

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672193号

(P3672193)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00

F I

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

請求項の数 2 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2002-10311 (P2002-10311)
 (22) 出願日 平成14年1月18日(2002.1.18)
 (65) 公開番号 特開2003-211860 (P2003-211860A)
 (43) 公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)
 審査請求日 平成16年3月16日(2004.3.16)

(73) 特許権者 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

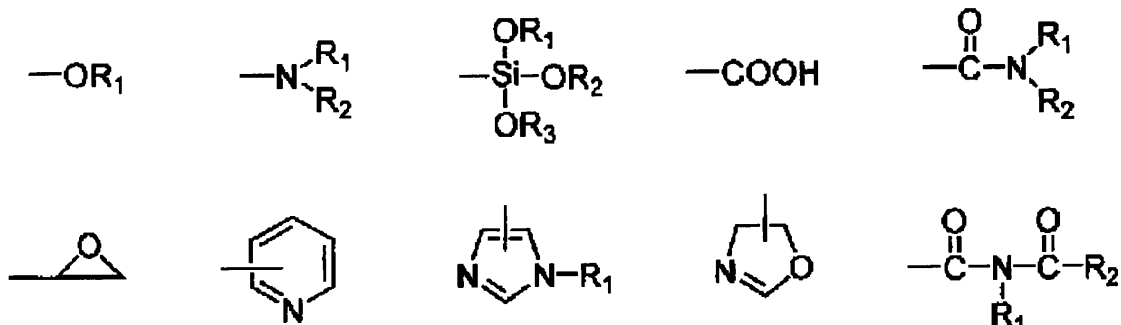
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に熱により疎水性となる親水性層を有する平版印刷版原板であって、親水性層に、(1) 金属錯体化合物及び有機親水性樹脂を共存させた条件で加水分解し、重縮合して得られた架橋構造を有する有機無機複合体、並びに(2) 該有機無機複合体と相互作用しうる下記一般式で表される官能基群のうちの少なくとも一種の官能基を有する樹脂のコアと下記一般式で表される官能基群のうちのいずれの官能基をも実質的にもたない樹脂のシェルを含有することからなるコア-シェル構造微粒子を含有することを特徴とする平版印刷版原板。

【化 1】



10

20

(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、又はアルケニル基を表す)

【請求項 2】

有機無機複合体が、親水性グラフト鎖を有することを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体上に画像形成可能な親水性層を有し、デジタル信号に基づいた走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものは現像処理することなくそのまま印刷機に装着して印刷が可能な平版印刷版原板に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

一般に、平版印刷版は、印刷過程で湿し水をはじきインクを受容する疎水性（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成る。このような平版印刷版は、従来、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた PS 版を、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部の感光性樹脂層を現像液で溶解除去することにより作製していた。

【0003】

近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及し、その結果、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に応じて走査し、リスフィルムを介することなく、平版印刷版原板に対して直接画像形成するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が開発されてきた。

20

【0004】

その中で、一層の工程合理化と廃液処理課題の解決を目指して、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷が行える現像不要の平版印刷版原板も研究されている。例えば、日本印刷学会誌、36 巻 148～163 頁（1999）には現像不要 CTP 刷版として種々の方法が記載されている。

【0005】

有望な方法の一つに、疎水性ポリマー微粒子を、架橋した親水性樹脂などのマトリックス中に分散した親水性層（画像形成層）を有する感熱性平版印刷版原板を用いる方法がある。すなわち、親水性層に熱を加えると、疎水性ポリマー微粒子が溶融合体し、親水性層の加熱された部分が疎水性画像に変換される。この疎水性画像部と非加熱部親水性層（非画像部）で構成された表面を有する印刷版は、液体現像などの処理を必要とせず無処理で、湿し水を用いる平版印刷に使用できることが知られている。

30

【0006】

また、上記疎水性ポリマー微粒子の代わりに、疎水性物質を内包したマイクロカプセルを用いる感熱性平版印刷版原板も無処理で湿し水を用いる平版印刷に使用できることが知られている。この場合は、親水性層に熱を加えると、マイクロカプセルが破壊され、内包されていた疎水性物質がにじみ出て親水性層を疎水性画像部に変換する。

40

【0007】

例えば 1992 年 1 月の Research Disclosure N0.33303 や日本特許第 2938397 号には、加水分解したテトラアルキルオルトシリケートでポリビニルアルコールなどの親水性結合剤を架橋したマトリックス中に熱可塑性重合体微粒子を含有させた親水性層を、支持体上に設けた感熱性平版印刷版原板が記載されている。

【0008】

また、特開平 7-1849 号、同 7-1850 号、同 10-6468 号及び同 11-70756 号には、架橋した親水性バインダーポリマー中に親油性成分を内包するマイクロカプセルを分散した親水性層を有する感熱性平版印刷原板が記載されており、熱の印加後、無処理で印刷が可能であると述べられている。

50

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来技術では、親水性層に引っ掻き傷など局所的な力が加わった場合、非画像部では汚れが発生し、画像部ではインキが付着しない「白抜け」が発生する問題、すなわち、耐傷性不足の問題があった。

【0010】

本発明の目的は、この問題を解決することである。すなわち、露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能であり、汚れ難さ及び耐刷力が良好で、しかも、非画像部及び画像部の耐傷性に優れた平版印刷版原板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討した結果、特定の親水性マトリックスと特定のコアシェル構造微粒子を含有する親水性層を用いることにより、上記目的を達成できた。すなわち、本発明は以下の通りである。

【0012】

1. 支持体上に熱により疎水性となる親水性層を有する平版印刷版原板であって、親水性層に、(1) 金属錯体化合物及び有機親水性樹脂を共存させた条件で加水分解し、重縮合して得られた架橋構造を有する有機無機複合体、並びに(2) 該有機無機複合体と相互作用しうる官能基を有する樹脂のコアと該有機無機複合体と相互作用しうる官能基を実質的にもたない樹脂のシェルを含有することからなるコアシェル構造微粒子を含有すること
を特徴とする平版印刷版原板。

【0013】

2. 金属錯体化合物が、Si、Ti、Zr及びAlから選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドであることを特徴とする前記1記載の平版印刷版原板。

【0014】

3. 有機無機複合体が、親水性グラフト鎖を有することを特徴とする前記1又は前記2に記載の平版印刷版原板。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の平版印刷版原板について詳細に説明する。なお以下では、%は特に断りがない限り質量%を意味する。

【0016】

本発明の平版印刷版原板は、支持体上に熱により疎水性に変換し画像形成可能な親水性層を有する。また、親水性層の下層として断熱層を有する層構成であってもよい。更に、親水性層の上に水可溶性保護層を有する層構成であってもよい。以下、本発明の平版印刷版原板の各構成について詳細に説明する。

【0017】

[親水性層]

本発明の親水性層は、有機無機複合体及びコアシェル構造微粒子を含有し、該有機無機複合体は、金属錯体化合物及び有機親水性樹脂を共存させた条件で加水分解し、重縮合して得られた架橋構造を有する生成物であり、該コアシェル構造微粒子は、該有機無機複合体と相互作用しうる官能基を有する樹脂のコアと該有機無機複合体と相互作用しうる官能基を実質的にもたない樹脂のシェルを含有することからなるコアシェル構造を有する微粒子である。

【0018】

(有機無機複合体)

本発明の有機無機複合体を形成する金属錯体化合物としては、金属ハロゲン化物、金属酸素酸塩、金属有機酸塩、金属キレート化合物、金属アルコキシド化合物が挙げられる。なかでも金属キレート化合物及び金属アルコキシド化合物がより好ましく、金属アルコキシド化合物が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

かかる金属錯体化合物の中心金属としては、周期表の第2周期から第6周期の元素が挙げられ、なかでも第3周期から第5周期の金属及び半導体元素が好ましい。具体的には、第3周期金属のAl、Si、Mg、第4周期金属のCa、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、第5周期金属のZr、In、Snが挙げられ、なかでもSi、Ti、Zr、Alが特に好ましい。

【0020】

金属錯体化合物の配位子としては、一座配位子のものから六座配位子のものまで挙げられ、具体的にはハロゲン原子、アルコキシ基、アセチルアセトンなどのβジケトン、アセト酢酸メチルなどのケトエステル、乳酸、サリチル酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸又はその塩、酒石酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸エステル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトアルコール、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール、マロン酸ジエチルエステル、メチロールメラミンなどのエノール性活性水素化合物等が挙げられる。

【0021】

具体的な化合物としては、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリー-t-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリー-t-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリー-t-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリー-t-ブトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリー-t-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリー-t-ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリー-t-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリー-t-ブトキシヒドロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリー-t-ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリー-t-ブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリー-t-ブトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリー-t-ブトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリー-t-ブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリー-t-ブトキ

10

20

30

40

50

シシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、

【0022】

テトラエチルチタネート、テトラ-*i*s-o-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラステアシルチタネート、ジ-*i*s-o-プロポキシビス(アセチルアセトン)チタネート、ジ-*n*-ブトキシビス(トリエタノールアミン)チタネート、ジヒドロキシビス(ラクティックアシッド)チタネート、

【0023】

テトラエチルジルコネート、テトラ-*i*s-o-プロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトラ-2-エチルヘキシルジルコネート、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、テトラアセチルアセトナトジルコネート

10

【0024】

トリエチルアルミネート、トリ-*i*s-o-プロピルアルミネート、トリ-*n*-ブチルアルミネート、トリ-2-エチルヘキシルアルミネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、等が挙げられる。

【0025】

本発明の有機無機複合体を形成するための有機親水性樹脂としては、金属錯体化合物で架橋又は水素結合などの相互作用可能な有機親水性重合体又は共重合体であればよい。

20

【0026】

具体例としては、ビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリルアセトアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、1-ビニル-2-ピロリジノン、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル及びメタクリル酸ヒドロキシエチルから選ばれたモノマー単位の重合体及び共重合体、無水マレイン酸/ビニルメチルエーテル共重合体などが挙げられる。

【0027】

上記の外に好適な有機親水性樹脂として、前記の金属錯体化合物残基を架橋基として有する有機親水性樹脂を挙げることができる。親水性が高く強固な有機無機複合体を形成し、耐刷性を向上できるものとして好ましい。なかでも好適なのは、ケイ素アルコキシド残基を有する親水性樹脂である。

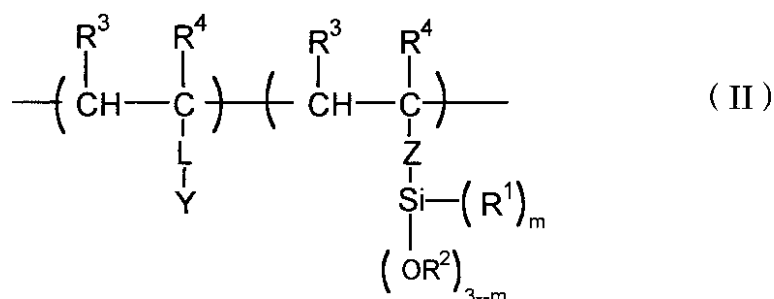
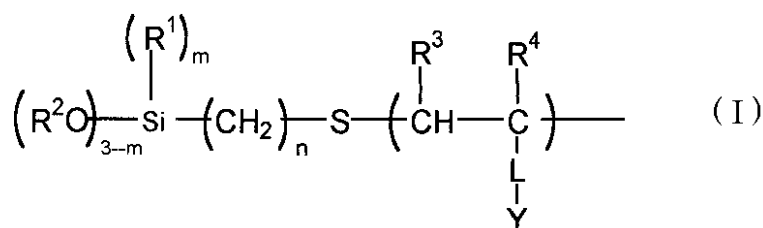
30

【0028】

具体的には、下記一般式(I)及び(II)で示される構造単位を有する親水性樹脂を挙げることができる。一般式(I)及び(II)の有機親水性樹脂は、金属錯体化合物と加水分解し、重縮合した場合、親水性グラフト鎖を有する有機無機複合体を生成し、汚れにくく強固な親水性層の形成に特に好ましい。

【0029】

【化1】



【0030】

上記一般式 (I) 及び (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、 m は 0、1 又は 2 を表し、 n は 1～8 の整数を表す。 L は単結合又は有機連結基を表し、 Y は $-NHCO R^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COR^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SO_3M$ 又は 2-ピロリジノン-1-イル基を表す。 R^5 は炭素数 1～8 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表す。また、 $-CON(R^5)_2$ のように複数の R^5 を有する場合は、 R^5 同志が結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。 Z は有機連結基を表す。

【0031】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が炭化水素基を表す場合の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、炭素数 8 以下の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。これらのなかでも、効果及び入手容易性の観点から、水素原子、メチル基及びエチル基がより好ましい。

【0032】

これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-

10

20

30

40

50

アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイト基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、

10

【0033】

ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 ($-PO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、モルホルノ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

20

30

【0034】

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

40

50

アシル基 (G_1CO-) における G_1 としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。

【0035】

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

10

【0036】

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

20

【0037】

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

30

40

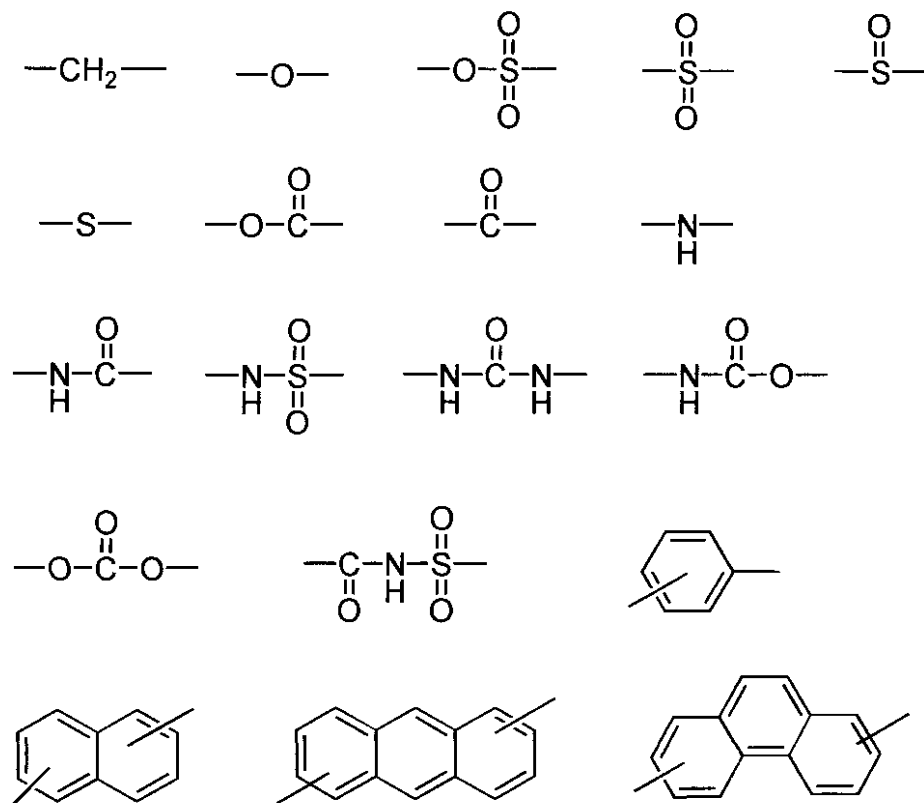
【0038】

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

【0039】

50

【化 2】



10

20

【0040】

Yを構成するR⁵の炭素数1～8のアルキル基として、R⁵として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が好適に挙げられる。

【0041】

R⁵は更に置換基を有していてもよく、ここで導入可能な置換基としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴がアルキル基の場合に導入可能な置換基として挙げたものを同様に挙げることができる。

【0042】

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

【0043】

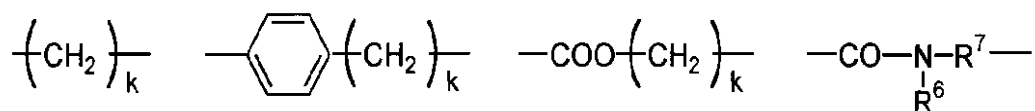
Yとして具体的には、—NHCOCH₃、—CONH₂、—SO₃⁻NMe₄⁺、—COOH、モルホリノ基、2-ピロリジノン-1-イル基等が好ましい。

【0044】

Zの有機連結基は、1～20個の炭素原子、0～5個の窒素原子、0～10個の酸素原子及び1～40個の水素原子からなる成り立つものである。具体的な連結基として、下記の連結基を挙げる事ができる。

【0045】

【化 3】



50

【0046】

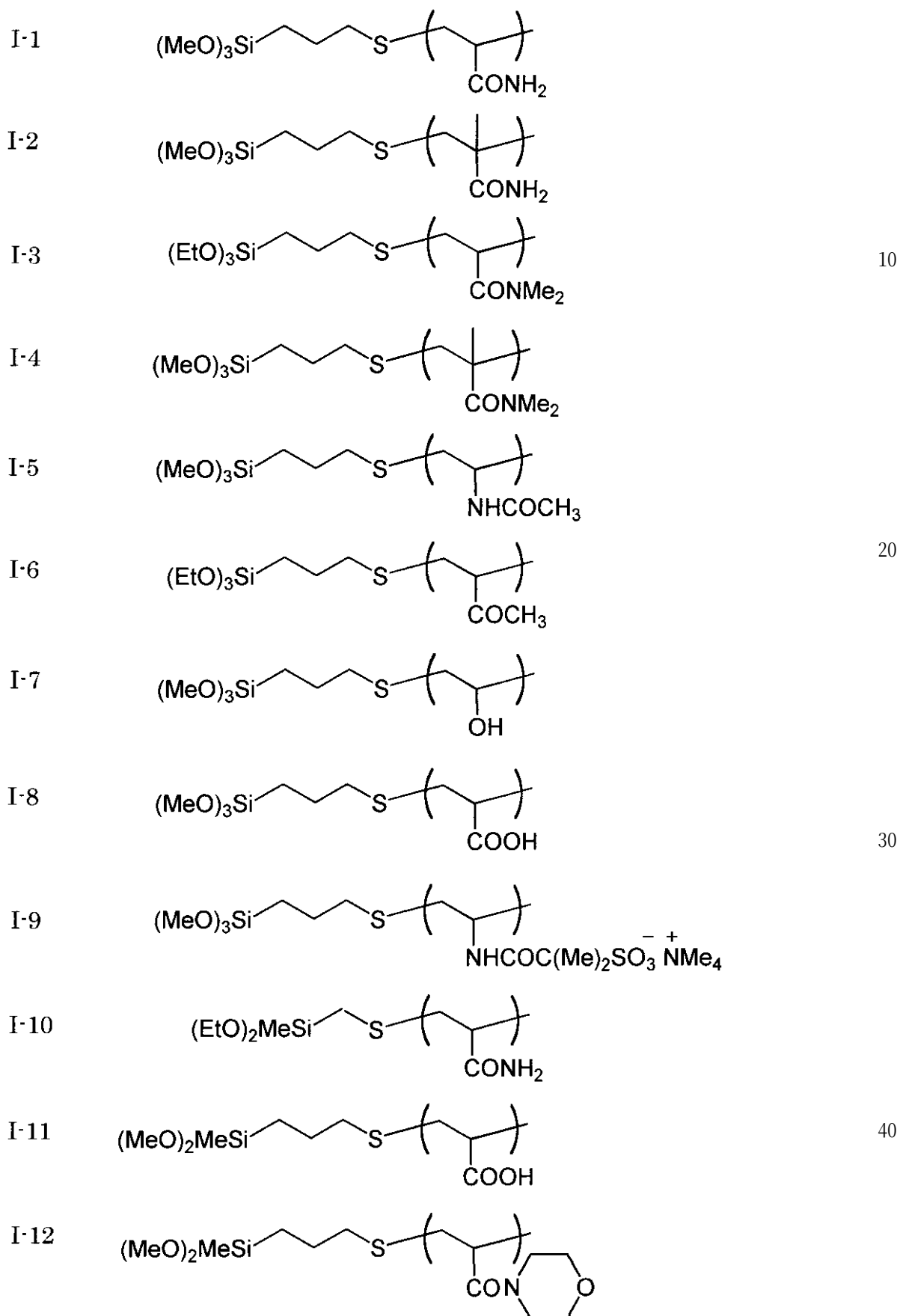
ここで、 R^6 は水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、一般式(I)の R^1 と同義である。 R^7 は炭素数5以下のアルキレン基又は複数の連鎖炭素原子団が互いに酸素原子又は窒素原子で結合した2価の有機残基を表し、 k は0～4の整数を表す。 R^7 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、エチレンオキシエチレン基、N-エチレン-N-メチルアミノエチレン基等が挙げられる。

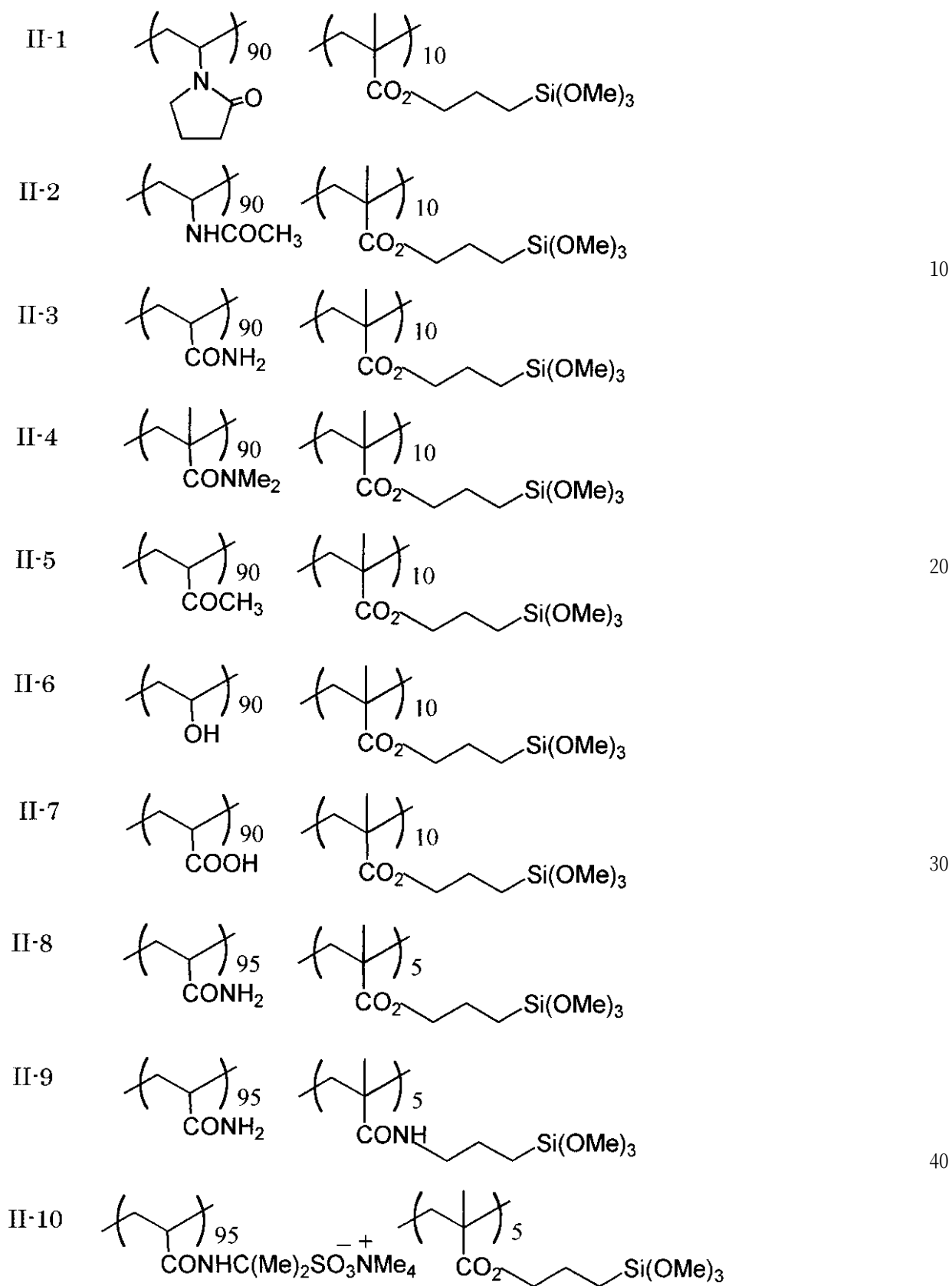
【0047】

以下に一般式(I)及び(II)の構造単位を有する有機親水性樹脂の具体例を示すが、これに限定されない。

【0048】

【化4】





【 0 0 5 0 】

本発明の一般式（I）の親水性樹脂は、下記一般式（i）で表されるラジカル重合可能なモノマーと、下記一般式（ii）で表されるラジカル重合において連鎖移動能を有するシランカップリング剤を用いてラジカル重合することにより合成することができる。シランカップリング剤が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシラ

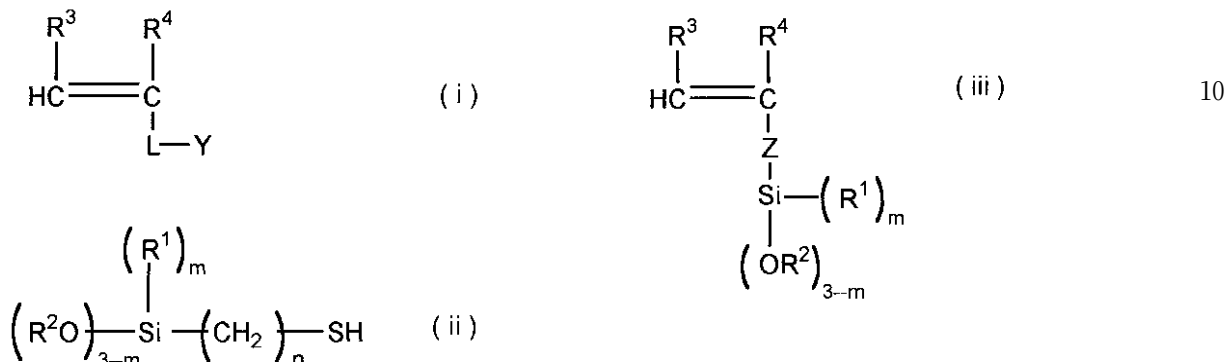
ンカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

【0051】

本発明の一般式 (II) の親水性樹脂は、下記一般式 (i) で表されるラジカル重合可能なモノマーと、下記一般式 (iii) で表されるシランカップリング基を有するラジカル重合可能なモノマーとを共重合することにより合成することができる。

【0052】

【化6】



【0053】

上記一般式 (i) ~ (iii) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、L、Y、Z、m 及び n は、前記一般式 (I) 及び (II) におけるものと同義である。

20

【0054】

本発明の有機無機複合体の製造においては、金属錯体化合物と有機親水性樹脂とが共存した条件下で加水分解し、重縮合することが特徴である。これによって、有機成分と無機成分とを均一に分散させることができ、高い親水性と高い膜強度、更には高い耐刷性が得られる。

【0055】

また、高親水性の有機無機複合体とするため、金属錯体化合物と有機親水性樹脂は、有機親水性樹脂が 10% 以上、50% 未満となる比率で用いられる。有機親水性樹脂の比率が 50% を越えると親水性及び膜強度が低下し、汚れ難さと耐刷性が低下する。更に、本発明においては、有機親水性樹脂を 2 種以上混合使用してもよい。

30

【0056】

有機無機複合体の製造においては加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。

【0057】

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

40

【0058】

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

【0059】

50

本発明の有機無機複合体の製造においては、金属錯体化合物及び有機親水性樹脂をエタノールなどの溶媒に溶解後、上記触媒を加え、室温で1～72時間攪拌して加水分解・重縮合を進行させて、有機無機複合体ゾル液を得る。このゾル液をポリマー微粒子などのその他の親水性層用素材と共に用いて塗布液を調液し、塗布して親水性層を設ける。

【0060】

以上述べたように、本発明の有機無機複合体を用いる親水性層はゾルーゲル法を利用している。ゾルーゲル法の更に詳細は、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述されている。

【0061】

(コアシェル構造微粒子)

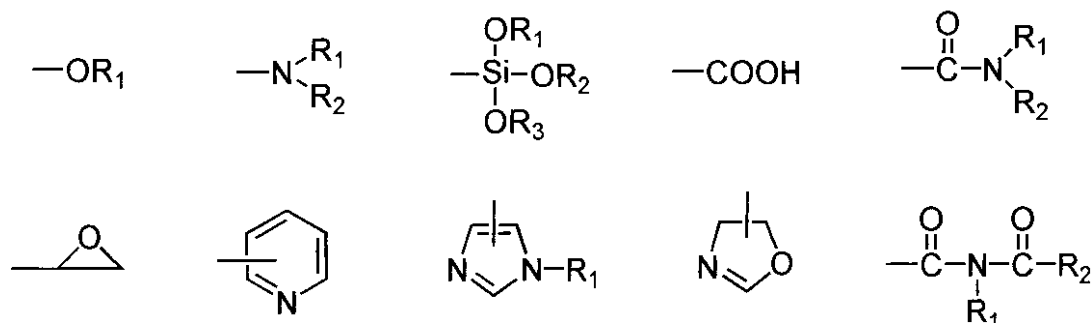
本発明の親水性層に含有されるコアシェル構造微粒子とは、コア部分が該有機無機複合体と相互作用する官能基を有する樹脂を含有することからなり、シェル部分が該有機無機複合体と相互作用する官能基をもたない樹脂を含有することからなる微粒子のことである。

【0062】

かかる相互作用する官能基とは、親水性層を形成する金属アルコキシドの加水分解、重縮合物又は有機親水性樹脂中の官能基と、化学結合、水素結合、静電的結合の何れかを形成することが可能な官能基である。このような官能基の具体例としては、以下の官能基が挙げられる。

【0063】

【化7】



【0064】

(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、又はアルケニル基を表す)

【0065】

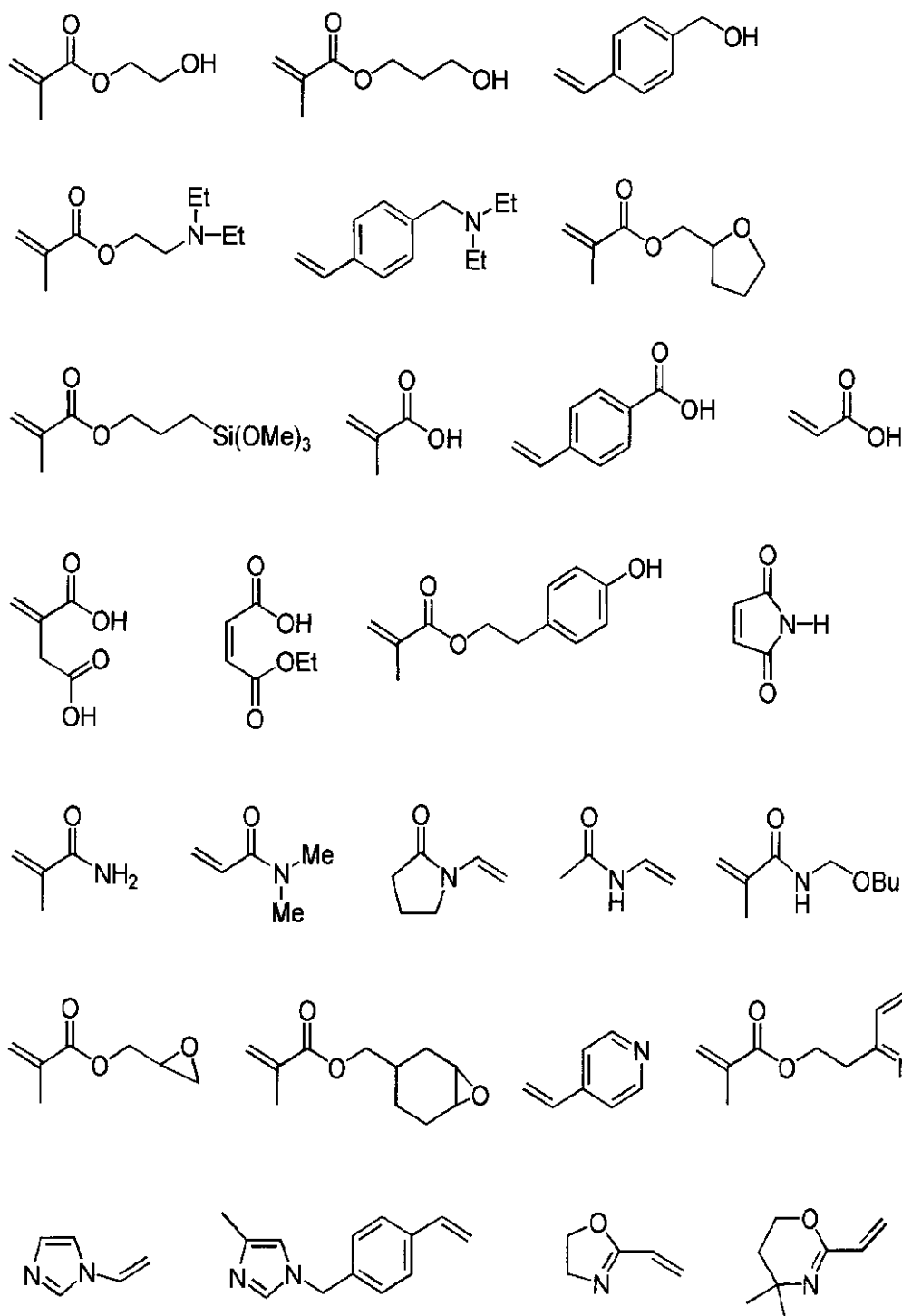
本発明の平版印刷版原板に用いられるコアシェル構造微粒子は、公知の方法によって合成することができる。例えば、該官能基を有するモノマーを乳化重合、又は必要に応じて該官能基をもたないモノマーや多官能モノマーを加えて乳化共重合した後、該官能基をもたないモノマーを更に乳化共重合する多段階乳化重合方法等により合成することができる。

【0066】

本発明のコアシェル構造微粒子の合成に用いられる相互作用官能基を有するモノマーの具体例としては、以下のようなモノマーが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0067】

【化8】



10

20

30

【0068】

本発明のコアーシェル構造微粒子の合成に用いられる相互作用官能基をもたないモノマーの具体例としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、クロトン酸エステル類、フマル酸エステル類、メサコン酸エステル類、 α 、 β -不飽和ラクトン類、不飽和炭化水素類、ビニルエステル類、 α 、 β -不飽和ケトン類、スチレン類、アクリロニトリル等の公知のモノマーが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】

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、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルア

40

50

リレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、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、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0070】

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、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、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、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、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、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等が挙げられる。

10

【0071】

クロトン酸エステル類の具体例としては、メチルクロトネート、エチルクロトネート、(n-又はi-)プロピルクロトネート、(n-, i-, sec-又はt-)ブチルクロトネート、ペンチルクロトネート、ヘキシルクロトネート、ヘプチルクロトネート、オクチルクロトネート、ノニルクロトネート、デシルクロトネート、アミルクロトネート、2-エチルヘキシルクロトネート、ドデシルクロトネート、クロロエチルクロトネート、シクロヘキシルクロトネート、アリルクロトネート、ベンジルクロトネート、クロロベンジルクロトネート、フェニルクロトネート、クロロフェニルクロトネート等が挙げられる。

20

【0072】

マレイン酸エステル類の具体例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ(n-又はi-)プロピル、マレイン酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジベンジル、マレイン酸メチルエチル、マレイン酸メチルプロピル、マレイン酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0073】

イタコン酸エステル類の具体例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ(n-又はi-)プロピル、イタコン酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、イタコン酸ジフェニル、イタコン酸ジアリル、イタコン酸ジベンジル、イタコン酸エチルプロピル等が挙げられる。

30

【0074】

フマル酸エステル類の具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ(n-又はi-)プロピル、フマル酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジアリル、フマル酸ジベンジル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルプロピル、フマル酸エチルプロピル等が挙げられる。

【0075】

メサコン酸エステル類の具体例としては、メサコン酸ジメチル、メサコン酸ジエチル、メサコン酸ジ(n-又はi-)プロピル、メサコン酸ジ(n-, i-, sec-又はt-)ブチル、メサコン酸ジフェニル、メサコン酸ジアリル、メサコン酸ジベンジル、メサコン酸メチルエチル、メサコン酸メチルプロピル、メサコン酸エチルプロピル等が挙げられる。

40

【0076】

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、アセトキシメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

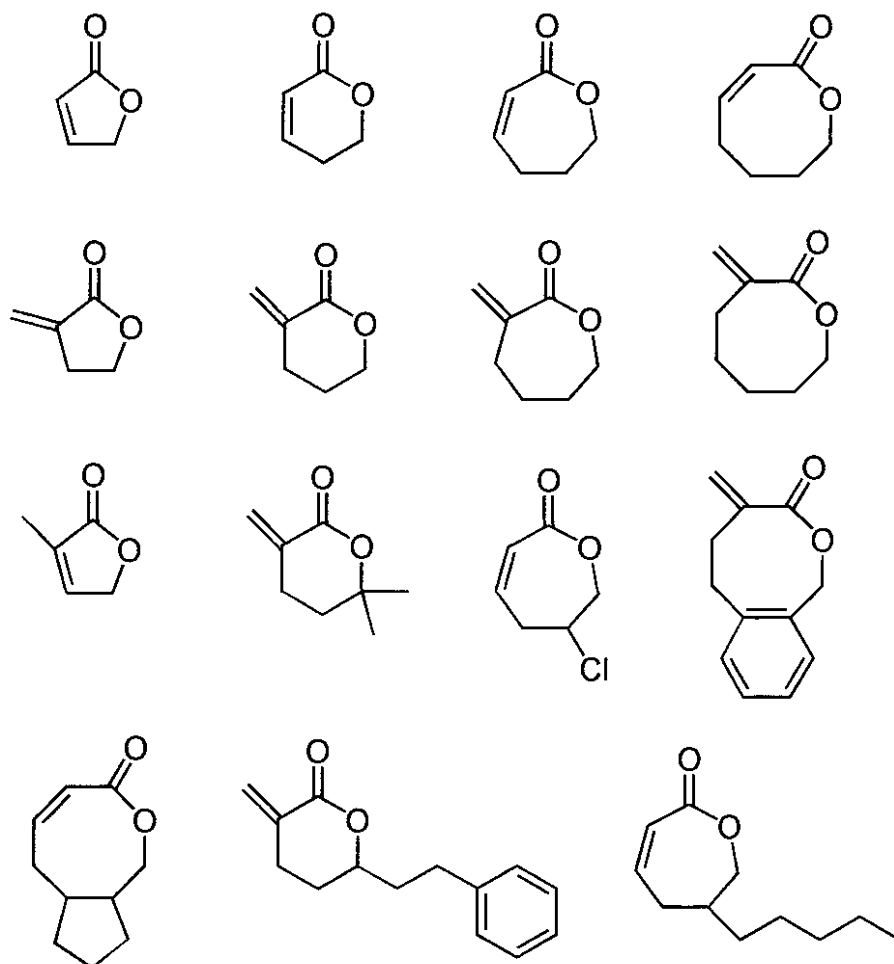
【0077】

α 、 β -不飽和ラクトン類の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0078】

50

【化 9】



10

20

【0079】

不飽和炭化水素類の具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

30

【0080】

ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等が挙げられる。

【0081】

α 、 β -不飽和ケトン類の具体例としては、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等が挙げられる。

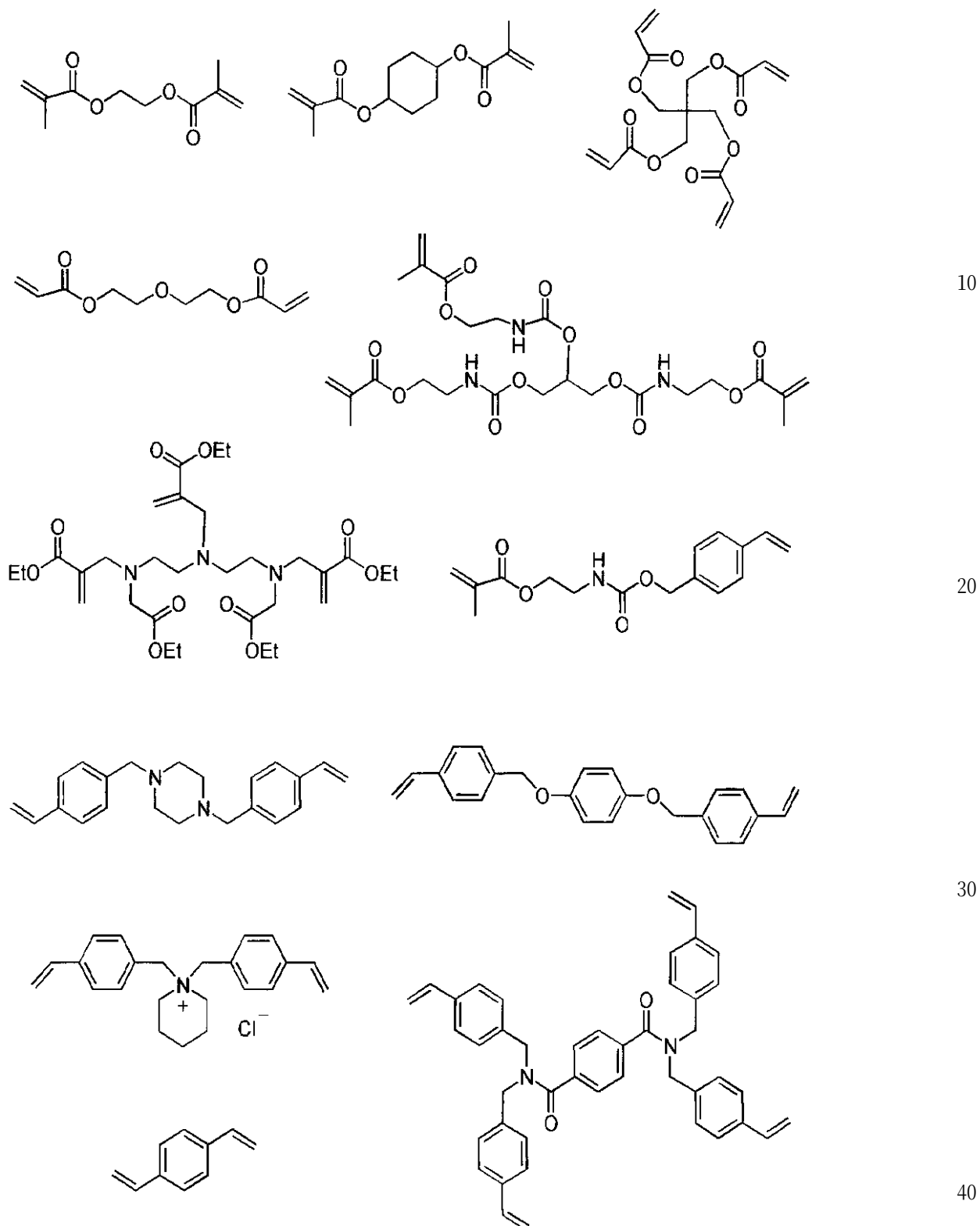
【0082】

本発明に用いられる多官能モノマーは、重合性不飽和基を複数個有するモノマーである。更に、有機無機複合体と相互作用できる前記の官能基を有することもできる。多官能モノマーの具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0083】

【化 10】



【 0 0 8 4 】

本発明に用いられるコアシェル構造微粒子のコア部分を合成するためには、上述のような相互作用性基を有するモノマー単独で重合しても良いし、２種類以上を共重合しても良く、また、本発明の効果が妨げられない限り、上述のような相互作用性基を持たないモノマーと共重合しても良い。また、本発明の効果が妨げられない限り、上述のような多官能モノマーと共重合して架橋しても良い。

【 0 0 8 5 】

本発明に用いられるコア-シェル構造微粒子のコア部分を合成するための相互作用性基を

有するモノマーの樹脂への導入率は、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。5モル%以上導入されることで、親水性層を構成する金属アルコキシドの加水分解、重縮合物又は有機親水性樹脂との十分な相互作用が得られ、良好な画像部耐刷性が発揮される。

【0086】

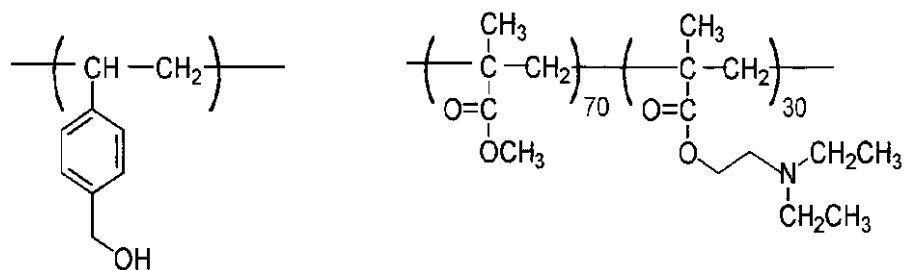
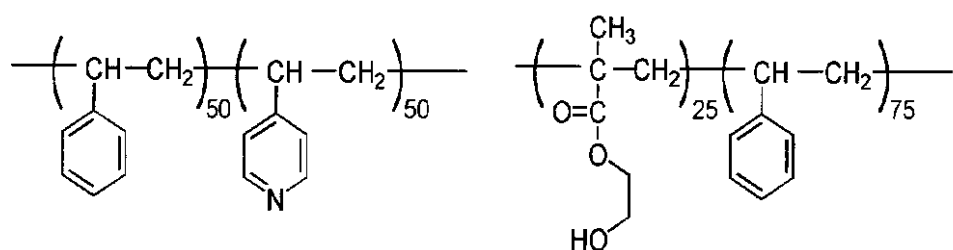
上記コア樹脂が多官能モノマーを用いて合成される場合、該多官能モノマーの含有量は、本発明の効果を損なわない限り何れの比率でも使用することができるが、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。この範囲内で画像形成性と感度が良好になる。

【0087】

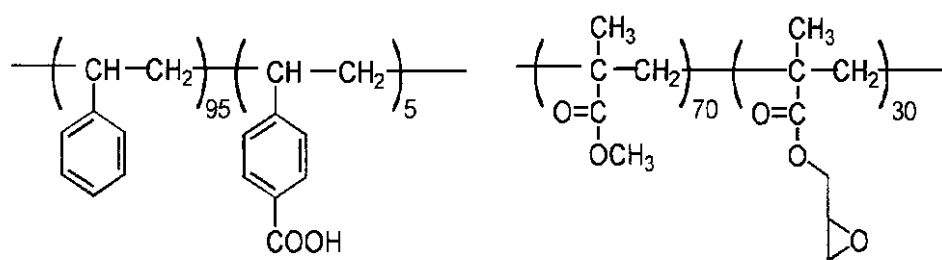
以下に、本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のコア部分を形成する樹脂の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、構造式中、括弧外の数字はモル%を示す。

【0088】

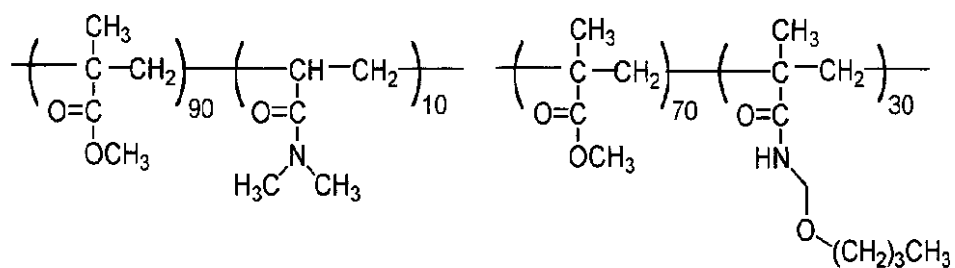
【化11】



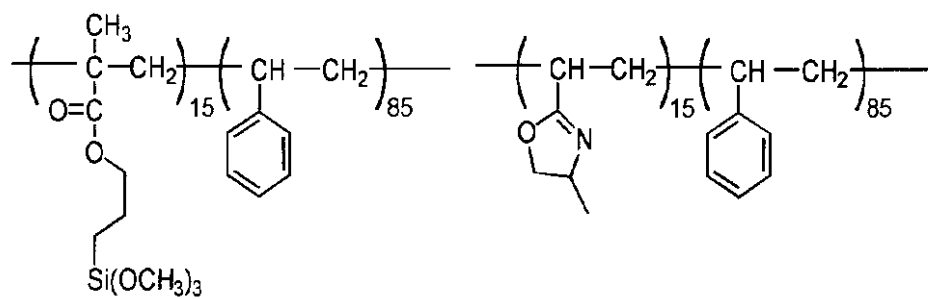
10



20



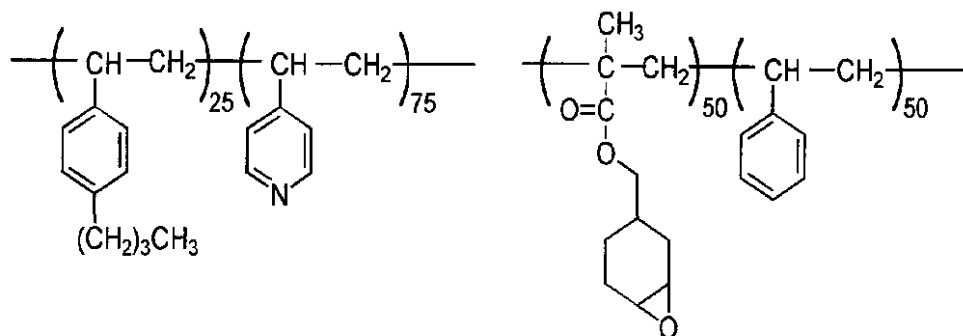
30



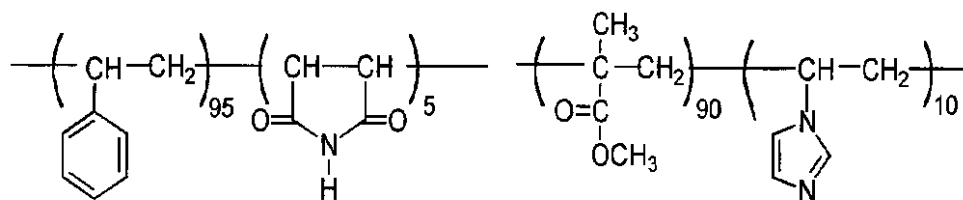
40

【 0 0 8 9 】

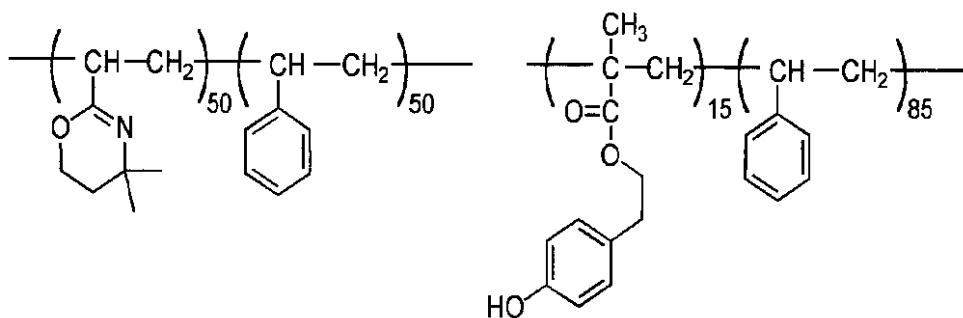
【 化 1 2 】



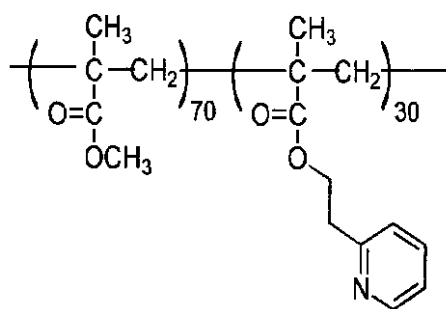
10



20

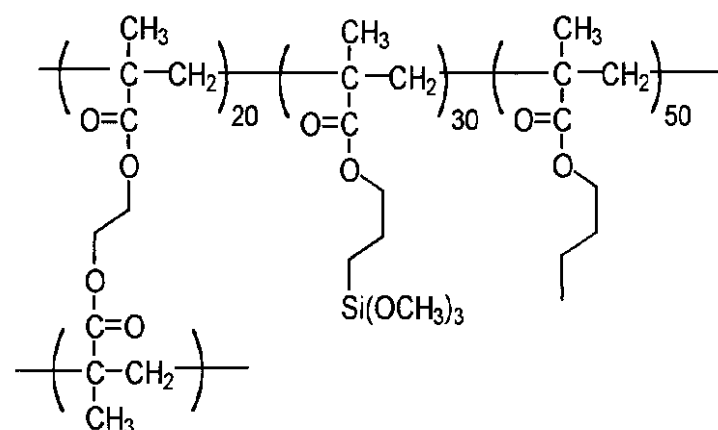
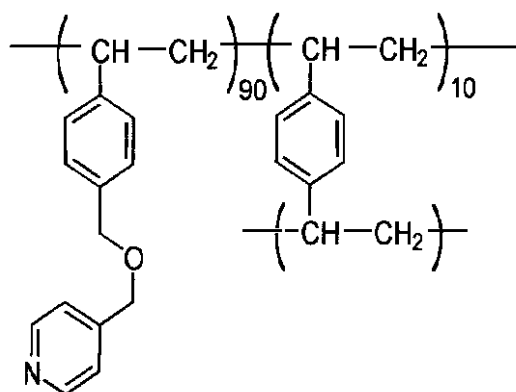


30



【 0 0 9 0 】

【 化 1 3 】



本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のコア部分を形成する樹脂の軟化温度は、ストレーンゲージ法による測定値において60℃以上200℃以下が好ましく、80℃以上180℃以下がより好ましい。60℃以上200℃以下であれば印刷版原板の保存安定性と感度が良好である。ストレーンゲージ法とは、粉体化したコア微粒子を銅板とガラスプレートで挟み、ガラスプレート側から圧力をかけた状態で銅板を加熱して、銅板の温度に対して圧力の変化を測定する方法である。この測定方法において、圧力の変化が開始した温度を軟化温度とする。

【0092】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のコア部分の平均粒子径は、10 nm以上200 nm以下が好ましく、20 nm以上150 nm以下がより好ましい。10 nm以上200 nm以下であれば良好な耐刷性と汚れ難さが達成できる。

【0093】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のコア部分を形成する樹脂の分子量は特に制限は無いが、GPCで測定した重量平均分子量は、好ましくは2000以上であり、更に好ましくは5000～100万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、更に好ましくは1000～100万の範囲である。多分散度（＝重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、1.1～10の範囲が更に好ましい。

10

【0094】

これらの相互作用性基を有する樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでも良いが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0095】

本発明に用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分を合成するためには、上述のような相互作用性基をもたないモノマーを単独で重合しても良いし、2種類以上を共重合しても良く、また、本発明の効果が妨げられない限り、前述のような相互作用性基を有するモノマーと共重合しても良い。また、本発明の効果が妨げられない限り、前述のような多官能モノマーと共重合して架橋しても良い。

【0096】

本発明に用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分を合成するための相互作用性基をもたないモノマーの樹脂への導入率は、95モル%以上が好ましく、97モル%以上がより好ましい。親水性層を構成する金属アルコキシドの加水分解・重縮合物又は有機親水性樹脂との相互作用は実質的に存在しなくなるこの範囲で、良好な非画像部の耐傷性が得られる。

20

【0097】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分を形成する樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルーメタクリル酸n-ブチル共重合体、メタクリル酸メチルーメタクリル酸ベンジル共重合体、スチレン-4-ブチルスチレン共重合体等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0098】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分を形成する樹脂の軟化温度は、ストレインゲージ法による測定値において60℃以上200℃以下が好ましく、80℃以上180℃以下がより好ましい。60℃以上200℃以下であれば印刷版原板の保存安定性と感度が良好である。

【0099】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分の平均被覆厚さは、2 nm以上100 nm以下が好ましく、5 nm以上50 nm以下がより好ましい。2 nm以上であればコア部分に存在する相互作用性基と親水性層との相互作用を十分に遮断することができるため汚れ難さが良好であり、100 nm以下であれば、加熱又はレーザー光照射による光熱変換で発生した熱により軟化したコア部分の樹脂が、親水性層と十分に相互作用するために良好な感度と耐刷性が得られる。

40

【0100】

本発明で用いられるコアシェル構造微粒子のシェル部分を形成する樹脂の分子量は特に制限は無いが、GPCで測定した重量平均分子量は、好ましくは2000以上であり、更に好ましくは5000～100万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、更に好ましくは1000～100万の範囲である。多分散度（＝重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、1.1～10の範囲が更に好ましい。

【0101】

これらのシェル部分を形成する樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフト

50

ポリマー等何れでも良いが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0102】

また、本発明で用いられるコア-シェル構造微粒子のコア部形成樹脂とシェル部形成樹脂の質量比は、上述のコア部平均粒子径及びシェル部被覆厚さを満たす限り何れの質量比でも良い。

【0103】

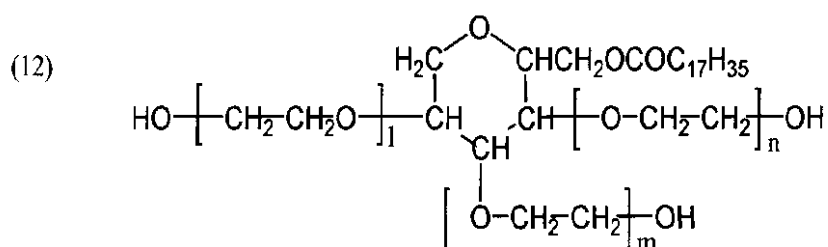
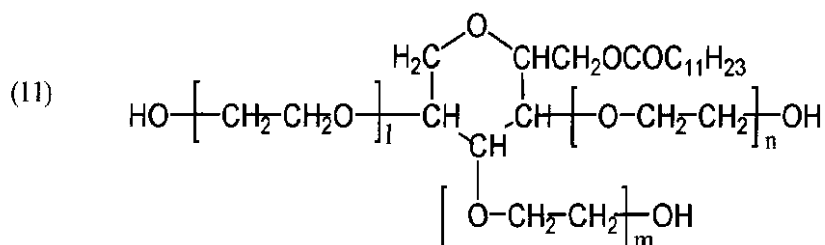
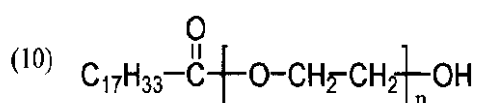
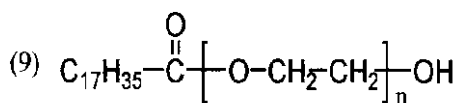
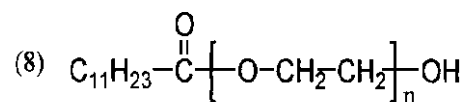
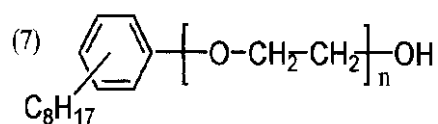
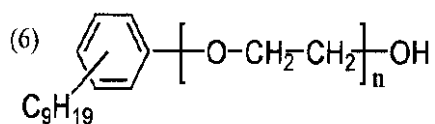
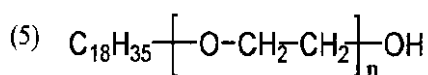
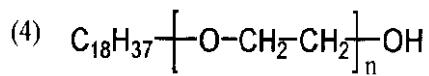
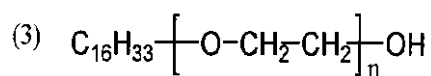
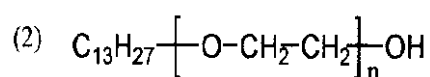
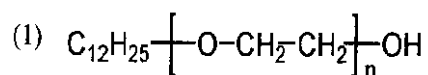
本発明で用いられるコア-シェル構造微粒子を合成する際には、乳化剤を使用することが好ましい。かかる乳化剤としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム等のカルボン酸塩、オクチル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等の硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホン酸塩、ラウリルリン酸ナトリウム等のリン酸塩、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン酢酸塩等のアミン塩、ラウリルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド等のピリジニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレイト等の4級アンモニウム塩、グリセロールモノラウレート、グリセロールモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート等のソルビタン誘導体、ジメチルラウリルベタイン等のベタイン型両性乳化剤及び以下に示される構造式を有する乳化剤が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0104】

【化14】

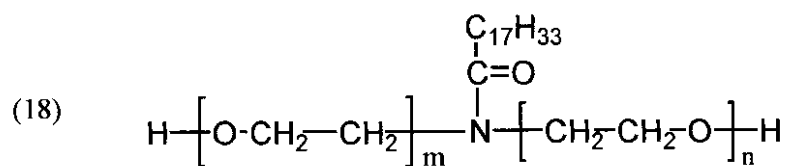
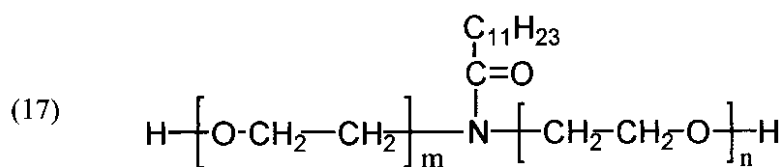
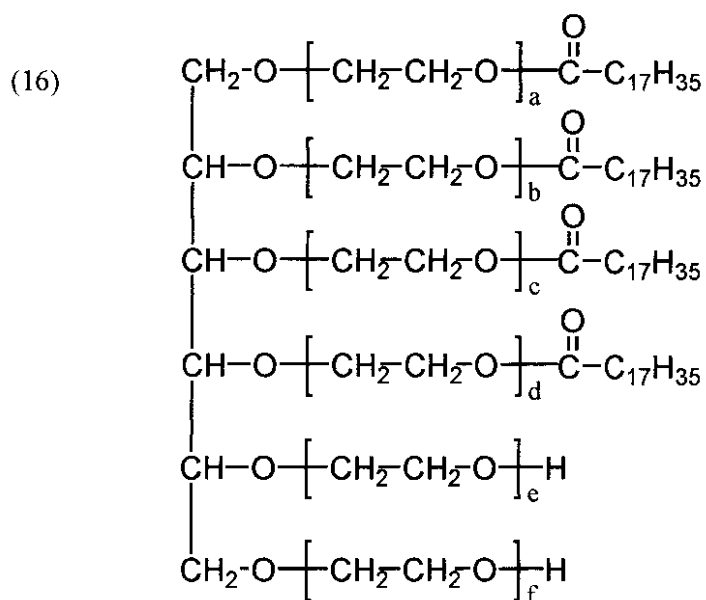
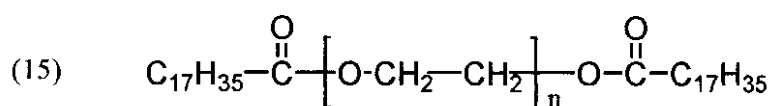
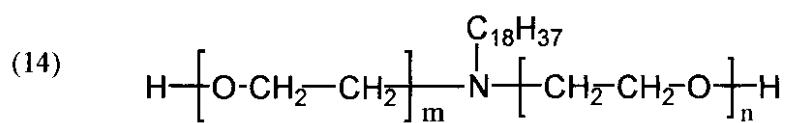
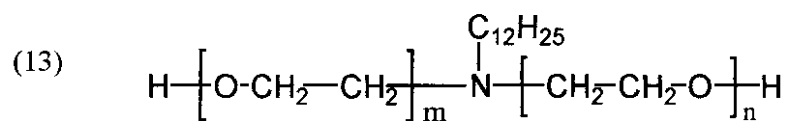
10

20



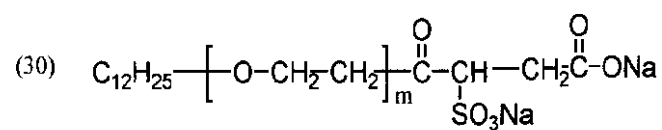
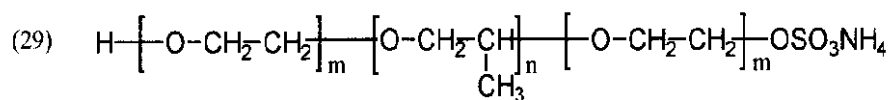
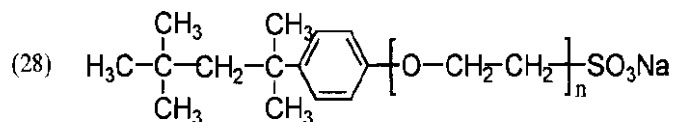
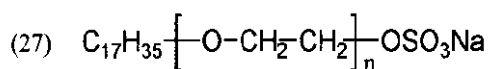
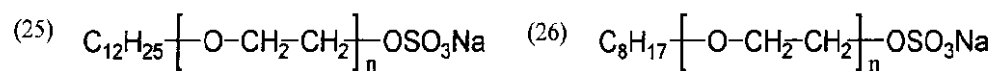
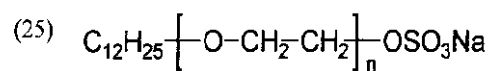
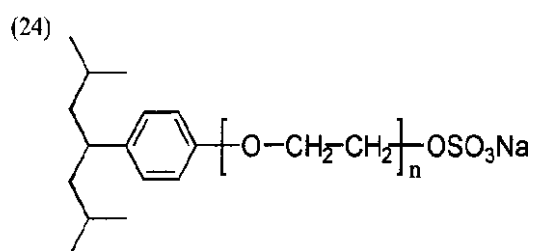
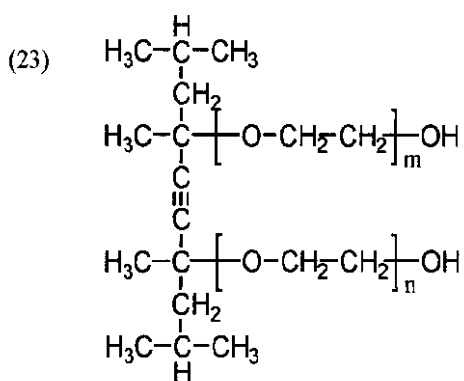
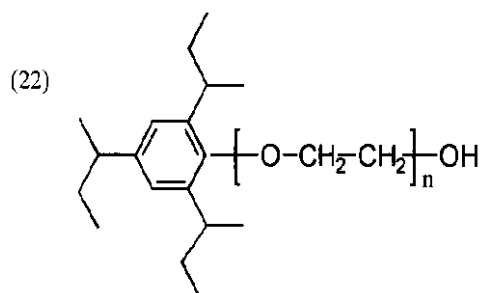
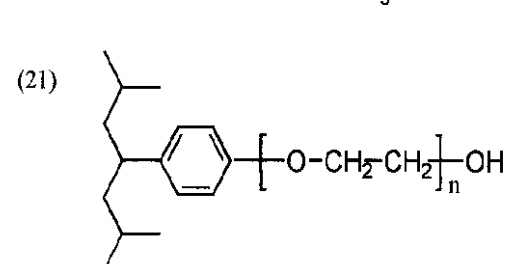
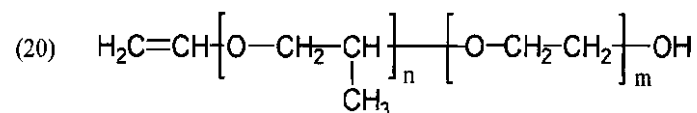
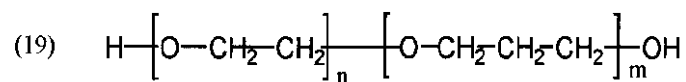
【 0 1 0 5 】

【 化 1 5 】



【 0 1 0 6 】

【 化 1 6 】



【 0 1 0 7 】

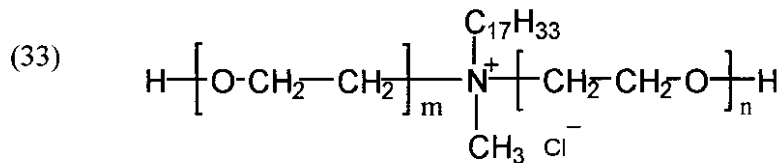
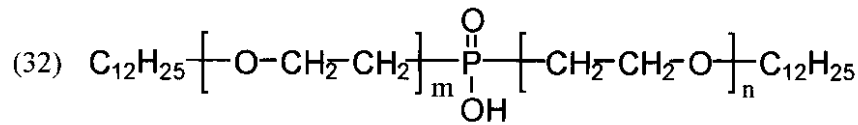
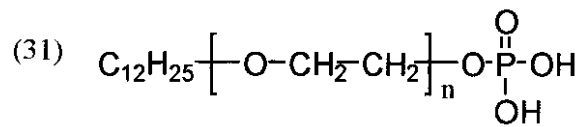
【 化 1 7 】

10

20

30

40



10

【0108】

これらの乳化剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用しても良い。

【0109】

本発明で用いられるコア-シェル構造微粒子を合成する際に使用される開始剤としては、
過氧化物開始剤、アゾ系開始剤等公知の開始剤が使用できる。

20

【0110】

コア-シェル構造微粒子の添加量は、親水性層固形分の20～98%が好ましく、30～95%の範囲が更に好ましい。

【0111】

(光熱変換物質)

本発明の平版印刷版原板を走査露光によって画像記録する場合には、光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質を平版印刷版原板のどこかに含有させておくことが好ましい。該光熱変換物質を含有させる部分としては、親水性層、支持体と親水性層の間の断熱層、水可溶性保護層、支持体表面層、支持体が挙げられる。複数の部分に含有さ
せてもよい。

30

【0112】

本発明に用い得る光熱変換物質としては特に制限はなく、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0113】

染料としては、市販の染料及び文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)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、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、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号、特開平10-268512号、米国特許4973572号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ
ン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスク

40

50

ワリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0114】

また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換アリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。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、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

10

【0115】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

20

【0116】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

30

【0117】

顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることが更に好ましく、0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の光熱変換物質含有層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると光熱変換物質含有層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

40

【0118】

これらの染料又は顔料は、光熱変換物質含有層全固形分の0.01~50%、好ましくは0.1~10%、染料の場合特に好ましくは0.5~10%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01%未満であると感度向上効果が十分に得られず、また50%を越えると光熱変換物質含有層の膜強度が弱くなる。

50

【0119】

(その他の親水性層添加剤)

本発明の平版印刷版原板の親水性層には、種々の特性を得るため、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。以下これらについて説明する。

【0120】

本発明の親水性層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムもしくはこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくとも皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。

【0121】

無機微粒子の平均粒径は5 nm～10 μmのものが好ましく、より好ましくは10 nm～1 μmである。粒径がこの範囲内で、ポリマー微粒子や光熱変換物質の金属微粒子とも有機無機複合体中に安定に分散し、親水性層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。かかる無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

【0122】

無機微粒子の親水性層への含有量は、親水性層の全固形分の1.0～70%が好ましく、より好ましくは5.0～50%である。

【0123】

親水性層に用いられる界面活性剤としては、ノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-121044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤の添加量は、親水性層固形分の0.05～1.5%が好ましく、より好ましくは0.1～5%である。

【0124】

ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、更にポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマーの末端のヒドロキシル基に炭素数5～24の脂肪族基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、同じくアルキル置換アリアル基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などが挙げられる。

【0125】

アニオン系活性剤の具体例としては、アルキルスルホン酸類、アリアルスルホン酸類、脂肪族カルボン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸又はナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合型のもの、炭素数9～26の脂肪族スルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸類、ラウリルポリオキシエチレン硫酸、セチルポリオキシエチレンスルホン酸、オレイルポリオキシエチレンホスホン酸などのポリオキシエチレン含有硫酸やポリオキシエチレン含有リン酸などが挙げられる。

【0126】

カチオン界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベン

10

20

30

40

50

ジルジメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0127】

フッ素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアルコールやパーフルオロアルキルスルホンアミドへのエチレンオキシド付加物などが挙げられる。

【0128】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルカルボキシベタイン類、アルキルアミノカルボン酸類、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベ
10
タインやN-テトラデシル-N，N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0129】

また本発明の親水性層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収をもつ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マ
20
ラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。添加量は、親水性層の全固形分に対し、0.01～10%の割合である。

【0130】

〔断熱層〕

本発明の平版印刷版原板には、親水性層の下層として断熱層を設けることができる。断熱層は、熱伝導率が低く支持体への熱拡散を抑制する機能を有する層であり、特に支持体が熱伝導率の高い金属である場合に、高感度化のために有用である。以下に、断熱層について説明する。
30

【0131】

このような断熱層は、主成分として有機又は無機の樹脂を含有する。有機又は無機の樹脂は、親水性又は疎水性のものから広く選択することができる。

【0132】

例えば、疎水性を有する樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体などが挙げら
40
れる。

【0133】

本発明では、疎水性を有する樹脂は、水性エマルジョンから構成されたものも用いることができる。水性エマルジョンとは、微小なポリマー粒子と、必要に応じて該粒子を分散安定化する保護剤とからなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマー懸濁水溶液のことである。用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニル系ポリマーラテックス（ポリアクリレート系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系など）、共役ジエン系ポリマーラテックス（メタクリル酸メチル-ブタジエン系、スチレン-ブタジエン系、アクリロニ
50
トリル-ブタジエン系、クロロプレン系など）及びポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0134】

次に、親水性樹脂としては、具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイド、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート系ポリマー、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂、などが挙げられる。

【0135】

また、上記親水性樹脂を架橋し、硬化させて用いることが好ましい。かかる架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス（β-ヒドロキシエチルスルホン酸）などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合物などのポリカルボン酸類、ほう酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変成ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの架橋触媒を併用できる。

10

20

【0136】

更に、無機高分子としては、ゾルゲル変換によって形成される無機マトリックスが好ましい。本発明に好ましく適用できるゾルゲル変換が可能な系は、多価元素に結合した結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有してこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するのに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。

【0137】

また、樹脂組織の親水性度が変化する性質に加えて、水酸基の一部が固体微粒子に結合することによって固体微粒子の表面を修飾し、親水性度を变化させる働きをも併せもっている。ゾルゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。

30

【0138】

これら断熱層に用いる樹脂のうち、親水性層との接着性の観点から、特に親水性樹脂が好ましい。

【0139】

断熱層中には、上記のほかに、感度の向上、断熱層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、親水性層との接着性向上などの理由で、光熱変換物質、無機微粒子、界面活性剤など種々の目的の物質を添加することができる。かかる物質としては、前述した親水性層に添加することができるとして記載したものと同一ものを挙げることができ、その添加量も親水性層に関して記載したのと同じ範囲で利用できる。

40

【0140】

〔水可溶性保護層〕

本発明の平版印刷原版の表面は親水性であるため、原板が製品形態で輸送されたり、保管されたりする際、あるいは使用前の取り扱いの際、環境の雰囲気の影響によって疎水性化したり、温湿度の影響を受けたり、あるいは機械的な傷又は汚れなどの影響を受けやすい。そのため本発明の平版印刷版原板には、これを防止するために、水溶性高分子を主成分

50

とする水可溶性の表面保護層を設けることが好ましい。ただし、表面保護層は本発明に必須ではない。

【0141】

この水可溶性保護層は、印刷の初期の段階で湿し水に溶解して洗い去られるので、特に除去の手間をかける必要はなく、印刷の支障にはならない。以下、水可溶性保護層に含有される成分について説明する。

【0142】

水可溶性保護層に含有される水溶性高分子は、水可溶性層のバインダーとして機能する。水溶性高分子としては、例えば水酸基、カルボキシル基、塩基性窒素含有基等の基を十分に有する高分子が挙げられる。

10

【0143】

具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、ポリアクリルアミド、アクリルアミドの共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、焙焼デキストリン、酸素分解デキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレンマレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸、

20

【0144】

塗布液中の上記水溶性樹脂の含有量は、3～25%が適当であり、好ましい範囲は10～25%である。

30

【0145】

水可溶性の保護層は他の成分として、種々の界面活性剤を含有してもよい。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が挙げられる。これらの具体例としては、前記した親水性層に用いられる界面活性剤と同じものが挙げられる。界面活性剤の添加量は、水可溶性層全固形分当たり、好ましくは0.01～1%であり、更に好ましくは0.05～0.5%である。

【0146】

上記成分のほか、必要により湿潤剤としてグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の低級多価アルコールも使用することができる。これら湿潤剤の使用量は表面保護層中に0.1～5.0%となる量が適当であり、好ましい範囲は0.5～3.0%となる量である。以上の他に本発明の平版印刷版原板の表面保護層の塗布液には、防腐剤などを添加することができる。例えば安息香酸及びその誘導体、フェノール、ホルマリン、デヒドロ酢酸ナトリウム等を0.005～2.0%の範囲で添加できる。また、塗布液には消泡剤を添加することもできる。好ましい消泡剤には有機シリコン化合物が含まれ、その添加量は0.0001～0.1%の範囲が好ましい。

40

【0147】

更に、水可溶性の保護層には、光熱変換物質を添加することができる。この場合、親水性層の光照射による熱融着の感度が更に高まるので、好ましい結果が得られる。光熱変換物質としては、親水性層用に記載した光熱変換物質を、同様の添加量範囲で使用する事ができる。

50

【0148】

〔塗布〕

上記した親水性層、断熱層、保護層は、それぞれ各構成成分を混合し、調製された塗布液を支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、塗布層を形成する。

【0149】

塗布する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0150】

塗布、乾燥後に得られる親水性層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的な平版印刷版原板についていえば、 $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0151】

断熱層塗布量（固形分）も、構成によって異なるが、一般的な平版印刷版原板についていえば、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。保護層塗布量（固形分）も、構成によって異なるが、一般的な平版印刷版原板についていえば、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。塗布は通常、断熱層、親水性層、保護層の順序で行われる。

【0152】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原板に使用される支持体は寸度的に安定な板状物であり、必要な強度、耐久性、可撓性などの特性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0153】

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、そのなかでも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が特に好ましい。

【0154】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ $0.1 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 程度、好ましくは $0.15 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.2 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ である。

【0155】

基材として使用するアルミニウム板には必要に応じて粗面化処理、陽極酸化処理などの公知の表面処理を行ってもよい。

【0156】

また、他の好ましい態様であるポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムを用いる場合にも、親水性層の形成性、支持体と親水性層との密着性の観点から、親水性層が形成

10

20

30

40

50

される面が公知の方法により粗面化されたものを用いることが好ましい。

【0157】

[印刷版の作製]

このようにして得られた平版印刷版原板は、公知の方法により露光される。本発明の平版印刷版原板の画像形成機構では、コアシェル構造微粒子が加熱又は輻射線照射領域において互いに融着して疎水性領域を形成し、該領域がインク受容性の画像部領域となり、また、非加熱領域又は輻射線未照射領域においては、親水性層がそのままの表面状態で残存することになり、高い親水性を保持する非画像部領域となるため、簡易な水現像処理操作による製版、あるいは、特段の湿式現像処理を経なくても、直接印刷機に装着して印刷することが可能となる。

10

【0158】

本発明の平版印刷版原板の画像形成は、熱により行われる。また、前記光熱変換物質を併用するタイプであれば、赤外線領域のレーザー光等の走査露光による加熱により、画像形成が可能である。

【0159】

画像形成に用いる方法としては、熱定着、光定着、圧力定着、溶剤定着等の方法がある。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられる。

【0160】

生産性向上の観点から、コンピュータ・トゥ・プレートによるダイレクト製版を行うためには、レーザを用いて溶融することが好ましい。レーザとしては、炭酸ガスレーザ、窒素レーザ、Arレーザ、He/Neレーザ、He/Cdレーザ、Krレーザ等の気体レーザ、液体（色素）レーザ、ルビーレーザ、Nd/YAGレーザ等の固体レーザ、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザ等の半導体レーザ、KrFレーザ、XeClレーザ、XeFレーザ、Ar₂等のエキシマレーザ等を使用することができる。なかでも、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

20

【0161】

以上の方法で、画像露光された親水性層では、加熱により形成された疎水性領域と親水性層の表面性状が保持された親水性領域が形成され、そのまま印刷機に装着し、インキと湿し水を供給することで通常の手順で印刷することができる。また、露光装置を備えた印刷機に平版印刷版原板を装着し、印刷機上で画像様露光することによる画像形成を行うこともできる。

30

【0162】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【0163】

有機親水性樹脂の合成例

500ml三口フラスコにアクリルアミド50g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン3.4g、及びジメチルアセトアミド220gを入れ、65℃窒素気流下、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル2リットル中に投入し、析出した固体をろ取し、水洗して有機親水性樹脂を得た。乾燥後の重量は52.4gであった。GPC（ポリスチレン標準）により重量平均分子量3000のポリマーであり、¹³C-NMR（DMF-d₆）により末端にトリメトキシシリル基（50.0ppm）が導入された、前記例示化合物I-1の構造を有するポリマーであることが確認された。

40

【0164】

コアシェル構造微粒子及び比較用微粒子の合成例

公知の方法により、以下に示すコアシェル構造微粒子及び比較用微粒子を合成した。

50

【0165】

コアシェル構造微粒子(1)

コア樹脂構成モノマー：4-V P / 4-M M S / S t / D V B
(25 / 35 / 35 / 5モル比)

コア微粒子粒子径：66 nm

シェル構成モノマー：S t

コアシェル構造微粒子粒子径：90 nm

【0166】

コアシェル構造微粒子(2)

コア樹脂構成モノマー：4-H M S / 4-M M S / D V B
(48 / 47 / 5モル比)

コア微粒子粒子径：80 nm

シェル構成モノマー：M M A

コアシェル構造微粒子粒子径：90 nm

【0167】

比較用微粒子(1)

樹脂構成モノマー：S t

微粒子粒子径：80 nm

【0168】

比較用微粒子(2)

樹脂構成モノマー：4-V P / 4-M M S / S t / D V B
(25 / 35 / 35 / 5モル比)

微粒子粒子径：81 nm

【0169】

ここでモノマーを示す略号は、次のようである。4-V P：4-ビニルピリジン、4-M M S：4-メトキシメチルスチレン、D V B：ジビニルベンゼン、S t：スチレン、4-H M S：4-ヒドロキシメチルスチレン、M M A：メチルメタクリレート。

【0170】

平版印刷版原板1の作製

(親水性層の形成)

以下の成分を均一に混合し、室温で2時間攪拌して加水分解を行い、ゾル状の親水性塗布液組成物1を得た。

【0171】

(親水性塗布液組成物1)

・有機親水性樹脂(本明細書記載のI-1)	21 g
・テトラメトキシシラン〔架橋成分〕	62 g
・エタノール	470 g
・水	470 g
・硝酸水溶液(1N)	10 g

【0172】

その後、この親水性塗布液組成物1を用いて下記画像形成能を有する親水性層形成用塗布液1を調製し、コロナ処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に乾燥後の塗布量が3 g / m²となるように塗布し、100℃、10分加熱乾燥して平版印刷版原板1を得た。

【0173】

(親水性層形成用塗布液1)

・親水性塗布液組成物1	66 g
・コアシェル構造微粒子(1)	400 g
・赤外線吸収性染料I(下記化合物)	10 g
・水	374 g

10

20

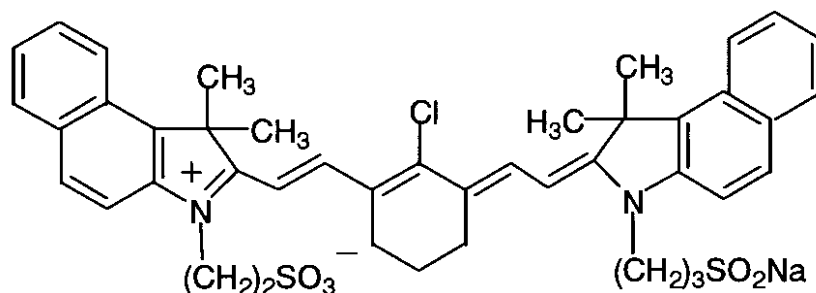
30

40

50

【0174】

【化18】



10

赤外線吸収性染料 I

【0175】

平版印刷版原板 2 の作製

親水性層形成用塗布液 1 を下記の親水性層形成用塗布液 2 に変更した以外は、平版印刷版 20
原板 1 の作製と同様にして平版印刷版原板 2 を得た。

【0176】

(親水性層形成用塗布液 2)

・親水性塗布液組成物 1	66 g
・コアーシェル構造微粒子 (2)	400 g
・赤外線吸収性染料 I	10 g
・水	374 g

【0177】

平版印刷版原板 3 (比較用) の作製

親水性層形成用塗布液 1 を下記の親水性層形成用塗布液 3 に変更した以外は、平版印刷版 30
原板 1 の作製と同様にして平版印刷版原板 3 を得た。

【0178】

(親水性層形成用塗布液 3)

・親水性塗布液組成物 1	66 g
・比較用微粒子 (1)	400 g
・赤外線吸収性染料 I	10 g
・水	374 g

【0179】

平版印刷版原板 4 (比較用) の作製

親水性層形成用塗布液 1 を下記の親水性層形成用塗布液 4 に変更した以外は、平版印刷版 40
原板 1 の作製と同様にして平版印刷版原板 4 を得た。

【0180】

(親水性層形成用塗布液 4)

・親水性塗布液組成物 1	66 g
・比較用微粒子 (2)	400 g
・赤外線吸収性染料 I	10 g
・水	374 g

【0181】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2

上記のようにして得られた平版印刷版原板を用いて、露光前の親水性層の親水性、露光に 50

よる疎水性領域形成能、印刷性能及び耐傷性を下記の方法で評価し、その結果を表1に示した。

【0182】

（親水性層の親水性評価方法）

得られた支持体上の画像形成能を有する親水性層表面の接触角（空中水滴）を協和界面科学（株）製、CA-Zを用いて測定した。接触角の値が小さいほど高親水性であることを示す。

【0183】

（疎水性領域形成の評価方法）

得られた平版印刷版原板を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したクレオ社製ト
10
レンドセッター3244VFSにて外面ドラム回転数100rpm、版面エネルギー200mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光し、露光部の水滴接触角を測定し、その値で評価した。接触角の角度が大きいほど疎水的であることを示す。

【0184】

（印刷評価方法）

得られた平版印刷版原板を、上記疎水性領域形成の評価時と同様の条件で露光した後、現
像処理することなく、ハイデルベルグ社製SOR-M印刷機に装着し、富士写真フイルム
（株）製IF201（2.5%）とIF202（0.75%）からなる湿し水及びインキ
としてGEOS-G墨（大日本インキ化学工業（株）製）を用いて通常どおり印刷し、良
20
好な印刷物が得られるまでの刷り出し印刷枚数と良好な印刷物が得られた枚数（耐刷枚数）で評価した。

【0185】

（耐傷性評価方法）

得られた平版印刷版原板を、上記疎水性領域形成の評価時と同様の条件で露光した後、露
光部と未露光部をそれぞれ荷重をかけたサファイヤ針にて引っ掻いた後、印刷評価方法と
同様の条件にて印刷を実施し、露光部＝画像部においては白抜けが発生したときのサファ
イヤ針にかけた荷重で、未露光部＝非画像部においては汚れが発生したときのサファイヤ
針にかけた荷重で評価した。

【0186】

【表1】

30

表1：平版印刷版原板の評価結果

	平版印 刷版 原板	水滴接触角		印刷評価		耐傷性	
		露光前 (度)	露光後 (度)	刷り出 し枚数	耐刷枚数	画像部 (g)	非画像部 (g)
実施例1	1	6.3	123	10	1.2万	>300	>300
実施例2	2	5.8	108	10	1.2万	>300	>300
比較例1	3	6.1	112	10	0.8万	10	>300
比較例2	4	10	120	10	1.2万	>300	10

40

【0187】

表1から明らかなように、本発明実施例の平版印刷版原板は、露光前は高親水性で露光後
は高疎水性となり、良好な疎水性領域形成能を示し、何れの平版印刷版原板からも良好な
印刷物が多数得られた。しかも、耐傷性は画像部と非画像部両方とも300g以上と良好
であった。一方、比較例の平版印刷版原板は、露光前は高親水性、露光後は高疎水性で良
好な疎水性領域形成能を示し、良好な印刷物が得られたが、相互作用性基をもたない微粒
子を用いた比較例1の平版印刷版原板は、画像部の耐傷性が10gしかなく、相互作用性
基を有する微粒子を用いた比較例2の平版印刷版原板は、非画像部の耐傷性が10gしか
50

なかった。以上の結果から、本発明のコアーシェル構造微粒子を用いることで、画像部と非画像部両方の耐傷性が向上することが明らかとなった。

【0188】

実施例3

厚さ0.30mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングし、水洗後、更に2%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。この時、砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0189】

次に、7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で、陽極酸化皮膜の厚さが2.4g/m²になるように、このアルミニウム板に直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥して支持体を得た。

【0190】

上記のアルミニウム支持体上に、実施例1で用いたのと同じ画像形成能を有する親水性層形成用塗布液1を乾燥後の塗布量が3g/m²となるように塗布し、100℃、10分加熱乾燥して平版印刷版原板5を得た。得られた支持体上の親水性層表面の接触角（空中水滴）を実施例1と同様に測定したところ、6.5°であり、優れた親水性を有することが確認された。

【0191】

この平版印刷版原板5を、クレオ社製トレンドセッター3244VFSにより前述の条件で露光したところ、露光部の水滴接触角は120°であり、疎水性領域が形成されたことを確認した。また、露光した印刷版の画像部、非画像部の耐傷性評価結果は両方とも300g以上であり、良好な耐傷性を有することが明らかとなった。更に、得られた平版印刷版の刷り出し枚数は10枚であり、良好な印刷物が1.2万枚得られたことから、印刷性能も良好であることが明らかとなった。

【0192】

【発明の効果】

本発明によれば、デジタル信号に基づいた走査露光後、現像処理を行わずに印刷機に装着して印刷することが可能であり、高い親水性が維持され、高画質の印刷物が多数枚得られ、しかも非画像部及び画像部の耐傷性が良好な平版印刷版原板を提供できる。

10

20

30

フロントページの続き

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

審査官 藤田 裕子

- (56)参考文献 特開2001-315452 (JP, A)
国際公開第98/029258 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B41N 1/14
G03F 7/00 503