溶性が維持できる範囲で共重合し、更に、一般式 (4) で表される特定構造を有する親水性成分を少量共重合した (E) 親水性ポリマーを用いると、画像記録層に (D) アルキレンオキサイド基を有するバインダーポリマーが存在してもインキ着肉性が良好であった。

これは、本発明の (E) 親水性ポリマーが、(F) 無機質層状化合物がある場合においても、保護層成分と画像記録層成分との混合を抑制するため、機上現像時に保護層成分が速やかに除去されるようになった結果であると推定している。

【0018】

本発明では、一般式 (4) で表される特定構造を有する親水性成分の導入量が少量であることが非常に重要である。導入量が多すぎるとインキ着肉性が低下する。一般式 (1) 及び一般式 (2) の繰り返し単位からなる親水性ポリマーに一般式 (4) で表される成分を少量導入すると、良好なインキ着肉性を維持したまま、機上現像性が、一般式 (1) 及び一般式 (2) の繰り返し単位からなる親水性ポリマーと比較して、更に向上するという予想外の結果が得られた。

30

また、経時した平版印刷版原版で起こりやすかった特色インキを用いた場合の着肉性低下が全く起こらなかった。

このように本発明は、従来技術の延長からは想像できない機上現像型平版印刷版原版の保護層用新規ポリマー技術であり、実用上の性能の大幅な向上を可能にするものである。

【発明の効果】

40

【0019】

本発明によれば、着肉性が良好であり高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、機上現像性に優れた平版印刷版原版を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明について、以下に詳細に説明する。

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより未露光部を除去することで画像形成可能な画像記録層、並びに、保護層をこの順に有する。また、本発明の平版印刷版原版は、支持体と画像記録層の間に下塗り

50

層を有してもよい。

以下、本発明の平版印刷版原版の構成要素及び成分などについて説明する。

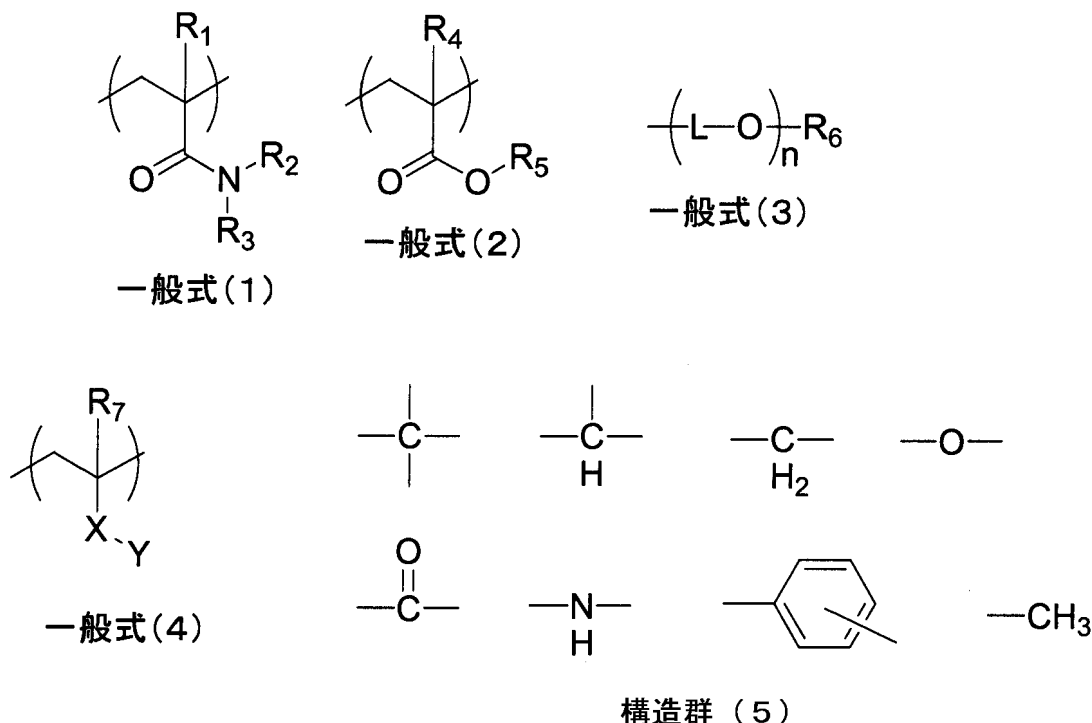
【0021】

(保護層)

本発明の保護層は、少なくとも下記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(4)で表される繰り返し単位を有する親水性ポリマー(以下、本発明の親水性ポリマーとも称する)を含有することを特徴とする。

【0022】

【化3】



【0023】

式中、R₁、R₄及びR₇は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。R₂及びR₃は、同一又は異なってもよい水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。R₅は、炭素原子数2～10のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては、芳香族環基、複素環基若しくはポリエーテル基が挙げられる。

一般式(4)において、Xは単結合又は構造群(5)の構造のうちの二価の連結鎖、又は、構造群(5)の構造の複数を組み合わせて得られる二価の連結鎖を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシ基、カルボキシペタイン基、スルホペタイン基、アンモニウム基、又は、一般式(3)で表されるポリエーテル基を表す。

一般式(3)において、Lは炭素原子数2～6のアルキレン基、R₆は炭素原子数4～8のアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、置換基を有してもよい。置換基としては芳香族環基が挙げられる。nはポリエーテルの平均付加モル数で2～4の数である。

【0024】

一般式(1)で表わされる繰り返し単位のR₂とR₃は共に水素原子であることが好ましい。一般式(2)で表わされる繰り返し単位のR₅が炭素原子数2～8の直鎖、分岐若しくは環状の無置換アルキル基であることが好ましい。

一般式(1)及び一般式(2)の各式で表わされる繰り返し単位の組み合わせとしては

、一般式（１）及び一般式（２）の R_1 と R_4 が共に水素原子、一般式（１）の R_2 と R_3 が共に水素原子、一般式（２）の R_5 が炭素原子数４の分岐かつ無置換アルキル基である組み合わせが最も好ましい。

一般式（４）で表される繰り返し単位としては、水溶性及び機上現像性の観点から、 Y はスルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、アンモニウム基が好ましく、スルホン酸基、スルホン酸塩基及びスルホベタイン基がより好ましい。

また、 X は下記連結鎖のいずれかを含むことが好ましい。

【００２５】

【化４】



10

【００２６】

一般式（１）で表わされる繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチルアクリルアミド、 N -メチルメタクリルアミド、 N -エチルアクリルアミド、 N -エチルメタクリルアミド、 N,N -ジメチルアクリルアミド、 N,N -ジメチルメタクリルアミド、 N,N -ジエチルアクリルアミド、 N,N -ジエチルメタクリルアミド、 N,N -エチルメチルアクリルアミド、 N,N -エチルメチルメタクリルアミドが挙げられる。

20

【００２７】

一般式（２）で表わされる繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 i -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸２-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸２-(２-エチルヘキシルオキシエトキシ)エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 i -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸２-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシルが挙げられる。

30

【００２８】

一般式（４）で表わされる繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、２-アクリロイルアミノ-２-メチル-プロパンスルホン酸、２-アクリロイルアミノ-２-メチル-プロパンスルホン酸ナトリウム、２-アクリロイルアミノ-２-メチル-プロパンスルホン酸カリウム、４-((３-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ)ブタン-１-スルホネート、４-((３-アクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ)ブタン-１-スルホネート、ビニルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリルコリンクロライド、メタクリル酸３-スルホプロピルカリウム、リン酸２-(メタクリロイルオキシ)エチル、ジメチル- N -メタクリロイルオキシエチル- N -カルボキシメチル-アンモニウムベタイン、ビニルホスホン酸などが挙げられる。

40

【００２９】

本発明の親水性ポリマー（Ｅ）は、一般式（４）で表される繰り返し単位を０．３～５モル％含有する。０．３～３モル％含有するものが好ましく、０．３～１．５モル％含有するものがより好ましい。この範囲で、良好な機上現像性、着肉性及び耐刷性が得られる。０．３モル％未満では機上現像性の向上が得られず、３モル％を超えると着肉性、特に

50

特色インキの着肉性が劣る。

一般式(1)で表される繰り返し単位は、65～96.7モル%を含むものが好ましく、70～80モル%を含むものがより好ましく、74～80モル%を含むものが特に好ましい。一般式(2)で表される繰り返し単位は、3～30モル%を含むものが好ましく、20～30モル%含むものがより好ましく、20～26モル%含むものが特に好ましい。

【0030】

(E)の親水性ポリマーの質量平均モル質量(Mw)として10,000～200,000が好ましく、10,000～100,000がより好ましく、10,000～30,000が最も好ましい。

【0031】

10

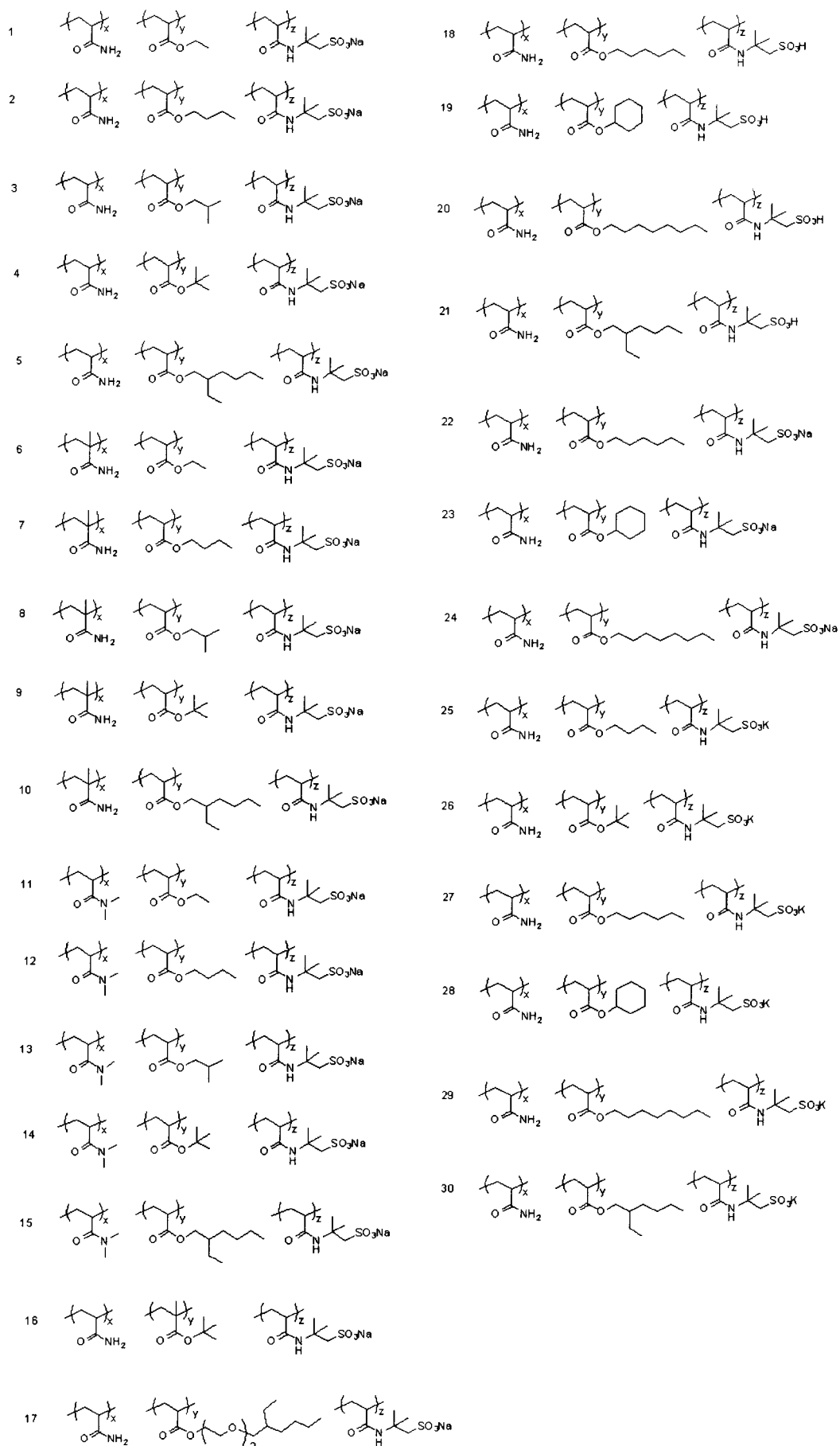
以下に、(E)の親水性ポリマーの具体例を示す。各繰り返し単位の比率x、y、z(mol%)と親水性ポリマーのMwは、表1に示す。

【0032】

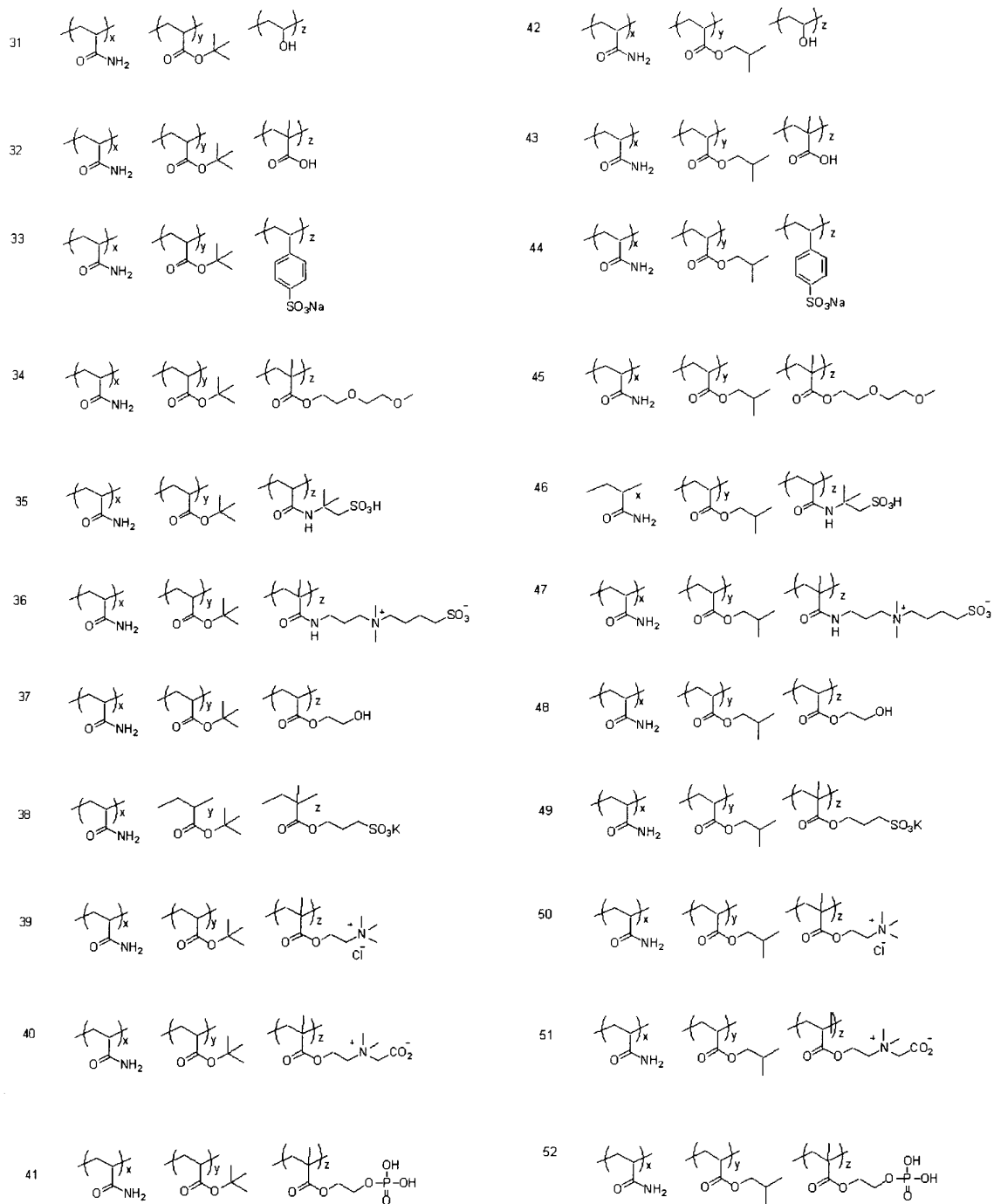
本発明の親水性ポリマー(E)の保護層中での含有量は、保護層固形分の40質量%以上であることが好ましい。より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。この範囲内で、着肉性がより良好であり、より高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、機上現像性により優れた平版印刷版原版が得られる。

【0033】

【化 5】

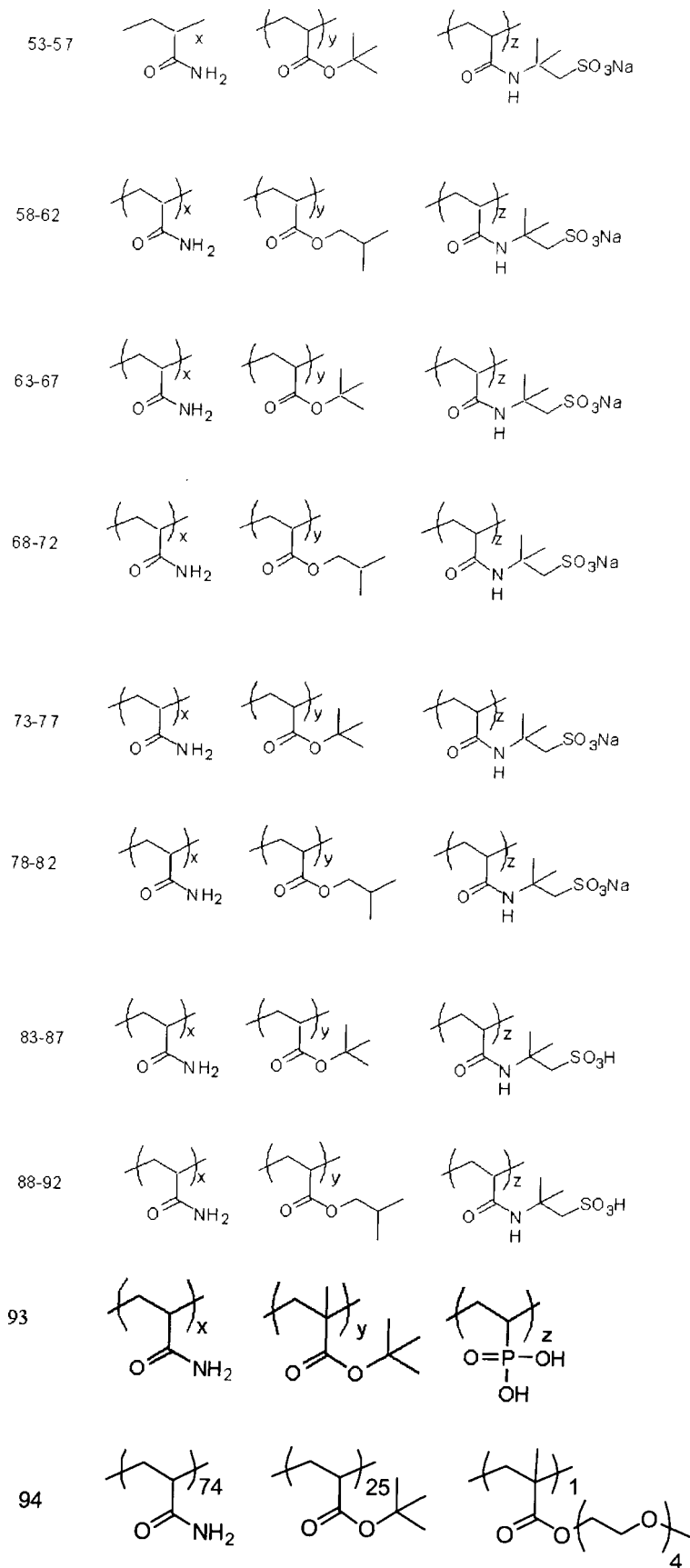


【化 6】



【0035】

【化 7】



10

20

30

40

【表 1】

表 1 親水性ポリマーの組成比とMw

親水性ポリマー 化合物番号	組成比(mol%)			Mw
	x	y	z	
1～52	74	25	1	20000
53	94	5	1	20000
54	89	10	1	20000
55	84	15	1	20000
56	79	20	1	20000
57	72	27	1	20000
58	94	5	1	20000
59	89	10	1	20000
60	84	15	1	20000
61	79	20	1	20000
62	72	27	1	20000
63	74	25	1	200000
64	74	25	1	100000
65	74	25	1	50000
66	74	25	1	30000
67	74	25	1	10000
68	74	25	1	200000
69	74	25	1	100000
70	74	25	1	50000
71	74	25	1	30000
72	74	25	1	10000
73	74.7	25	0.3	20000
74	73.5	25	1.5	20000
75	73	25	2	20000
76	72	25	3	20000
77	70	25	5	20000
78	74.7	25	0.3	20000
79	73.5	25	1.5	20000
80	73	25	2	20000
81	72	25	3	20000
82	70	25	5	20000
83	74.7	25	0.3	20000
84	73.5	25	1.5	20000
85	73	25	2	20000
86	72	25	3	20000
87	70	25	5	20000
88	74.7	25	0.3	20000
89	73.5	25	1.5	20000
90	73	25	2	20000
91	72	25	3	20000
92	70	25	5	20000
93	74	25	1	20000

【0037】

(F) 無機質層状化合物

本発明の保護層には、薄層で良好な酸素遮断性を得るため、無機質層状化合物を含有することが好ましい。

無機質層状化合物とは、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

10

20

30

40

50

$A(B, C)_2 - 5D_4O_{10}(OH, F, O)_2$
 [ただし、AはLi, K, Na, Ca, Mg, 有機カチオンの何れか、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 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ 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。

【0038】

上記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 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0039】

上記の層状化合物の中でも、雲母が好ましく、合成の無機質の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+} 、有機カチオン等の陽イオンを吸着している。これらの無機質層状化合物は水により膨潤する。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い。

【0040】

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。

【0041】

層状化合物の粒子径は、その平均径は $1 \sim 20 \mu m$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ であり、特に好ましくは $2 \sim 5 \mu m$ である。粒子径が $1 \mu m$ 以上であれば酸素や水分の透過の抑制が十分であり、効果を十分に発揮でき好ましい。また $20 \mu m$ 以下であれば塗布液中での分散安定性が十分であり、安定的な塗布を行うことができ好ましい。また、該粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu m$ 以下、特に好ましくは $0.01 \mu m$ 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 $1 \sim 20 \mu m$ 程度であることが好ましい。

【0042】

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保護層に含有させると、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、変形などによる保護層の劣化を防止し、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効果が得られる。

【0043】

また、これらの保護層にはべたつきを防止するためにフッ素系化合物、シリコーン系化合物、ワックス系エマルジョンを添加することができる。これらを添加すると保護層の表面に浮いてくることで親水性樹脂に起因するべたつきがなくなる。これらの化合物の添加量は保護層の $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 2.0$ 質量%である。

。

10

20

30

40

50

【0044】

保護層用塗布液には、塗布性を向上させるためのアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤や皮膜の物性改良のため水溶性可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。更に、この塗布液には、画像記録層との密着性、塗布液の経時安定性、着肉性などを向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

【0045】

保護層は、画像記録層上に公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

10

【0046】

(画像記録層)

本発明の画像記録層は、(A) 赤外線吸収染料、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物及び (D) アルキレンオキシド基を有するバインダーポリマーを含有し、露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより未露光部を除去することで画像形成可能な画像記録層である。本発明の機上現像可能な画像記録層は、更に (G) 疎水化前駆体を含有することが好ましい。

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。

【0047】

20

(D) アルキレンオキシド基を有するバインダーポリマー

本発明の平版印刷版原版に用いられるアルキレンオキシド基を有するバインダーポリマーは、ポリ(アルキレンオキシド)部位を主鎖に有していても、側鎖に有していてもよく、ポリ(アルキレンオキシド)を側鎖に有するグラフトポリマーでも、ポリ(アルキレンオキシド)含有繰返し単位で構成されるブロックと、(アルキレンオキシド)非含有繰返し単位で構成されるブロックとのブロックコポリマーでもよい。

側鎖に有する場合の主鎖のポリマーとしては、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、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられるが、特にアクリル樹脂が好ましい。

30

【0048】

上記のアルキレンオキシドとしては炭素原子数が2～6のアルキレンオキシドが好ましく、特にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドが好ましい。

ポリ(アルキレンオキシド)部位におけるアルキレンオキシドの繰返し数は2～120であり、2～70の範囲が好ましく、2～50の範囲がより好ましい。

アルキレンオキシドの繰返し数が120以下であれば摩耗による耐刷性、インキ受容性による耐刷性の両方が低下することがなく、好ましい。

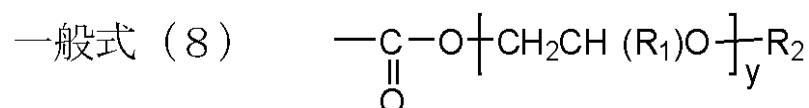
【0049】

ポリ(アルキレンオキシド)部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記一般式(8)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、下記一般式(8)で表される構造で含有される。

40

【0050】

【化8】



【0051】

一般式(8)中、yは2～120を表し、2～70の範囲が好ましく、2～50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、R₂は水素原子又は有機基を表

50

す。有機機としては、炭素原子数 1～6 のアルキル基が好ましく、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、*tert*-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。

上記の中でも、 R_1 は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。 R_2 は水素原子又はメチル基が最も好ましい。

【0052】

本発明に用いられるバインダーポリマーは、機上現像性の観点から、下記 (a) 及び／又は (b) を満たしていることが好ましい。

(a) バインダーポリマー中のアルキレンオキサイド基含有モノマー単位の含有量は 30 質量%以上である。

(b) バインダーポリマー中のカルボン酸基含有モノマー単位は 1 質量%未満である。

【0053】

上記のバインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。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。

【0054】

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。

【0055】

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。

【0056】

架橋性を有するバインダーポリマーは、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。

【0057】

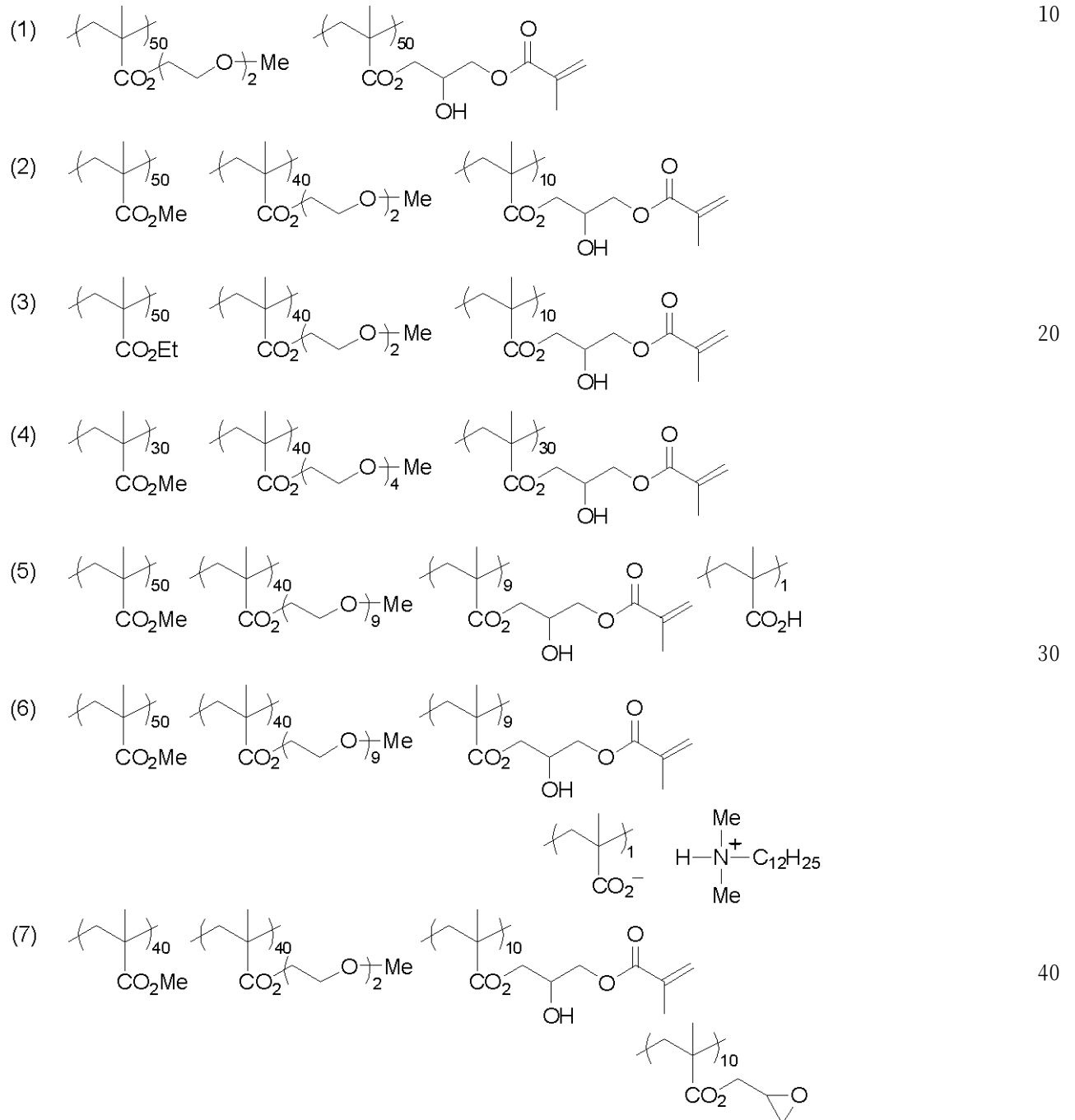
バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和と二重結合の含有量）は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1～10.0 mmol、より好ましくは 1.0～7.0 mmol、最も好ましくは 2.0～5.5 mmol である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0058】

以下に本発明に用いられる上記バインダーポリマーの具体例（1）～（10）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

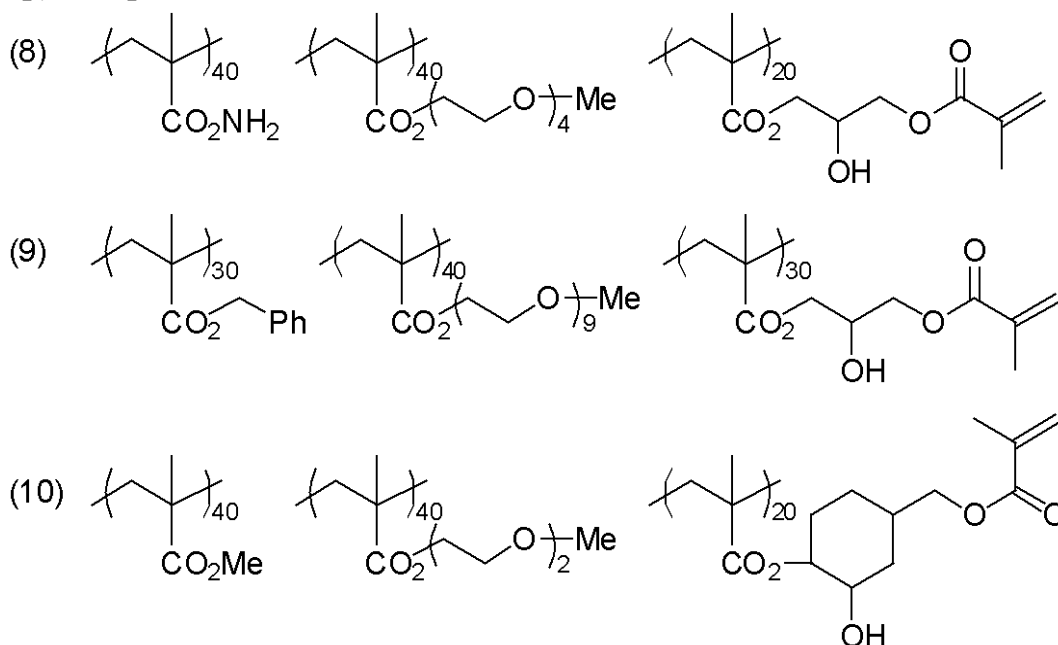
【0059】

【化9】



【0060】

【化 10】



10

【0061】

なお、本発明における上記バインダーポリマーは質量平均モル質量（Mw）が2000

20

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。

【0062】

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高分子化合物を併用することができる。また、親油

的な高分子化合物と親水的な高分子化合物を併用することもできる。

【0063】

本発明の上記バインダーポリマーの形態は、画像記録層中で、各素材のつなぎの機能を果たすバインダーとして存在してもよいし、微粒子の形状で存在してもよい。微粒子形状で存在する場合には、平均粒径は10～1000nmの範囲が好ましく、より好ましくは

30

20～300nmの範囲であり、特に好ましくは30～120nmの範囲である。

【0064】

本発明の上記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、5～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましく、10～70質量%が更に好ましい。

【0065】

(A) 赤外線吸収染料

赤外線吸収染料は、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重合開始剤に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。本発明において使用される赤外線吸収染料は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料である。

40

【0066】

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

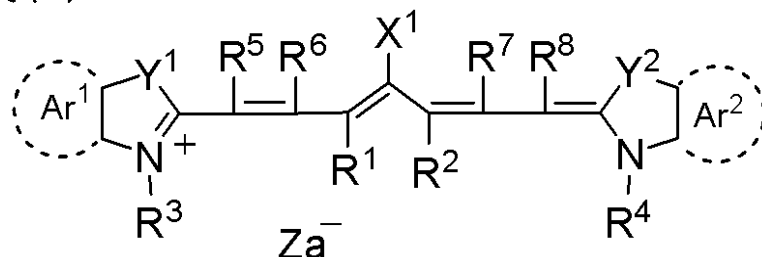
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（a）で示されるシアニン色素が挙げられる。

50

【0067】

【化11】

一般式(a)



10

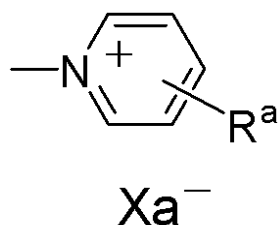
【0068】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10の芳香族炭化水素基、炭素原子数1～8のアルキル基、水素原子を表し、また R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。なかでもフェニル基が好ましい。 X^2 は酸素原子又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。以下に示す基において、 Xa^- は後述する Za^- と同様に定

20

【0069】

【化12】



30

【0070】

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

【0071】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。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が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数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、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロ

40

50

ボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

【0072】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（a）で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]、特開2002-023360号公報の段落番号[0012]～[0021]、特開2002-040638号公報の段落番号[0012]～[0037]に記載された化合物、好ましくは特開2002-278057号公報段落番号[0034]～[0041]、特開2008-195018号公報段落番号[0080]～[0086]に記載の化合物、最も好ましくは特開2007-90850号公報段落番号[0035]～[0043]に記載の化合物が挙げられる。

10

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

【0073】

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

20

【0074】

本発明における画像記録層中の赤外線吸収染料の含有量は、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。

【0075】

（B）重合開始剤

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

本発明における重合開始剤としては、例えば、（a）有機ハロゲン化物、（b）カルボニル化合物、（c）アゾ化合物、（d）有機過酸化物、（e）メタロセン化合物、（f）アジド化合物、（g）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、（h）有機ボレート塩化合物、（i）ジスルホン化合物、（j）オキシムエステル化合物、（k）オニウム塩化合物、（l）カルボン酸系化合物が挙げられる。

30

【0076】

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

【0077】

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

40

【0078】

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

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

50

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

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

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

(k) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報、又はJ. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等の、光又は熱により分解してラジカルを発生することができるオニウム塩等が挙げられる。

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

【0086】

上記の中でも、(g) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(h) 有機ボレート塩化合物、(k) オニウム塩化合物又は(l) カルボン酸系化合物、が好ましく、(h) 有機ボレート塩化合物、(k) オニウム塩化合物、(l) カルボン酸系化合物、がより好ましく、(k) オニウム塩化合物が特に好ましい。オニウム塩化合物のなかではヨードニウム塩、スルホニウム塩又はアジニウム塩が好ましい。

これらのラジカル重合開始剤は、1種類のみを単独で使用してもよいし、2種類以上を併用しても良い。併用する場合は、(k) オニウム塩化合物と、(h) 有機ボレート塩化合物又は(l) カルボン酸系化合物とを併用することが特に好ましい。

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。

【0087】

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性

10

20

30

40

50

基、例えばアルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－メトキシフェニル－4－（2－メチルプロピル）フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－（2－メチルプロピル）フェニル－p－トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシロキシフェニル－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－ヘキシロキシフェニル－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－オクチロキシフェニル－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－オクチロキシフェニル－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

【0088】

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

【0089】

20

アジニウム塩の例としては、1－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－シクロヘキシロキシ－4－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－エトキシ－4－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－（2－エチルヘキシロキシ）－4－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－クロロ－1－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－エトキシ－4－シアノピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、3，4－ジクロロ－1－（2－エチルヘキシロキシ）ピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－ベンジルオキシ－4－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－フェネチルオキシ－4－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、1－（2－エチルヘキシロキシ）－4－フェニルピリジニウム＝p－トルエン

30

スルホナート、1－（2－エチルヘキシロキシ）－4－フェニルピリジニウム＝ペルフルオロブタンスルホナート、1－（2－エチルヘキシロキシ）－4－フェニルピリジニウム＝プロミド、1－（2－エチルヘキシロキシ）－4－フェニルピリジニウム＝テトラフルオロボラートが挙げられる。

【0090】

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

40

【0091】

カルボン酸系化合物の具体例としては、N－フェニルイミノジ酢酸、（p－アセトアミドフェニルイミノ）ジ酢酸、4－〔ビス（カルボキシメチル）アミノ〕安息香酸、3－〔ビス（カルボキシメチル）アミノ〕－2－ナフタレンカルボン酸、N，N′－1，3－フ

50

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

10

20

【0092】

本発明における重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し好ましくは0.1
 ~50質量%、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。

30

【0093】

(C) 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。

【0094】

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、更にハロゲノ基や、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

40

50

に、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、を含む参照文献に記載されている。

【0095】

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、ヘキサン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、イソシアヌー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
 キシー-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。

【0096】

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。



【0097】

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、米国特許第7153632号明細書
 、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。

【0098】

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ール酸エチレンオキ
 シド変性アクリレート類が特に好ましい。

【0099】

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

10

20

30

40

50

的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5～75質量%、更に好ましくは10～70質量%、特に好ましくは15～60質量%の範囲で使用される。

【0100】

(G) 疎水化前駆体

本発明では、機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を用いることが好ましい。本発明における疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子を意味する。微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、重合性基を有するポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及びマイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつであることが好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。

10

【0101】

疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 333003、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げる事ができる。

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

20

【0102】

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

【0103】

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

30

【0104】

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

40

【0105】

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

【0106】

50

本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中又は表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができ、特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

【0107】

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

【0108】

上記のマイクロカプセルやマイクロゲルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0109】

疎水化前駆体の含有量としては、画像記録層全固形分の $5 \sim 90$ 質量%の範囲であることが好ましい。

【0110】

(H) 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。

(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。

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

【0111】

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。

【0112】

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コサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、 p -トルエンスルホン酸ナトリウム、 p -ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、 p -スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454号公報段落番号[0026]～[0031]、特開2009-154525号公報段落番号[0020]～[0047]に記載の化合物などが挙

げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

【0113】

有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位は1～4であるのが好ましく、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。これらの具体例としては、特開2007-276454号公報段落番号[0034]～[0038]に記載の化合物が挙げられる。

【0114】

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

【0115】

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。

【0116】

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15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。

【0117】

(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、保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

【0118】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、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-ジスルホナートなどが挙げられる。

【0119】

上記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第4級アンモニウム塩類が挙げられる。またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。なかでも、第4級アンモニウム塩類、及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム=p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報段落番号[0021]～[0037]、特開2009-90645号公

報段落番号〔0030〕～〔0057〕に記載の化合物などが挙げられる。

【0120】

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成分として5～80モル%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報段落番号〔0089〕～〔0105〕に記載のポリマーが挙げられる。

【0121】

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：ml/g）の値で、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均モル質量（Mw）に換算すると、10000～150000が好ましく、17000～140000がより好ましく、20000～130000が特に好ましい。

【0122】

<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30℃の恒温槽で30分間静置し、ウベローデ還元粘度管（粘度計定数=0.010cSt/s）に入れて30℃にて流れ落ちる時間を測定する。なお測定は同一サンプルで2回測定し、その平均値を算出する。同様にブランク（N-メチルピロリドンのみ）の場合も測定し、下記式から還元比粘度（ml/g）を算出した。

【0123】

【数1】

$$\text{還元比粘度 (ml/g)} = \frac{\frac{\text{サンプル溶液の流出時間 (秒)} - \text{ブランクの流出時間 (秒)}}{\text{ブランクの流出時間 (秒)}}}{\frac{1.0 (\text{g})}{20 (\text{ml})}}$$

【0124】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

(1) 2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比10/90 Mw4.5万）

(2) 2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比20/80 Mw6.0万）

(3) 2-（エチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比30/70 Mw4.5万）

(4) 2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体（モル比20/80 Mw6.0万）

(5) 2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比40/60 Mw7.0万）

(6) 2-（ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比25/75 Mw6.5万）

(7) 2-（ブチルジメチルアンモニオ）エチルアクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比20/80 Mw6.5万）

(8) 2-（ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=13-エチル-5, 8, 11-トリオキサー-1-ヘプタデカンスルホナート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比20/80 Mw7.5万）

(9) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体(モル比15/80/5 Mw6.5万)

【0125】

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

【0126】

(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、無機質層状化合物、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号明細書段落番号[0060]に記載の化合物及び添加量が好ましい。

【0127】

(I) 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。

【0128】

(下塗り層)

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層(中間層と呼ばれることもある)を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からの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。

【0129】

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

【0130】

高分子ポリマーである場合は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、-CONHSO₂-, -SO₂NHSO₂-, -COCH₂COCH₃が好ましい。親水基としては、スルホ基が好ましい。架橋性基としてはメタクリル基、アリル基などが好ましい。この高分子ポリマーは、高分子ポリマーの極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

【0131】

具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号

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

より好ましいものとして、特開 2005-125749 号及び特開 2006-188038 号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

【0132】

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

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

【0133】

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

【0134】

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、0.1～100 mg/m²であるのが好ましく、1～30 mg/m²であるのがより好ましい。

【0135】

（支持体）

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

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

支持体は、中心線平均粗さが 0.10～1.2 μm であるのが好ましい。

【0136】

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。

【0137】

〔製版方法〕

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

10

20

30

40

50

キと湿し水が用いられる。

以下、更に詳細に説明する。

【0138】

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

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²であるのが好ましい。レーザーにおいては、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

10

【0139】

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

【0140】

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

20

【0141】

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

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

【実施例】

【0142】

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(Mw)であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

30

【0143】

[実施例1～94及び比較例1～4]

【0144】

〔I〕平版印刷版原版の作製

【0145】

(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。この時の砂目立面のエッチング量は約3g/m²であった。

40

【0146】

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

50

流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0147】

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

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

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

【0148】

（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 20 mg/m^2 になるよう塗布して、下塗り層を有する支持体を作製した。

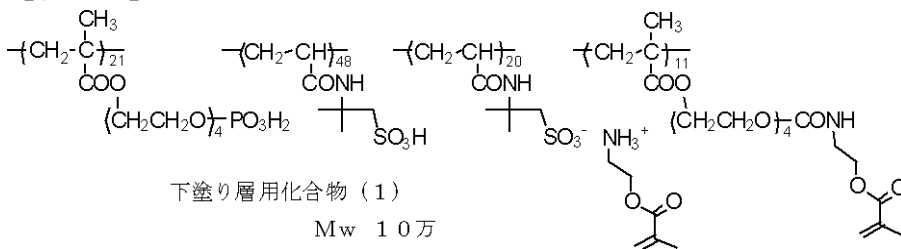
【0149】

<下塗り層用塗布液（1）>

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

【0150】

【化13】



【0151】

（3）画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、 100°C 60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像記録層を形成した。

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

【0152】

<感光液（1）>

・バインダーポリマー（2）〔下記構造〕	0.240 g
・赤外線吸収染料（1）〔下記構造〕	0.030 g
・重合開始剤（1）〔下記構造〕	0.162 g
・ラジカル重合性化合物 トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート （NKエステルA-9300、新中村化学（株）製）	0.192 g
・低分子親水性化合物	

トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート	0.062 g
・低分子親水性化合物（１）〔下記構造〕	0.050 g
・感脂化剤 ホスホニウム化合物（１）〔下記構造〕	0.055 g
・感脂化剤	
ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018 g
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー	
〔下記構造、還元比粘度 4.4 ml/g〕	0.035 g
・フッ素系界面活性剤（１）〔下記構造〕	0.008 g
・２－ブタノン	1.091 g
・１－メトキシ－２－プロパノール	8.609 g

10

【0153】

<マイクロゲル液（１）>

・マイクロゲル（１）	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

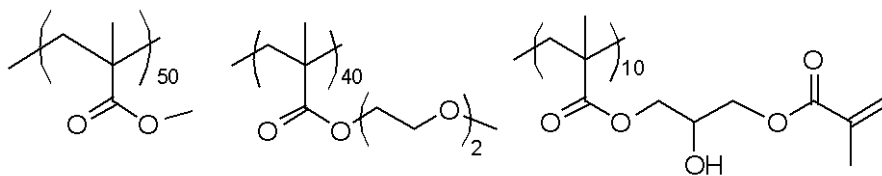
【0154】

上記の、バインダーポリマー（２）、赤外線吸収染料（１）、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。

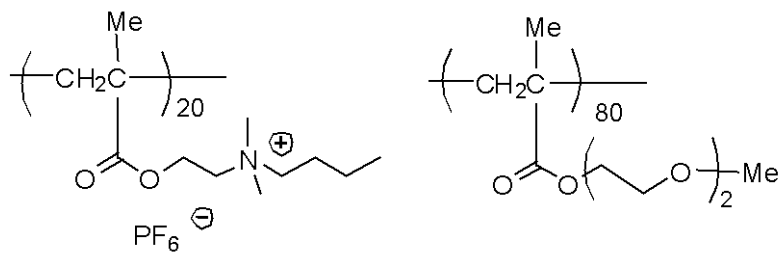
【0155】

【化１４】

20



バインダーポリマー（２）

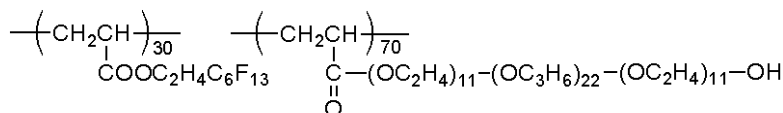
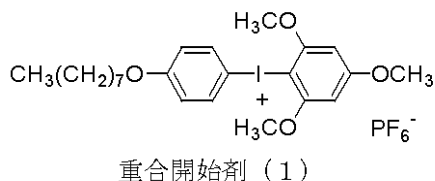
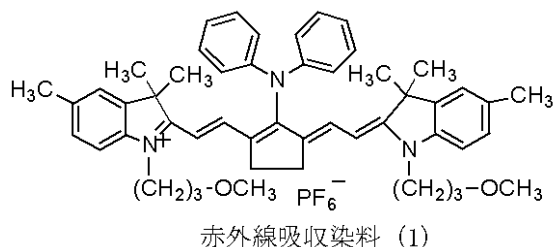
(M_w 70,000)

30

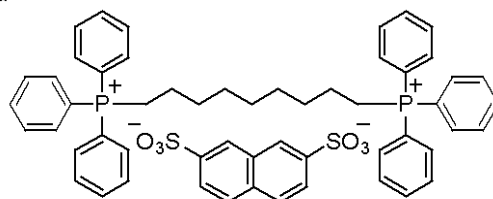
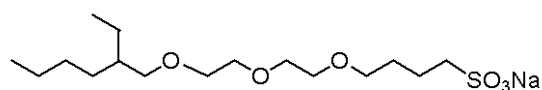
アンモニウム基含有ポリマー

【0156】

【化 1 5】



(Mw13, 000)



【0 1 5 7】

ーミクロゲル (1) の合成ー

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（株）製、タケネート D-110N）10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15 g、及びアルキルベンゼンスルホン酸塩（竹本油脂（株）製、パイオニン A-41C）0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製 PVA-205）の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12,000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、50℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲル液の固形分濃度を、15 質量% になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記ミクロゲル (1) とした。ミクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は 0.2 μm であった。

【0 1 5 8】

(4) 保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層用塗布液 (1) をバー塗布した後、120℃、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g/m² の保護層を形成して実施例 1～92 及び 94、並びに、比較例 1～4 の平版印刷版原版を得た。

また、上記保護層用塗布液 (1) の代わりに下記組成の保護層用塗布液 (2) を用いた以外は実施例 4 の平版印刷版原版と同様に保護層を設けて実施例 93 の平版印刷版原版を得た。

【0 1 5 9】

<保護層用塗布液 (1)>

- | | |
|---|---------|
| ・無機層状化合物分散液 (1) | 1.5 g |
| ・表 2～3 の親水性ポリマー (固形分) | 0.070 g |
| ・日本エマルジョン (株) 製界面活性剤 ポリオキシエチレンラウリルエーテル (エマレックス 710) 1 質量% 水溶液 | 0.86 g |
| ・イオン交換水 | 6.54 g |

10

20

30

40

50

【0160】

(無機層状化合物分散液(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。

【0161】

<保護層用塗布液(2)>

・親水性ポリマー4	(固形分として)	0.070g	
・日本エマルジョン(株)製界面活性剤	ポリオキシエチレンラウリルエーテル		
(エマレックス710)	1質量%水溶液	0.86g	10
・イオン交換水		8.00g	

【0162】

〔II〕平版印刷版原版の評価

得られた平版印刷版原版を用いて、機上現像性、着肉性(初期着肉性、特色インキでの着肉性)及び耐刷性について下記の要領で評価した。特色インキでの着肉性については、平版印刷版原版を経時させた場合についても評価した。

【0163】

(1)機上現像性

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム(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。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)／水道水=2／98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(DIC(株)製)とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。結果を表2～3に示す。

【0164】

(2)着肉性

i)初期着肉性

上記の印刷スタートにおいて、画像記録層の露光部領域の印刷用紙上インキ濃度が標準濃度に達するまでに要した印刷用紙の枚数を初期着肉性として計測した。結果を表2～3に示す。

【0165】

ii)特色インキ着肉性(塗布直後、経時後)

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)／水道水=2／98(容量比)の湿し水とEpple Pantone Blue 072C(Epple社製インキ)とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を行った。1万枚目印刷用紙をサンプリングし、20%FM網点部のインキ濃度をグレタグ濃度計で調べた。その測定値を基にインキ着肉性の評価を次の指標で表2～3に示す。

【0166】

A. インキ濃度1.8～1.9:全くインキ濃度低下なく、インキ着肉性良好。

B. インキ濃度1.5～1.7:ややインキ濃度低下しているが許容レベル。

C. インキ濃度 1.0～1.4 : はっきりとインキ濃度低下しており NG レベル。

D. インキ濃度 0.9 以下 : インキ濃度低下著しく劣悪。

【0167】

経時後の着肉性は、作製した平版印刷版原版を 60℃で 4 日間保管したのち、上記の評価を行なった結果である。

【0168】

(3) 耐刷性

上述した塗布直後の機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における FM スクリーン 50% 網点の網点面積率をグレッグ濃度計で計測した値が印刷 100 枚目の計測値よりも 5% 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表 2～3 に示す。

【0169】

【表 2】

表 2 実施例 1 ～ 41

実施例	親水性ポリマー 化合物例	着肉性			機上現像性 (枚)	耐刷性 (万枚)
		初期着肉性 (枚)	特色インキ着肉			
			塗布直後	経時後		
実施例1	1	20	B	B	10	5
実施例2	2	15	A	A	13	5
実施例3	3	15	A	A	10	5
実施例4	4	15	A	A	10	5
実施例5	5	15	A	A	15	5
実施例6	6	20	B	B	10	5
実施例7	7	15	A	A	13	5
実施例8	8	15	A	A	10	5
実施例9	9	15	A	A	10	5
実施例10	10	15	A	A	15	5
実施例11	11	20	B	B	10	5
実施例12	12	15	A	A	13	5
実施例13	13	15	A	A	10	5
実施例14	14	15	A	A	10	5
実施例15	15	15	A	A	15	5
実施例16	16	15	A	A	15	5
実施例17	17	20	B	B	10	5
実施例18	18	15	A	A	15	5
実施例19	19	15	A	A	15	5
実施例20	20	15	A	A	15	5
実施例21	21	15	A	A	15	5
実施例22	22	15	A	A	15	5
実施例23	23	15	A	A	15	5
実施例24	24	15	A	A	15	5
実施例25	25	15	A	A	10	5
実施例26	26	15	A	A	10	5
実施例27	27	15	A	A	15	5
実施例28	28	15	A	A	15	5
実施例29	29	15	A	A	15	5
実施例30	30	15	A	A	15	5
実施例31	31	15	A	A	15	5
実施例32	32	15	A	A	15	5
実施例33	33	15	A	A	15	5
実施例34	34	15	A	A	10	5
実施例35	35	15	A	A	15	5
実施例36	36	15	A	A	10	5
実施例37	37	15	A	A	10	5
実施例38	38	15	A	A	15	5
実施例39	39	15	A	A	10	5
実施例40	40	15	A	A	13	5
実施例41	41	15	A	A	13	5

【0170】

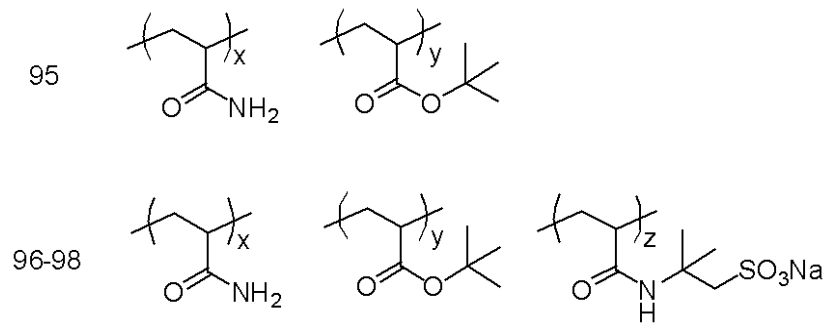
【表 3】

表 3 実施例 42～94 及び比較例 1～4

実施例	親水性ポリマー 化合物例	着肉性			機上現像 性 (枚)	耐刷性 (万枚)
		初期着肉性 (枚)	特色インキ着肉			
			塗布直後	経時後		
実施例42	42	15	A	A	15	5
実施例43	43	15	A	A	15	5
実施例44	44	15	A	A	10	5
実施例45	45	15	A	A	15	5
実施例46	46	15	A	A	10	5
実施例47	47	15	A	A	10	5
実施例48	48	15	A	A	15	5
実施例49	49	15	A	A	10	5
実施例50	50	15	A	A	13	5
実施例51	51	15	A	A	13	5
実施例52	52	15	A	A	15	5
実施例53	53	17	B	B	10	5
実施例54	54	17	B	B	10	5
実施例55	55	15	A	A	10	5
実施例56	56	15	A	A	10	5
実施例57	57	15	A	A	13	5
実施例58	58	17	B	B	10	5
実施例59	59	17	B	B	10	5
実施例60	60	15	A	A	10	5
実施例61	61	15	A	A	10	5
実施例62	62	15	A	A	13	5
実施例63	63	15	A	A	15	5
実施例64	64	15	A	A	13	5
実施例65	65	15	A	A	13	5
実施例66	66	15	A	A	10	5
実施例67	67	15	A	A	10	5
実施例68	68	15	A	A	15	5
実施例69	69	15	A	A	13	5
実施例70	70	15	A	A	13	5
実施例71	71	15	A	A	10	5
実施例72	72	15	A	A	10	5
実施例73	73	15	A	A	10	5
実施例74	74	15	A	A	10	5
実施例75	75	15	A	A	10	5
実施例76	76	15	A	B	10	5
実施例77	77	15	A	B	10	5
実施例78	78	15	A	A	10	5
実施例79	79	15	A	A	10	5
実施例80	80	15	A	A	10	5
実施例81	81	15	A	B	10	5
実施例82	82	15	A	B	10	5
実施例83	83	15	A	A	10	5
実施例84	84	15	A	A	10	5
実施例85	85	15	A	A	10	5
実施例86	86	15	A	B	10	5
実施例87	87	15	A	B	10	5
実施例88	88	15	A	A	10	5
実施例89	89	15	A	A	10	5
実施例90	90	15	A	A	10	5
実施例91	91	15	A	B	10	5
実施例92	92	15	A	B	10	5
実施例93	4	17	B	B	17	3
実施例94	94	15	A	A	10	5
比較例1	比較用95	15	A	A	20	5
比較例2	比較用96	15	A	A	20	5
比較例3	比較用97	15	B	C	10	5
比較例4	比較用98	15	D	D	10	5

【化 1 6】

比較例に用いた親水性ポリマー（比較用 9 5 ～ 9 8）



10

【 0 1 7 2 】

【表 4】

表 4 比較用親水性ポリマー

親水性ポリマー 化合物番号	組成比(mol%)			Mw
	x	y	z	
比較用95	75	25	0	20000
比較用96	74.8	25	0.2	20000
比較用97	69.9	25	5.1	20000
比較用98	55	25	20	20000

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/038 5 0 1

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2009-208458 (JP, A)
特開2009-056717 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 N 1 / 1 4
G 0 3 F 7 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 8
G 0 3 F 7 / 1 1