

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5581250号
(P5581250)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.	F 1
B 4 1 N 1/14 (2006. 01)	B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5
G 0 3 F 7/00 (2006. 01)	G 0 3 F 7/004 5 0 7
G 0 3 F 7/11 (2006. 01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/029 (2006. 01)	G 0 3 F 7/11 5 0 1
請求項の数 16 (全 41 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-61448 (P2011-61448)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成23年3月18日 (2011. 3. 18)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2011-213114 (P2011-213114A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成23年10月27日 (2011. 10. 27)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成25年6月17日 (2013. 6. 17)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2010-65206 (P2010-65206)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成22年3月19日 (2010. 3. 19)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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	青島 俊栄
			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】 発色感光性組成物、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】

下記 (A) ~ (C) を内包したマイクロゲル、およびバインダーポリマーを含有することを特徴とする発色感光性組成物。

(A) ガラス転移温度が 50 °C 以上であるポリマー

(B) 光開始剤

(C) 赤外線吸収染料

【請求項 2】

赤外線吸収染料が分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項 1 に記載の発色感光性組成物。

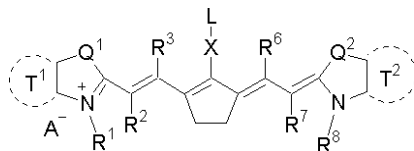
【請求項 3】

赤外線吸収染料がシアニン色素であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発色感光性組成物。

【請求項 4】

赤外線吸収染料が下記一般式 (1) で表されるシアニン色素であることを特徴とする請求項 3 に記載の発色感光性組成物。

【化 1】



一般式 (1)

式中、 R^1 及び R^8 は、一価の置換基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 X は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、 L は芳香族炭化水素環、複素芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基を表す。但し、 X が窒素原子の場合、 $-N(L1)(L2)$ となり、 $L1$ 及び $L2$ は同一でも異なってもよい L と同じ置換基を表す。 Q^1 及び Q^2 は同一でも異なってもよく、 $-NR^9-$ 、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。 R^9 は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 T^1 及び T^2 はそれぞれ独立に芳香環又は複素芳香環を表す。この環は更に置換基を有してもよい。 A^- はカウンターイオンを表す。ここで、分子中、 T^1 、 T^2 、 R^1 、 R^8 又は L の少なくとも一つは、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、又は末端エチレン性不飽和結合性基を有する。

10

【請求項 5】

光開始剤が、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発色感光性組成物。

【請求項 6】

光開始剤が、分子内にヒドロキシ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項 5 記載の発色感光性組成物。

20

【請求項 7】

ミクロゲルが更に (D) 酸発色剤を内包することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の発色感光性組成物。

【請求項 8】

(D) 酸発色剤がスピロピラン化合物及びスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 7 記載の発色感光性組成物。

【請求項 9】

スピロピラン化合物及びスピロオキサジン化合物が分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項 8 記載の発色感光性組成物。

30

【請求項 10】

支持体、及び、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の発色感光性組成物を含有する画像記録層を、この順に有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 11】

上記画像記録層が、ミクロゲルの外に更に、(B) 光開始剤、(C) 赤外線吸収染料、及び (E) 重合性化合物を含有することを特徴とする請求項 10 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

画像記録層上に、保護層を有することを特徴とする請求項 11 記載の平版印刷版原版。

40

【請求項 13】

保護層が無機質層状化合物を含有することを特徴とする請求項 12 記載の平版印刷版原版。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 9 いずれか一項に記載の発色感光性組成物を画像露光し、露光部を発色させることを特徴とする色画像形成方法。

【請求項 15】

請求項 10 ～ 13 いずれか一項に記載の平版印刷版原版を画像露光し、露光部を発色させた後に現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

50

【請求項 16】

請求項 10～13 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、画像露光して露光部を発色させた後に印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給する方法、又は印刷機に装着した後に画像露光して露光部を発色させた後、印刷インキと湿し水とを供給する方法のいずれかの方法によって機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発色感光性組成物、及び発色感光性組成物を画像記録層に適用した平版印刷版原版及びそれを用いる製版方法に関する。詳しくは、レーザーによる画像露光により直接製版可能な平版印刷版原版、及び、前記平版印刷版原版を機上現像する製版方法に関する。

10

【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

【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。

【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、赤外線吸収染料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

50

版原版が記載されている。更に、特許文献4には、支持体上に、重合性化合物と、ポリエチレンオキシド鎖を側鎖に有するグラフトポリマー又はポリエチレンオキシドブロックを有するブロックポリマーを含有する画像記録層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が記載されている。

【0008】

一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版に目的通りの画像記録がされているか、印刷版上の画像を検査、識別する作業（検版）が行われる。現像処理行程を伴う通常の平版印刷版原版は、一般に画像記録層を着色しておけば現像処理により着色画像が得られるので、印刷機に印刷版を取り付ける前に画像を確認することは容易である。

しかし、現像処理を行わない機上現像型又は無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、印刷版を印刷機に取り付ける段階で印刷版上に画像がなく、検版ができない。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスタマーク）が描きこまれていることを判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。そのため、機上現像型又は無処理（無現像）型平版印刷版原版は、露光した段階で画像を確認する手段、すなわち、露光領域が発色又は消色する、いわゆる焼き出し画像が生ずることが要求されている。更に、作業性向上の観点から、発色又は消色した露光領域が時間経過後も変化せず、発色若しくは消色した状態を維持することも要求されている。

【0009】

焼き出し剤として、光又は熱で酸、塩基又はラジカルを発生する化合物と、発生した酸、塩基又はラジカルと相互作用して変色する化合物とを用いた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献5参照）。また、熱分解性化合物の色変化を、感熱層を有する直描型平版印刷版原版の焼き出し剤として利用することも提案されている（例えば、特許文献6参照）。更に、熱分解温度が250℃以下の熱分解性色素を焼き出し剤として用いることも提案されている（例えば、特許文献7参照）。

これらによれば、露光部において発色あるいは消色が生じ、画像の検版性はある程度向上はするが、未だ十分ではなかった。

【0010】

特許文献8には、メチン鎖に5員環を有するシアニン色素系の赤外線吸収染料とラジカル発生剤を含有する系によって、良好な視認性を有し、検版が可能なレベルの焼き出し画像が得られることが記載されている。しかし、この技術は、時間経過後も良好な視認性を維持するという点が不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2001-277740号公報

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2003/0064318号明細書

【特許文献5】特開平11-277927号公報

【特許文献6】特開2000-335129号公報

【特許文献7】特開2003-191657号公報

【特許文献8】特開2007-090850号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、赤外線レーザー露光により、高発色で発色後の退色が少なく、更に保存安定性が良好な発色感光性組成物、及び色画像形成方法の提供、及び該組成物を画像記録層として有する保存安定性が良好で、高検版性、高耐刷性かつ現像工程不要の平版印刷版原版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

1. 下記 (A) ~ (C) を内包したマイクロゲル、及びバインダーポリマーを含有することを特徴とする発色感光性組成物。

(A) ガラス転移温度が 50 °C 以上であるポリマー

(B) 光開始剤

(C) 赤外線吸収染料

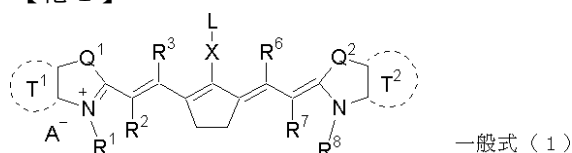
2. 赤外線吸収染料が分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする前記 1 に記載の発色感光性組成物。

3. 赤外線吸収染料がシアニン色素であることを特徴とする前記 1 又は 2 に記載の発色感光性組成物。

4. 赤外線吸収染料が下記一般式 (1) で表されるシアニン色素であることを特徴とする前記 3 に記載の発色感光性組成物。

【0014】

【化 1】



【0015】

式中、R¹ 及び R⁸ は、一価の置換基を表す。R²、R³、R⁶ 及び R⁷ は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。X は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L は芳香族炭化水素環、複素芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。但し、X が窒素原子の場合、-N(L1)(L2) となり、L1 及び L2 は同一でも異なってもよい L と同じ置換基を表す。Q¹ 及び Q² は同一でも異なってもよく、-NR⁹-、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。R⁹ は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。T¹ 及び T² はそれぞれ独立に芳香環又は複素芳香環を表す。この環は更に置換基を有してもよい。A⁻ はカウンターイオンを表す。ここで、分子中、T¹、T²、R¹、R⁸ 又は L の少なくとも一つは、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、又は末端エチレン性不飽和結合性基を有する。

【0016】

5. 光開始剤が、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩であることを特徴とする前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の発色感光性組成物。

6. 光開始剤が、分子内にヒドロキシ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする前記 5 記載の発色感光性組成物。

7. マイクロゲルが更に (D) 酸発色剤を内包することを特徴とする前記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の発色感光性組成物。

8. (D) 酸発色剤がスピロピラン化合物及びスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする前記 7 記載の発色感光性組成物。

9. スピロピラン化合物及びスピロオキサジン化合物が、分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基及び末端エチレン性不飽和結合性基からなる群から選ばれる少なくともいずれかを有することを特徴とする前記 8 記載の発色感光性組成物。

10. 支持体、及び、前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の発色感光性組成物を含有する画像記録層を、この順に有することを特徴とする平版印刷版原版。

11. 上記画像記録層が、マイクロゲルの外に更に、(B) 光開始剤、(C) 赤外線吸収染料、及び (E) 重合性化合物を含有することを特徴とする前記 10 に記載の平版印刷版原版。

12. 画像記録層上に、保護層を有することを特徴とする前記 11 記載の平版印刷版原版。

10

20

30

40

50

13. 保護層が無機質層状化合物を含有することを特徴とする前記12記載の平版印刷版原版。

14. 前記1～9いずれか一項に記載の発色感光性組成物を画像露光し、露光部を発色させることを特徴とする色画像形成方法。

15. 前記10～13いずれか一項に記載の平版印刷版原版を画像露光し、露光部を発色させた後に現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

16. 前記10～13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光して露光部を発色させた後に印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給する方法、又は印刷機に装着した後に画像露光して露光部を発色させた後、印刷インキと湿し水とを供給する方法のいずれかの方法によって機上現像処理を行うことを特徴とする製版方法。

10

【0017】

本発明は、(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマー、(B) 光開始剤及び(C) 赤外線吸収染料をマイクロゲルに内包化し、バインダーポリマーと共に支持体上に塗布した後、赤外線レーザー露光により、経時退色の少ない発色性良好な色画像を形成することができるものである。該マイクロゲルは、更に(D) 酸発色剤を内包させることによって更に高発色で、かつ経時退色の少ない良好な色画像形成が可能である。

また本発明は、該マイクロゲルの粒子外に更に粒子内と同一でも異なってもよい(B) 光開始剤、(C) 赤外線吸収染料及び(E) 重合性化合物を含有する画像記録層を形成させ支持体上に塗布した後、赤外線レーザーを用いて画像様に露光することで、検版性、耐刷性、保存安定性及び機上現像性良好な平版印刷版を得ることができるものである。

20

本発明における発色機構は必ずしも明確ではないが、以下のように推定している。赤外線レーザー露光により励起した(C) 赤外線吸収染料が(B) 光開始剤と反応することにより効率的な電子移動反応が起こり、重合開始能が発現するとともに、電子移動に起因して(C) 赤外線吸収染料が構造変化を起こし、効率的な色変化を起こしているものと考えられる。本反応において生成する発色体は、(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマーと共に内包化されると発色体の運動性低下に基づく高安定化が可能となっていると考えられる。本機構に基づく色画像形成では、従来の刷版で必要であった着色剤を使用しなくとも十分な検版性を得られるが、(D) 酸発色剤を用いる場合は(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマー、(B) 光開始剤及び(C) 赤外線吸収染料と共にマイクロゲルに内包化させることにより、(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマーを内包しない場合と比較して、保存安定性が良く、経時退色の少ない良好な発色性を示すことができる。これは、(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマーが近傍に存在することより、(D) 酸発色剤が発色性低下因子である系中の水や酸成分と接触する可能性が低下したためと考えられる。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、赤外線レーザー露光により、保存安定性が良く、経時退色の少ない発色性良好な発色感光性組成物及び色画像形成方法を提供することができる。また、保存安定性が良好で、高検版性、高耐刷性かつ現像工程不要の平版印刷版原版及び製版方法を提供できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

[発色感光性組成物]

本発明の発色感光性組成物は、下記(A)～(C)を内包したマイクロゲル及びバインダーポリマーを含有することを特徴とする。

(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマー

(B) 光開始剤

(C) 赤外線吸収染料

この組成物は、赤外線レーザー露光で露光部が発色し、視認性の高い画像を形成する。また、発色画像は経時しても退色劣化が少なく、更にこの組成物の発色性能は経時しても

50

劣化せず保存安定性が良好である。

以下、本発明の発色感光性組成物の各成分について説明する。

【0020】

〔マイクロゲル〕

本発明では、マイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）を粒子として使用している。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。微粒子としては、他にポリマー微粒子又は疎水性化合物を内包しているマイクロカプセルなどが挙げられるが、ポリマー微粒子では主成分として使用するコアモノマーに対して本発明記載の内包物を高濃度に溶解させることが難しく、また、マイクロカプセルでは、有機溶剤を含む感光液の調製中若しくは塗布後に内包物が溶出してしまうため、各々適応は困難であった。マイクロゲルの場合、合成段階で内容物高溶解かつ合成後揮発可能な低沸点溶媒（メチルエチルケトン等）を選択可能であるため、本発明に至った。

10

【0021】

本発明におけるマイクロゲルとしては、下記のマイクロゲル（1）とマイクロゲル（2）とを挙げることができる。これらのマイクロゲルを用いることによって、有機溶媒を含有する画像記録層塗布液の経時安定性に優れ、しかも機上現像性及び印刷性能の良好な平版印刷版原版が得られる。塗布溶媒中の有機溶媒の含有量が50質量%以上である場合に、本発明の効果は、より顕著である。

【0022】

〔マイクロゲル（1）〕

マイクロゲル（1）は、2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物を水と非混和性の溶剤に溶解させ、この溶液を、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を片末端に1つ以上有する親水性ポリマーを含む水溶液に乳化分散させた後、乳化分散液の油滴から溶剤を除去することにより製造される。

20

【0023】

マイクロゲル（1）の製造方法は、操作としては公知の方法が適用できる。すなわち、水と混和しない溶剤に溶解するイソシアネート化合物で、イソシアネート官能基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物を水と非混和性の溶剤に溶かした油相溶液と、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を片末端に1つ以上有する親水性ポリマーを含む水溶液を調製した後、両者を混合し、ホモジナイザーなどの乳化分散機を用いて、例えば、12,000rpmで10～15分間激しく攪拌混合して水相中に油滴を乳化分散する。次いで、得られた乳化分散物を加熱攪拌して溶剤を蒸発させることにより、目的とするマイクロゲル粒子の水分散物が得られる。

30

【0024】

水相には、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を片末端に1つ以上有する親水性ポリマー以外に、分子中に2ヶ以上の活性水素原子を有する化合物を添加することが好ましい。このような化合物としては、例えば水の外、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン系化合物等、又はこれらの混合物等が挙げられる。更に、乳化分散安定性向上のため、界面活性剤を含有することが好ましい。

40

【0025】

〔多官能イソシアネート〕

次に、2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートについて説明する。

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

50

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

【００２６】

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

【００２７】

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

【００２８】

〔活性水素基を片末端に１つ以上有する親水性ポリマー〕

次に、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を片末端に１つ以上有する親水性ポリマーについて説明する。イソシアネート基と反応しうる活性水素基としてはヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基等が挙げられる。このうち特にヒドロキシ基、アミノ基が好ましい。この様な活性水素基を有する親水性ポリマーとしては特に限定されないが、例えば片末端に活性水素基を有するポリエーテル等が挙げられる。

親水性ポリマーの質量平均モル質量（ M_w ）は、３００～５００，０００であることが好ましく、５００～１００，０００であることが更に好ましい。 M_w が３００以上５０万以下とすることで、保護コロイドとして十分な機能を有し、マイクロカプセルの分散安定性が確保でき、また、表面の親水性も十分得られる。

【００２９】

親水性ポリマーの具体例としては、ポリエーテル系としては、例えばポリエチレンオキシド、エチレンオキシド・プロピレンオキシド共重合体等が挙げられる。これらのポリマーは、例えばアルコール、アルコキシド、カルボン酸、カルボン酸塩等を重合開始末端としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状化合物を開環重合し、重合開始末端を従来公知の反応（例えば、加水分解反応、還元反応など）により活性水素基であるヒドロキシ基やアミノ基等に変換することで合成できる。また、片末端に活性水素基を有するポリエーテルも利用できる。これらの中でもポリエチレンオキシドのモノエーテル体（該モノエーテルとしてはモノメチルエーテル、モノエチルエーテル等が挙げられる）、ポリエチレンオキシドのモノエステル体（該モノエステルとしてはモノ酢酸エステル、モノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる）がより好ましい。

【0030】

多官能イソシアネート化合物と親水性ポリマーの使用量比率は、イソシアネート官能基と活性水素基のモル比で100/1～100/60が好ましく、100/2～100/30が更に好ましく、100/5～100/20が最も好ましい。上記範囲内において分散安定性が良好で、壁架橋密度が低下することなく内包物漏れ出しが生じずに耐汚れ性も良好である。

【0031】

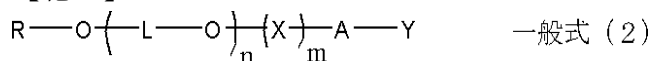
〔マイクロゲル(2)〕

マイクロゲル(2)は、イソシアネート化合物と活性水素を有する化合物との重合反応によって得られたポリウレア又はポリウレタン/ウレアを壁材としており、該イソシアネート化合物の少なくとも1種が、(1)少なくとも二官能性イソシアネート化合物と(2)下記一般式(2)で表される末端アミノ基又はヒドロキシ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物である。

10

【0032】

〔化2〕



【0033】

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

20

【0034】

上記マイクロゲルの平均粒径は、0.01～5.0μmが好ましい。0.05～4.0μmが更に好ましく、0.10～3.0μmが特に好ましい。

【0035】

マイクロゲルの含有量は、発色感光性組成物の全固形分に対して5～90質量%の範囲であることが好ましい。

【0036】

(A) ガラス転移温度が50℃以上であるポリマー

30

本発明の特徴であるマイクロゲルに内包される(A)ガラス転移温度(T_g)が50℃以上であるポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、疎水性の高いポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、スチレン樹脂が好ましい。ポリマーはマイクロゲル合成時に他成分と同様に添加してもよいし、対応するモノマー及び重合開始剤を添加し、マイクロゲル合成中にラジカル重合反応を行いポリマー化してもよい。溶解性の観点からはマイクロゲル合成中にラジカル重合反応を行いポリマー化する内包化方法が好ましい。また、得られるポリマーは3次元架橋していてもよい。マイクロゲルに内包されているポリマーのガラス転移温度は、ホモポリマーの場合、「POLYMER HANDBOOK 4th Edition」(WILEY INTERSCIENCE)に記載されている値を使用し、コポリマーの場合は、L. A. Wood et al, J. Polymer Sci., Vol 28, 319 (1958) 記載のFoxの式より見積もった。

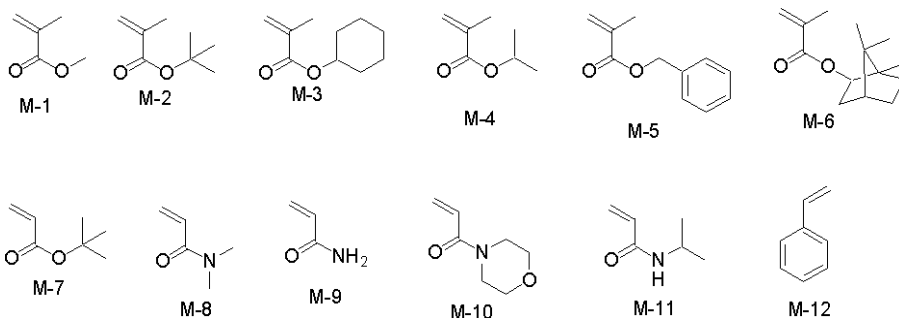
40

【0037】

以下に本発明に用いられる(A)T_g≥50℃であるポリマーに対応するモノマー((A)成分用のモノマー)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

【化 3】



【0039】

10

ガラス転移温度が50℃以上であるポリマーのマイクロゲル固形分量中の含有量は、5～50質量%が望ましく、7～30質量%が更に望ましく、10～20質量%が最も望ましい。

【0040】

(B) 光開始剤

本発明に用いられる(B)光開始剤としては、酸及び／又はラジカル発生剤が好ましく、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、光酸発生剤などを使用することができる。

本発明における光開始剤としては、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)有機ホウ酸塩化合物、(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、が挙げられる。

20

【0041】

(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。

【0042】

(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。

【0043】

30

(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。

【0044】

(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。

【0045】

(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。

【0046】

(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。

40

(g)ヘキサアリア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。

【0047】

(h)有機ホウ酸塩化合物としては、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。

【0048】

(i)ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号に記載の化合物が挙げられる。

【0049】

50

(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。

【0050】

(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 (NI3 のジアゾニウムに対応) 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オニウム塩等が挙げられる。

10

20

【0051】

上記の中でも酸及びラジカル発生可能なオニウム塩、なかでもヨードニウム塩及びスルホニウム塩がより好ましく、これらオニウム塩が、分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、又は末端エチレン性不飽和結合性基を有するものが最も好ましい。分子中にヒドロキシ基、アミノ基、又はイソシアネート基を有するとマイクロゲル合成時の壁材と反応することにより、感光液調製中又は塗布後の光開始剤の溶出を防ぐことができる。末端エチレン性不飽和結合性基を有すると (A) 成分用のモノマーと反応することにより、同様に溶出を防ぐことができる。

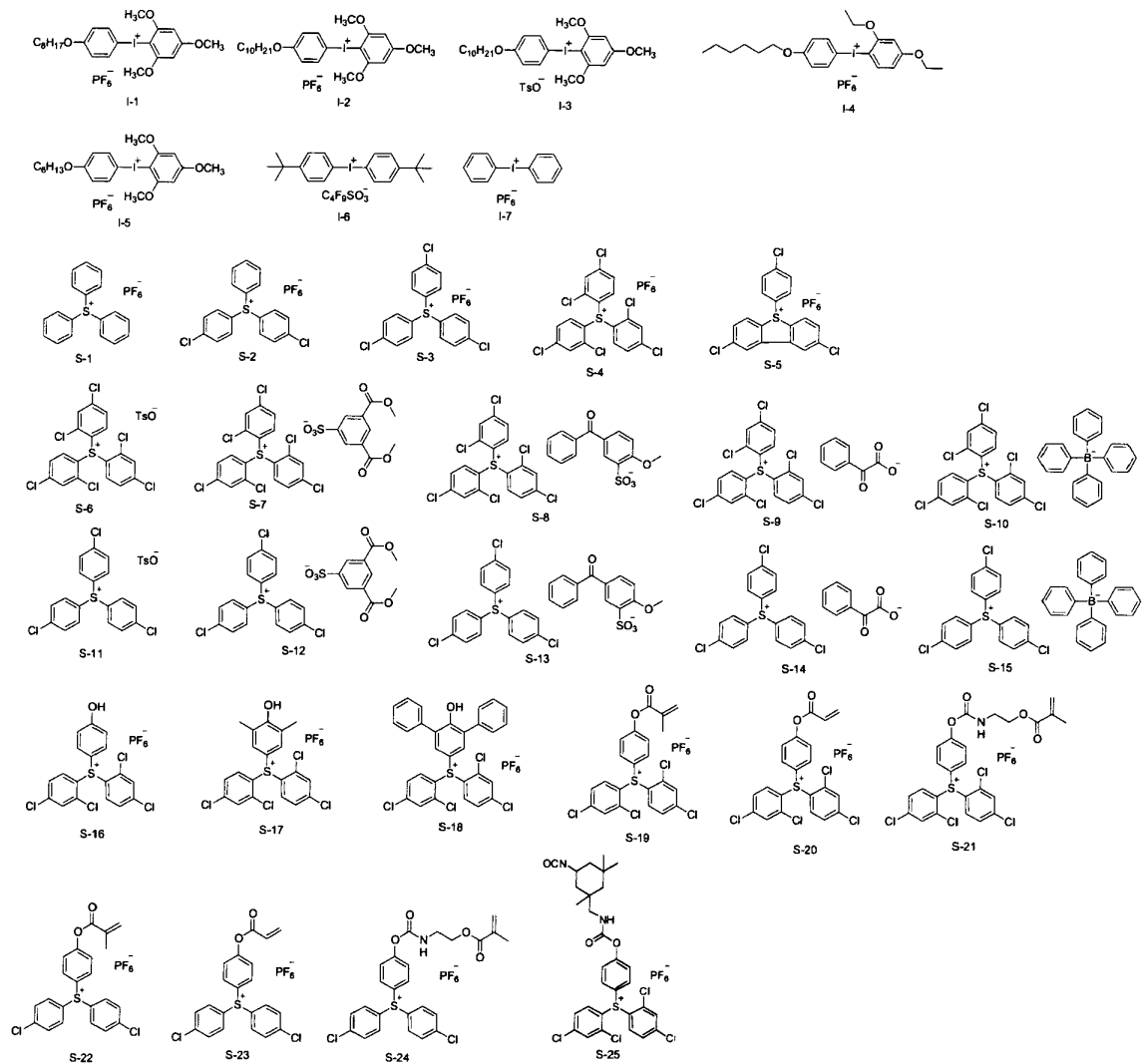
【0052】

30

以下に本発明に用いられるマイクロゲルに内包される光開始剤の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0053】

【化 4】



10

20

30

【0054】

光開始剤のミクロゲル固形分量中の含有量は、5～50質量％が望ましく、7～30質量％が更に望ましく、10～20質量％が最も望ましい。

この範囲内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。

【0055】

(C) 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(B)光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。

【0056】

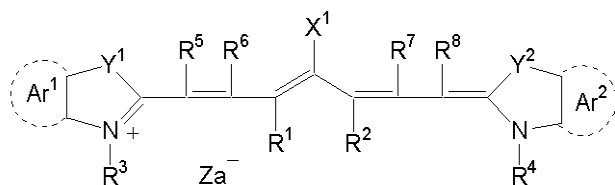
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

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。

【0057】

40

【化 5】
一般式 (a)



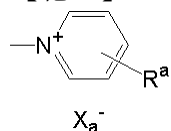
【0058】

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 のアリール基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、水素原子を表し、また 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 ($-NPh_2$)。 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、ヘテロアリール基、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。以下に示す基において、 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

10

【0059】

【化 6】



20

【0060】

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い。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。

【0061】

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

30

40

【0062】

好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017]～[0019] に記載の化合物、特開 2002-023360 号公報の段落番号 [0016]～[0021]、特開 20

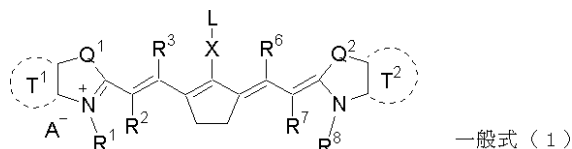
50

02-040638号公報の段落番号[0012]～[0037]に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落番号[0034]～[0041]、特開2008-195018号公報の段落番号[0080]～[0086]に記載の化合物、最も好ましくは特開2007-90850号公報の段落番号[0035]～[0043]に記載の化合物が挙げられる。

上記の中でも特に、マイクロゲル合成時に壁材として使用するイソシアネートと結合可能な置換基を有するか、又は、マイクロゲル合成時のラジカル反応で内包されているモノマーと結合可能な末端エチレン性不飽和結合性基を有する下記一般式(1)で表されるシアニン色素が最も好ましい。

【0063】

【化7】



【0064】

式中、 R^1 及び R^8 は、一価の置換基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 X は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、 L は芳香族炭化水素環、複素芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素原子数1～12のアルキル基を表す。但し、 X が窒素原子の場合、 $-N(L^1)(L^2)$ となり、 L^1 及び L^2 は同一でも異なってもよい L と同じ置換基を表す。 Q^1 及び Q^2 は同一でも異なってもよく、 $-NR^9$ 、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。 R^9 は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 T^1 及び T^2 はそれぞれ独立に芳香族炭化水素環又は複素芳香環を表す。この環は更に置換基を有してもよい。 A^- はカウンターイオンを表す。ここで、分子中、 T^1 、 T^2 、 R^1 、 R^8 又は L の少なくとも一つは、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、又は末端エチレン性不飽和結合性基を有する。分子中にヒドロキシ基、アミノ基、又はイソシアネート基を有するとマイクロゲル合成時の壁材と反応することにより、感光液調製中又は塗布後の赤外線吸収染料の溶出を防ぐことができる。末端エチレン性不飽和結合性基を有すると(A)成分用のモノマーと反応することにより、同様に溶出を防ぐことができる。

【0065】

以下に本発明に用いられる内包される赤外線吸収染料の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

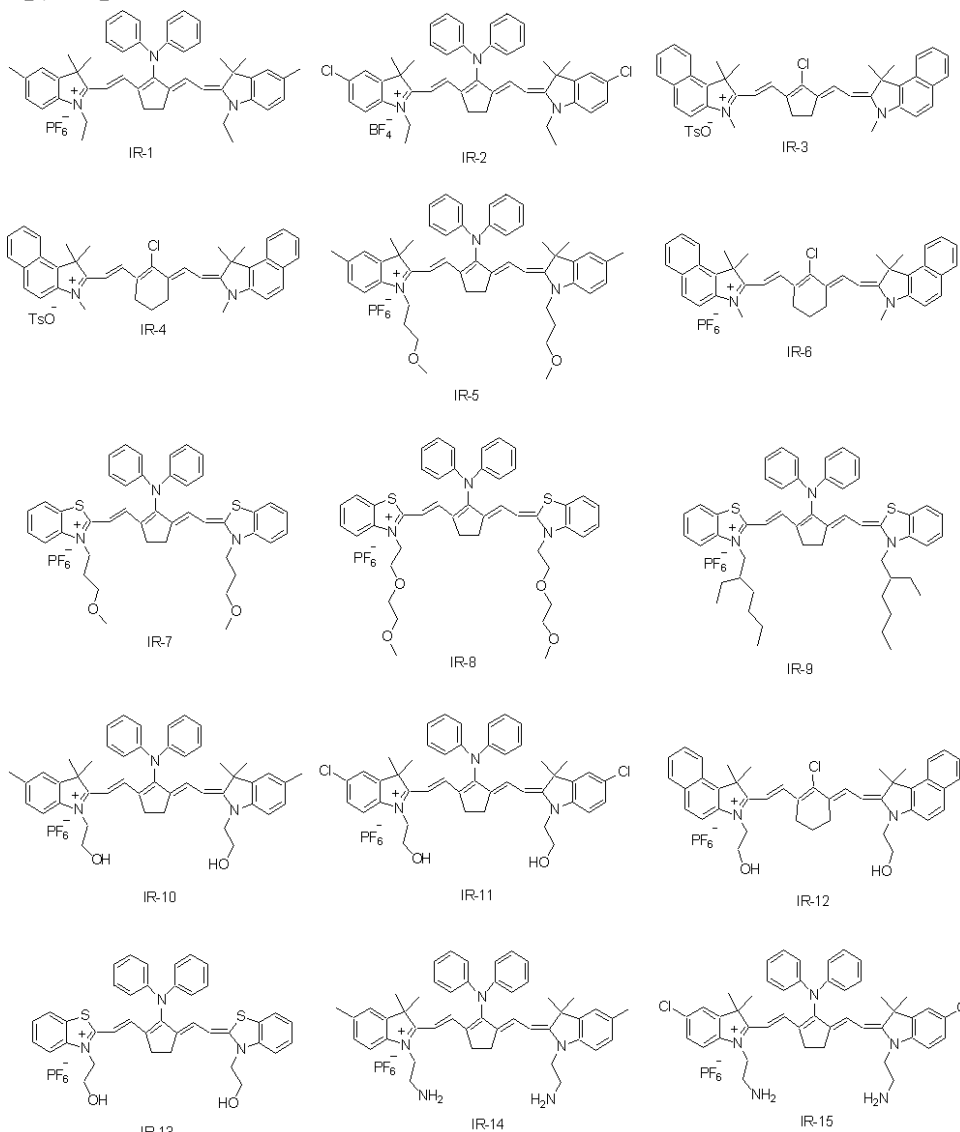
【0066】

10

20

30

【化 8】



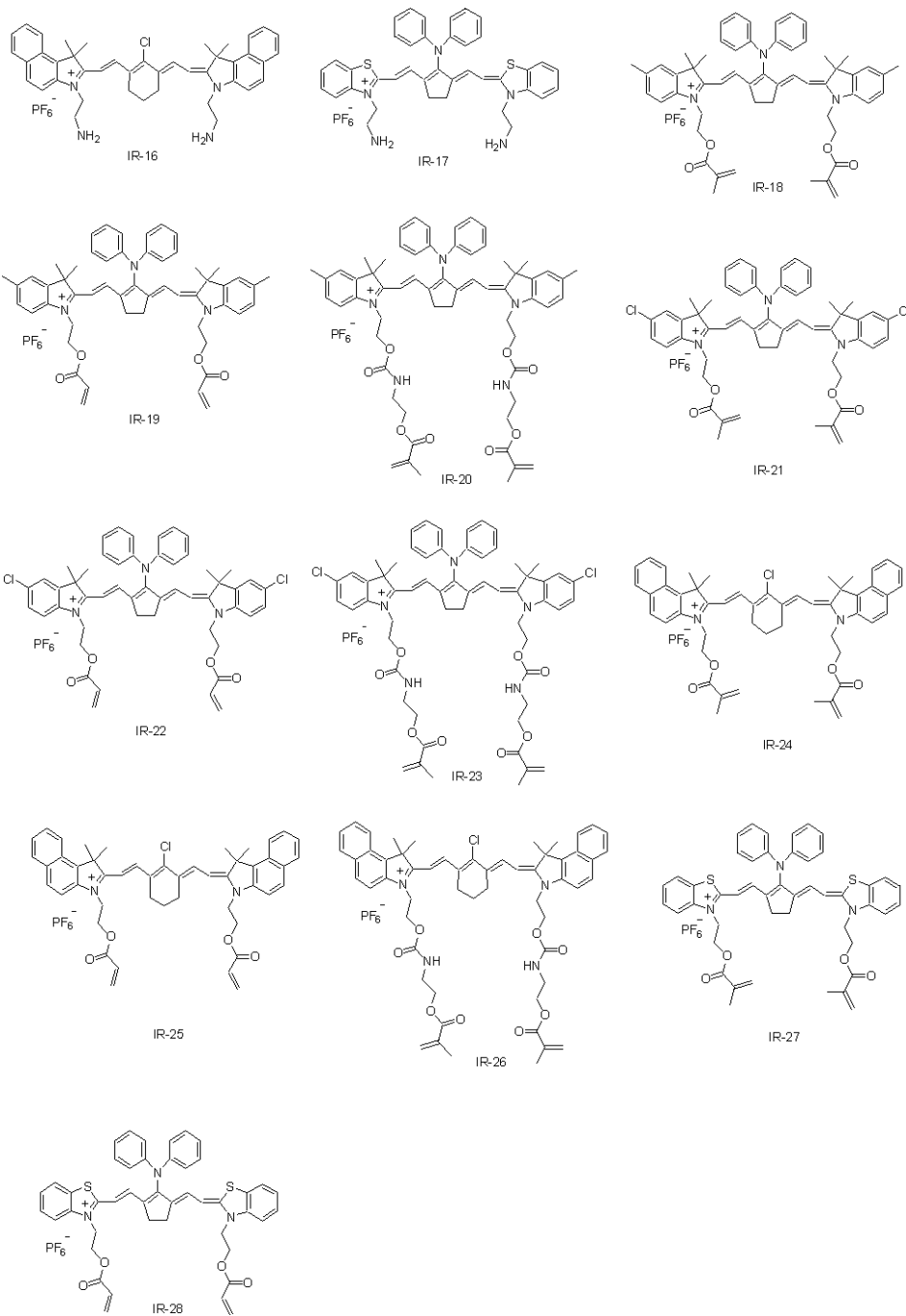
【 0 0 6 7 】

10

20

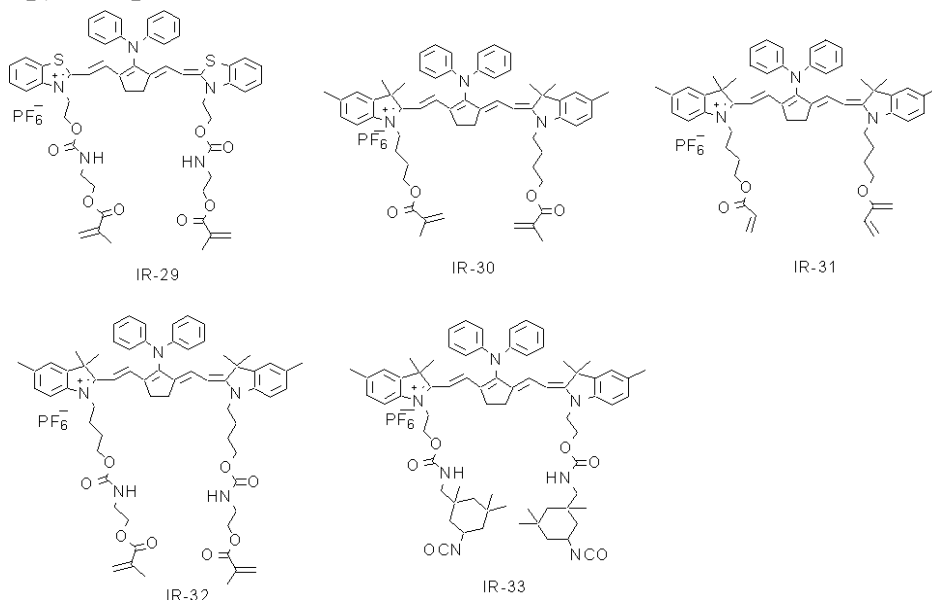
30

【化 9】



【0068】

【化 10】



10

【0069】

また、これらの（C）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号公報の段落番号〔0072〕～〔0076〕に記載の化合物が好ましい。

20

【0070】

本発明における赤外線吸収染料のマイクロゲル固形分量中の含有量は、1～30質量％が望ましく、1～20質量％が更に望ましく、3～10質量％が最も望ましい。

【0071】

（D）酸発色剤

本発明のマイクロゲルは、更に（D）酸発色剤を含有することが好ましい。（D）酸発色剤は光又は熱で酸を発生する化合物から発生した酸と相互作用して変色する化合物であれば、従来公知のものを制限なく使用できる。中でも特にスピロピラン化合物及びスピロオキサジン化合物が好ましい。スピロピラン化合物は、ピラン環と他の環（脂肪族環又は複素環）とがスピロ結合している基本構造を有する化合物である。スピロオキサジン化合物は、オキサジン環と他の環（脂肪族環又は複素環）とがスピロ結合している基本構造を有する化合物である。ピラン環又はオキサジン環及びそれらとスピロ結合している環には、更に別の環（芳香族環、脂肪族環、複素環）が縮合してもよい。ピラン環又はオキサジン環及びそれらとスピロ結合している環及びそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい。ピラン環におけるスピロ結合の位置は、2位（2H-ピラン環）又は4位（4H-ピラン環）である。2位の方が4位よりも好ましい。オキサジン環におけるスピロ結合の位置は、2位（2H-オキサジン環）である。ピラン環又はオキサジン環とスピロ結合する環は、複素環の方が脂肪族環よりも好ましい。また、安定性の観点でスピロオキサジン化合物の方がスピロピラン化合物よりも好ましい。

30

40

【0072】

スピロピラン及びスピロオキサジン系化合物の具体例としては、特開平5-206489号、特開平6-199827号、特開平5-72668号、特開平6-95291号、特開平6-199827号、特開平7-17978号、特開平8-290667号、特開平7-138251号、特開平7-258245号、特開平7-300484号、特開平8-245627号、特開平8-291176号、特開平9-241626号、特開平9-323990号、特表平11-503117号、特開2000-281920号、特開2002-332480号、特表2003-535095号、特開2006-96027号の各公報に記載の化合物を用いることができる。また、「Chemistry and

50

Applications of Leuco Dyes」(Ramaiah Muthyala 編、Plenum Press 発行、1997年)のChapter 1 : Spiropyran Leuco Dyesに記載の化合物や、「Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Volume 2 : Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism」(John C. Crano and Robert J. Guglielmetti 編、Kluwer Academic/Plenum Publishers 発行、1999年)のChapter 10 : Thermochromism of Organic Compoundsに記載の化合物や、「Chemistry and Applications of Leuco Dyes」(Ramaiah Muthyala 編、Plenum Press 発行、1997年)のChapter 10 : Thermochromism of Organic Compoundsに記載の化合物も使用できる。

10

【0073】

上記酸発色剤は、分子内にヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、又は末端エチレン性不飽和結合性基を有するものがより好ましい。分子中にヒドロキシ基、アミノ基、又はイソシアネート基を有するとマイクロゲル合成時の壁材と反応することにより、感光液調製中又は塗布後の酸発色剤の溶出を防ぐことができる。末端エチレン性不飽和結合性基を有すると(A)成分用のモノマーと反応することにより、同様に溶出を防ぐことができる。

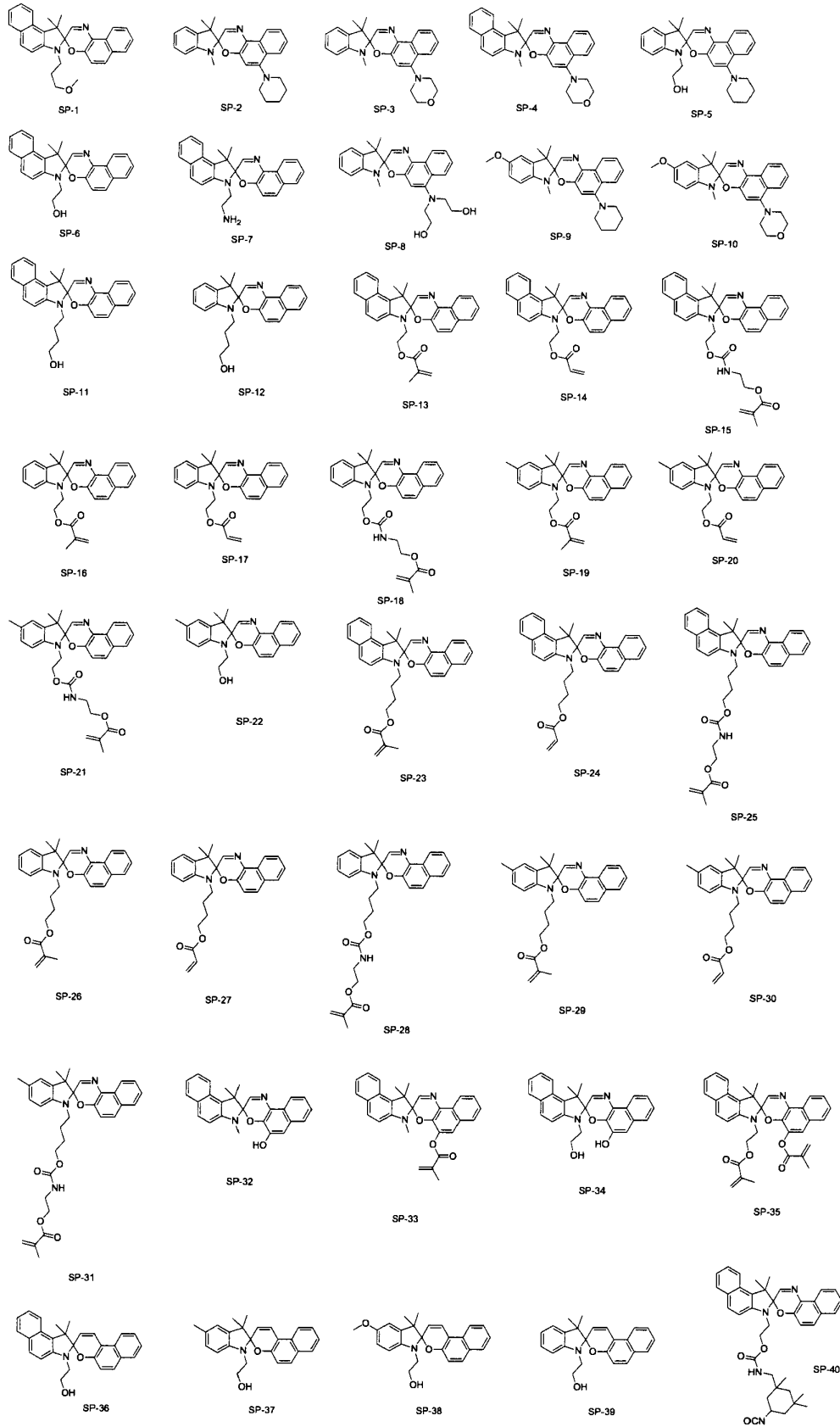
20

【0074】

以下に本発明に用いられる内包される酸発色剤の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0075】

【化 1 1】



【0076】

酸発色剤のマイクロゲル固形分量中の含有量は、5～50質量%が望ましく、7～30質量%が更に望ましく、10～20質量%が最も望ましい。

【0077】

10

20

30

40

50

〔バインダーポリマー〕

バインダーポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

また、発色感光性組成物を平版印刷版原版の画像記録層に応用した場合は、画像部の皮膜強度を向上するため、特開2008-195018号公報に記載のような架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているバインダーポリマーが好ましいものとして挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

【0078】

10

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

【0079】

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

20

【0080】

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

【0081】

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

30

【0082】

また、平版印刷版原版の画像記録層に応用する場合は、本発明のバインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

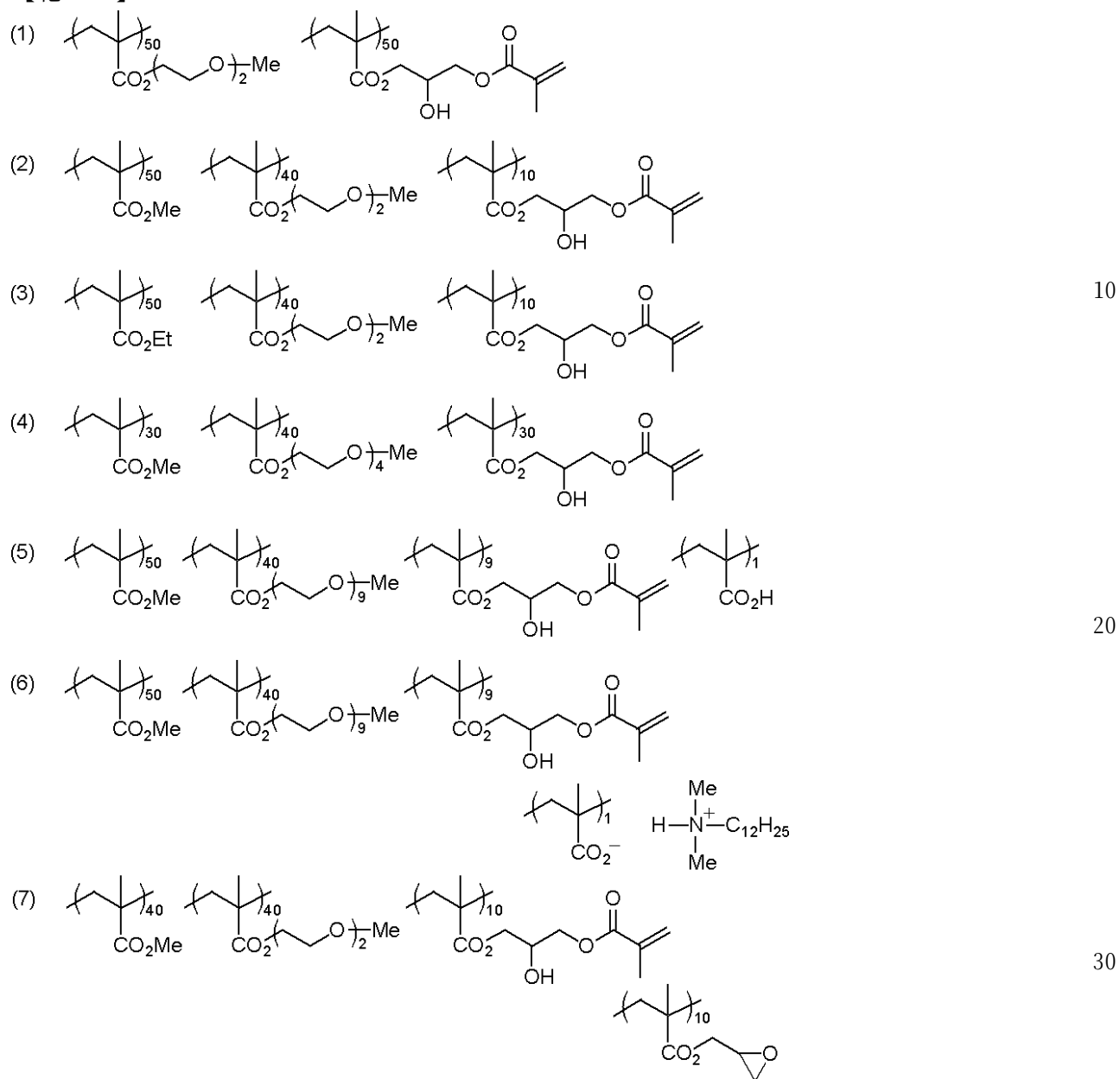
【0083】

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

【0084】

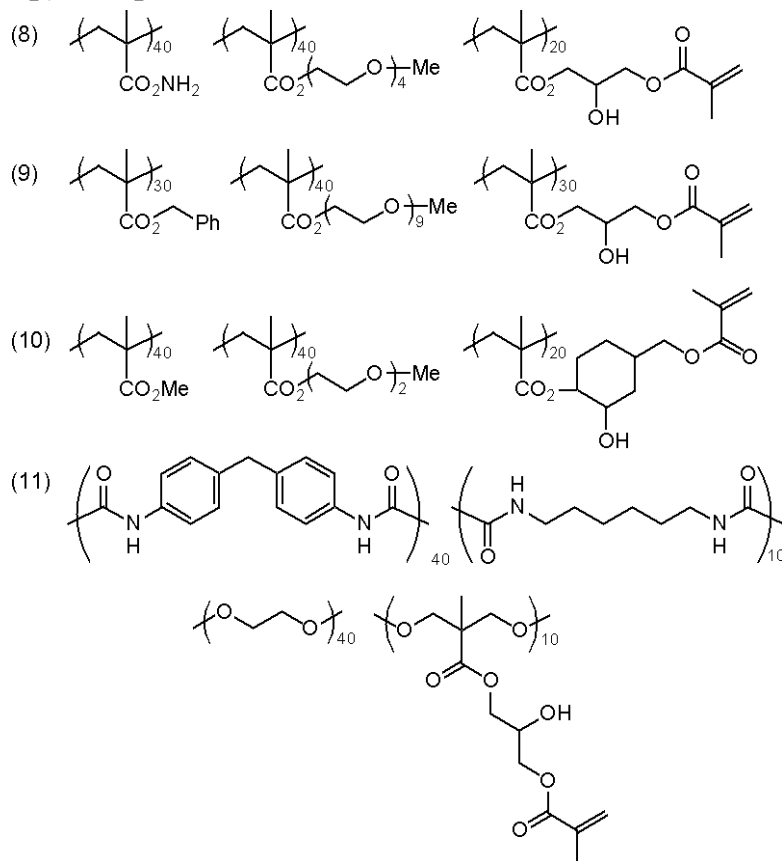
40

【化 1 2】



【 0 0 8 5 】

【化 1 3】



10

20

【0086】

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

【0087】

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

30

【0088】

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

【0089】

（発色感光性組成物の応用）

上記発色感光性組成物には、目的に応じて上記以外の添加物を含有できる。そのような組成物を適当な溶剤に溶解又は分散した液を支持体などに塗布、乾燥して、発色感光性組成物膜を形成して、画像形成材料がつくられる。画像形成材料としては、平版印刷版原版、プリント配線基盤、カラーフィルター、フォトマスクなど、赤外線の画像露光による発色及び重合硬化を利用する画像形成材料が挙げられる。なかでも、平版印刷版原版の製造に好適である。用いる赤外線としては赤外線レーザーが好ましい。

40

以下では、上記発色感光性組成物を用いた平版印刷版原版、特に機上現像型の平版印刷版原版について詳細に説明する。

【0090】

[平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、支持体と、前記の発色感光性組成物を含有する画像記録層を、この順に有することを特徴とする。本発明の平版印刷版原版は、画像記録層上に保護層、支持体と画像記録層の間に下塗り層を有してもよい。必要に応じて、更にその他の層

50

を有してもよい。

【0091】

〔画像記録層〕

本発明に用いられる画像記録層は、前記の発色感光性組成物を含有する。また、画像記録層はマイクロゲル外に、光開始剤、赤外線吸収染料、及び重合性化合物を含有する。更に必要に応じて、種々の添加物を含有することができる。

マイクロゲル外に含有される光開始剤及び赤外線吸収染料は、粒子内と同一でも異なってもよく、発色感光性組成物に関する前記説明中に記載されたものの中から選ばれる。

以下では、前記発色感光性組成物以外の画像記録層の成分、画像記録層の形成方法などについて説明する。

【0092】

(E) 重合性化合物

本発明に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、を含む参考文献に記載されている。

【0093】

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の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-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の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,

10

20

30

40

50

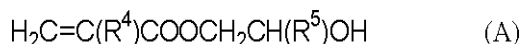
6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0094】

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。

【0095】

【化14】



【0096】

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

【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。

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

【0098】

これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5~75質量%、更に好ましくは10~70質量%、特に好ましくは15~60質量%の範囲で使用される。

【0099】

(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ヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、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。

【0100】

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。

【0101】

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

10

【0102】

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。

【0103】

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。

20

【0104】

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。

30

【0105】

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。

【0106】

（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。

40

【0107】

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，

50

7-ジスルホナートなどが挙げられる。

【0108】

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号公報の段落番号[0021]～[0037]、特開2009-90645号公報の段落番号[0030]～[0057]に記載の化合物などが挙げられる。

【0109】

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号公報の段落番号[0089]～[0105]に記載のポリマーが挙げられる。

【0110】

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分子量(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。

【0111】

<還元比粘度の測定方法>

30%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、ウベローデ還元比粘度管(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。

【0112】

【数1】

$$\text{還元比粘度 (ml/g)} = \frac{\text{サンプル溶液の流出時間 (秒)} - \text{ブランクの流出時間 (秒)}}{\text{ブランクの流出時間 (秒)}} \times \frac{3.33 \text{ (g)} \times \frac{30}{100}}{20 \text{ (ml)}}$$

【0113】

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 Mw 6.0 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 Mw 7.0 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 Mw 6.5 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 Mw 6.5 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=1,3-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20/80 Mw 7.5 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 Mw 6.5 万)

【0114】

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

【0115】

(その他の成分)

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 [0060] に記載の化合物及び添加量が好ましい。

【0116】

(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 0.3~3.0 g/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。

【0117】

〔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。

【0118】

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に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。又、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。

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

10

20

30

40

50

、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、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水性基としては、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。

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、特開2005-125749、特開2006-239867、特開2006-215263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。

【0119】

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1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、最も好ましくは0.2~5.5mmol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。

【0120】

本発明の下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-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。

【0121】

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

【0122】

〔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0.10~1.2μmであるのが好ましい。

【0123】

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。

【0124】

〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることが好ましい。保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

【0125】

このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシ基又はスルホ基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216、特開2006-259137号公報記載の変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

【0126】

また、保護層には酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

また、保護層には、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を保護層に含有させることもできる。

【0127】

保護層は、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、0.01～10 g/m²の範囲であることが好ましく、0.02～3 g/m²の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02～1 g/m²の範囲である。

【0128】

〔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キと湿し水が用いられる。

以下、更に詳細に説明する。

【0129】

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760～1200 nm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100 mW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10～300 mJ/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。

【0130】

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。

【0131】

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。

【0132】

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】

【0133】

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、分子量は質量平均分子量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0134】

[マイクロゲルの合成例]

合成例中、(A)～(D)成分として記載のM-1、I-1、IR-1、SP-3などは、各成分の説明に記載の例示化合物番号を示す。

【0135】

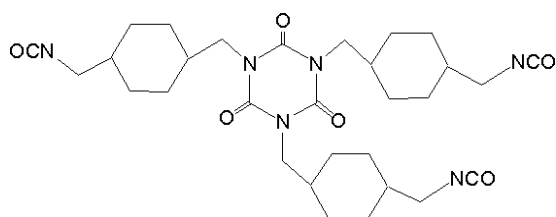
実施例1記載のマイクロゲル(MG-1)の合成

油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート（三井化学ポリウレタン製；75%酢酸エチル溶液）4.46g、トリメチロールプロパン（6モル）とキシレンジイソシアナート（18モル）を付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン（1モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90）を付加させた付加体（三井化学ポリウレタン製；50%酢酸エチル溶液）10g、(A)成分用のモノマーM-1 3.0g、重合開始剤V-60（和光純薬株式会社製）0.02g、(B)成分としてI-2 2.0g、(C)成分としてIR-1 0.8g及びパイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1gを酢酸エチル7g、メチルエチルケトン10gに溶解した。水相として蒸留水30gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水20gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これをマイクロゲルとした。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2μmであった。

【0136】

【化15】

多官能イソシアナート



【0137】

実施例11記載のマイクロゲル(MG-10)の合成

油相成分に(A)成分としてM-2 3.0g、(B)成分としてI-1 2.0g、

(C)成分としてIR-5 0.8 g、(D)成分としてSP-3 2.0 gを加えた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-10を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0138】

実施例49記載のマイクロゲル(MG-48)の合成

(A)成分用のモノマーとしてM-1 2.1 g、M-2 0.9 g、(B)成分としてI-1 2.0 g、(D)成分としてSP-13 2.0 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-48を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0139】

実施例50記載のマイクロゲル(MG-49)の合成

(A)成分用のモノマーとしてM-1 2.1 g、M-3 0.9 g、(B)成分としてI-1 2.0 g、(D)成分としてSP-13 2.0 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-49を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0140】

実施例51記載のマイクロゲル(MG-50)の合成

(A)成分用モノマーとしてM-1 2.1 g、M-5 0.9 g、(B)成分としてI-1 2.0 g、(D)成分としてSP-13 2.0 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-50を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0141】

実施例52記載のマイクロゲル(MG-51)の合成

(A)成分用モノマーとしてM-1 2.1 g、M-8 0.9 g、(B)成分としてI-1 2.0 g、(D)成分としてSP-13 2.0 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-51を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0142】

比較例8記載のマイクロゲル(MG-58)の合成

(A)成分用モノマーとしてM-1 1.95 g、ノルマルヘキシルメタクリレート(M-14) 1.05 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-58を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0143】

比較例9記載のマイクロゲル(MG-59)の合成

(A)成分用モノマーとしてノルマルブチルメタクリレート(M-13) 3.00 gを用いた以外はMG-1と同様の合成を行い、MG-59を得た。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0144】

[実施例1及び比較例1]

感光性組成物

(1)発色感光性組成物膜1の作製

下記感光性組成物溶液(1)を調製し、厚さ0.18 mmのポリエステルフィルム上に乾燥塗布量が1.0 g/m²になるようにバー塗布した後、100℃60秒でオープン乾燥して、発色感光性組成物膜1を作製した。

【0145】

<感光性組成物溶液(1)>

・バインダーポリマー(1)〔下記構造〕	0.636 g
・マイクロゲル(MG-1)	1.900 g
・フッ素系界面活性剤(1)〔下記構造〕	0.008 g

10

20

30

40

50

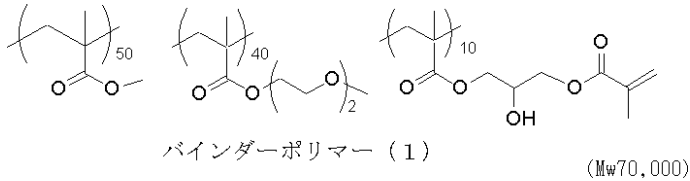
- ・ 2-ブタノン 1. 091 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8. 609 g

【0146】

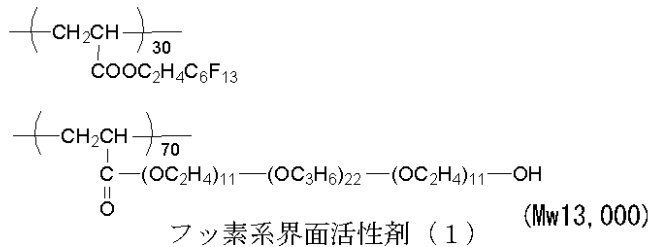
上記の、バインダーポリマー（1）、及びフッ素系界面活性剤（1）の構造は以下に示す通りである。

【0147】

【化16】



10



【0148】

（2）発色感光性組成物膜 2～4 の作製

上記感光液（1）のマイクロゲル（MG-1）の代わりに各々表1記載のマイクロゲルを用いた以外は発色感光性組成物膜1の作製と同様にして発色感光性組成物膜2～4（比較例1～3用）を作製した。

【0149】

（3）発色感光性組成物膜の評価

得られた発色感光性組成物膜を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力11.7W、外面ドラム回転数250rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。

露光直後と、露光後そのまま暗所、室温の条件で2時間経過後に、発色を測定した。また、60℃、湿度70%RHの条件下、3日間強制経時させた感光性組成物膜の露光直後の発色も測定した。

30

発色は、L*a*b*表色系のL値（明度）を用い、露光部のL値と未露光部のL値の差ΔLで表記した。ΔLの値が大きい程、発色性が優れることを意味する。測定は、KONICA-MINOLTA製分光測色計CM2600dとオペレーションソフトCM-S100Wを用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。結果を表1に示す。

【0150】

【表 1】

表 1 実施例 1 及び比較例 1～3

	発色 感光性 組成物膜	合成 マイクロ ゲル	マイクロゲル				ΔL		
			(A)T _g >50℃以上 であるポリマー		(B) 光開始剤	(C) 赤外線 吸収 染料			
			構成 モノマー	T _g (℃)			露光 直後	露光 2 時間後	強制 経時後
実施例1	1	MG-1	M-1	105	I-2	IR-1	5.5	4.0	5.0
比較例1	2	MG-54	無し	-	I-2	IR-1	5.0	1.5	4.5
比較例2	3	MG-56	M-2	117	I-2	無し	0.0	0.0	0.0
比較例3	4	MG-57	M-2	117	無し	IR-1	0.5	0.5	0.5

【0151】

なお、表 1 中のマイクロゲル MG-54、56、57 は (A)～(C) 成分として、表 1 に記載のものを用いた以外は、マイクロゲル MG-1 と同様に合成した。

【0152】

表 1 の結果から、本発明の発色感光性組成物を用いると高発色が得られ、しかも発色後に経時しても高発色が保持されることが明らかである。更に保存安定性も良好で、塗布後の組成物膜は強制経時後に露光しても高発色が得られる。

【0153】

[実施例 2～54、比較例 4～10]

平版印刷版原版

1. 平版印刷版原版 (1)～(51)、(54)～(60) の作製

(1) 支持体の作製

厚み 0.3 mm 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°C で 30 秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0.3 mm の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 $25\ \mu\text{m}$ のパミュー水懸濁液 (比重 $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$) 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°C 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°C で 20 質量% 硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3\ \text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0154】

次に、60 Hz 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°C 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 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で $30\ \text{A}/\text{dm}^2$ 、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 $175\ \text{C}/\text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0155】

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 $50\ \text{C}/\text{dm}^2$ 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 $15\ \text{A}/\text{dm}^2$ で $2.5\ \text{g}/\text{m}^2$ 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℃で10秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体(2)を得た。Siの付着量は10mg/m²であった。この基板の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

【0156】

(2) 下塗り層の形成

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

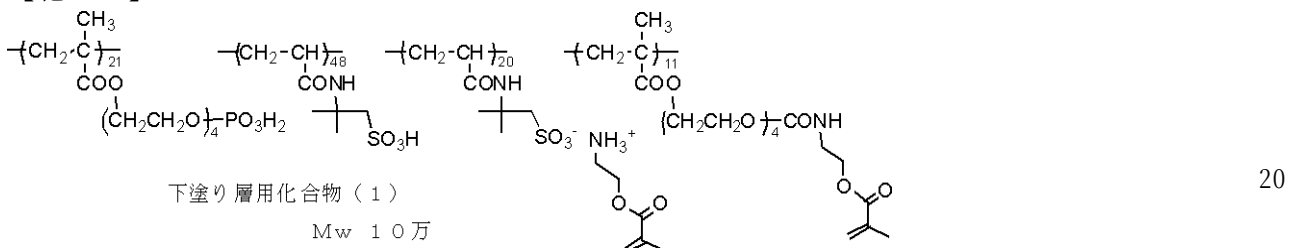
【0157】

<下塗り層用塗布液(1)>

・下記構造の下塗り層用化合物(1)	0.18g	10
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10g	
・メタノール	55.24g	
・水	6.15g	

【0158】

【化17】



【0159】

(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℃60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

【0160】

<画像記録層塗布液(1)>

・バインダーポリマー(1)〔上記構造〕	0.240g	30
・ミクロゲル(表2～4記載の合成ミクロゲル)	1.900g	
・シアニン色素〔IR-1〕	0.015g	
・光開始剤〔I-2〕	0.100g	
・重合性化合物		

トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート

(NKエステルA-9300、新中村化学(株)製) 0.192g

・低分子親水性化合物

トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 0.062g

・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕

感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕 0.055g

・感脂化剤

ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩 0.018g

・感脂化剤

アンモニウム基含有ポリマー

〔下記構造、還元粘度44ml/g〕 0.035g

・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕

2-ブタノン 1.091g

1-メトキシ-2-プロパノール 8.609g

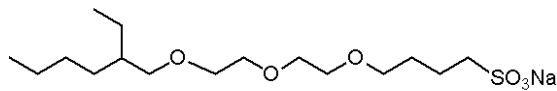
【0161】

上記の、低分子親水性化合物(1)、ホスホニウム化合物(1)、及びアンモニウム基

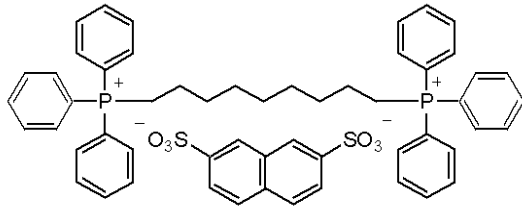
含有ポリマーの構造は、以下に示す通りである。

【0162】

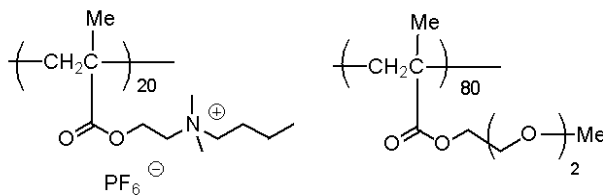
【化18】



低分子親水性化合物 (1)



ホスホニウム化合物 (1)



アンモニウム基含有ポリマー

【0163】

(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0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版 (1) ~ (51) [実施例2~52用]、及び平版印刷版原版 (54) ~ (60) [比較例4~10用]を得た。

【0164】

<保護層塗布液 (1)>

- | | |
|--|--------|
| ・無機質層状化合物分散液 (1) | 1.5 g |
| ・ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製CKS50、スルホン酸変性、
けん化度99モル%以上、重合度300) 6質量%水溶液 | 0.55 g |
| ・ポリビニルアルコール ((株) クラレ製PVA-405、
けん化度81.5モル%、重合度500) 6質量%水溶液 | 0.03 g |
| ・日本エマルジョン (株) 製界面活性剤
(エマレックス710) 1質量%水溶液 | 0.86 g |
| ・イオン交換水 | 6.0 g |

【0165】

(無機質層状化合物分散液 (1) の調製)

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

【0166】

2. 平版印刷版原版 (52) 及び (53) の作製

上記保護層塗布液 (1) において無機質層状化合物分散液 (1) を無添加とした保護層塗布液 (2) を使用した以外は平版印刷版原版 (2) 及び (23) とそれぞれ同様に作製して、平版印刷版原版 (52) 及び (53) [実施例53及び54用]を得た。

【0167】

3. 平版印刷版原版の評価

(1) 検版性

得られた平版印刷版原版(1)～(60)を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力11.7W、外面ドラム回転数250rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。検版のし易さは、 $L^*a^*b^*$ 表色系のL値(明度)を用い、露光部のL値と未露光部のL値の差 ΔL で表記した。 ΔL の値が大きい程、検版性が優れることを意味する。測定は、KONICA-MINOLTA製分光測色計CM2600dとオペレーションソフトCM-S100Wを用い、SCE(正反射光除去)方式で行った。SCE方式では、正反射光を除去し、拡散光だけを測定しているので、目視に近い色の評価となり、実際の人による検版とよく相関する。 ΔL は露光直後、露光後室温で2時間経過後、更に平版印刷版を60℃2日保管後露光した直後の計3回測定を行った。結果を表2～4に示す。

10

【0168】

(2) 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-6000 III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20 μ m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LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)ノ水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、LITHRONE 26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。

20

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2～4に示す。

【0169】

(3) 耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタ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2～4に示す。

30

【0170】

【表 2】

表 2 実施例 2～21

	平版 印刷版 原版	保護層 塗布液	合成 マイクロ ゲル	マイクロゲル						ΔL			耐刷 (万枚)	機上 現像性 (枚)
				(A)T _g ≥50℃のポリマー		(B) 光開始剤	(C) 赤外線 吸収染料	(D) 酸発色剤	直後	2 時間後	強制経時後			
				構成モノマー	T _g (℃)									
実施例2	(1)	(1)	MG-1	M-1	105	I-2	IR-1	無し	5.5	4.0	5.0	7	20	
実施例3	(2)	(1)	MG-2	M-2	117	I-2	IR-1	無し	5.5	4.0	5.0	7	20	
実施例4	(3)	(1)	MG-3	M-2	117	S-4	IR-5	無し	6.0	5.0	5.5	7	20	
実施例5	(4)	(1)	MG-4	M-2	117	I-1	IR-10	無し	5.5	5.5	5.0	7	20	
実施例6	(5)	(1)	MG-5	M-2	117	I-1	IR-30	無し	5.5	5.5	5.0	7	20	
実施例7	(6)	(1)	MG-6	M-2	117	S-16	IR-5	無し	5.0	5.0	4.5	7	20	
実施例8	(7)	(1)	MG-7	M-2	117	S-19	IR-5	無し	5.0	5.0	4.5	7	20	
実施例9	(8)	(1)	MG-8	M-2	117	S-19	IR-30	無し	6.0	6.0	5.5	7	20	
実施例10	(9)	(1)	MG-9	M-2	117	I-1	IR-5	SP-2	8.0	6.0	7.5	7	20	
実施例11	(10)	(1)	MG-10	M-2	117	I-1	IR-5	SP-3	8.0	6.0	7.5	7	20	
実施例12	(11)	(1)	MG-11	M-2	117	S-4	IR-5	SP-13	12.0	11.5	11.5	7	20	
実施例13	(12)	(1)	MG-12	M-3	87	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例14	(13)	(1)	MG-13	M-4	77	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例15	(14)	(1)	MG-14	M-5	54	I-2	IR-30	SP-13	12.0	11.5	11.5	7	20	
実施例16	(15)	(1)	MG-15	M-6	127	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例17	(16)	(1)	MG-16	M-7	77	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例18	(17)	(1)	MG-17	M-8	89	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例19	(18)	(1)	MG-18	M-9	165	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例20	(19)	(1)	MG-19	M-10	147	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例21	(20)	(1)	MG-20	M-11	97	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	

【0 1 7 1】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 実施例 22~41

	平版 印刷版 原版	保護層 塗布液	合成 ミクロ ゲル	ミクロゲル						ΔL			耐刷 (万枚)	機上 現像性 (枚)
				(A)T _g ≥50℃のポリマー		(B) 光開始剤	(C) 赤外線 吸収染料	(D) 融発色剤	直後	2 時間後	強制経時後			
				構成モノマー	T _g (℃)									
実施例22	(21)	(1)	MG-21	M-12	100	I-2	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例23	(22)	(1)	MG-22	M-2	117	I-1	IR-1	SP-23	11.0	9.0	10.5	7	20	
実施例24	(23)	(1)	MG-23	M-2	117	I-2	IR-1	SP-23	11.0	9.0	10.5	7	20	
実施例25	(24)	(1)	MG-24	M-2	117	S-3	IR-5	SP-23	9.0	6.0	8.5	7	20	
実施例26	(25)	(1)	MG-25	M-2	117	S-4	IR-5	SP-23	12.0	10.0	11.5	7	20	
実施例27	(26)	(1)	MG-26	M-2	117	S-10	IR-5	SP-23	9.0	6.0	8.5	7	20	
実施例28	(27)	(1)	MG-27	M-2	117	S-16	IR-5	SP-23	11.0	11.0	10.5	7	20	
実施例29	(28)	(1)	MG-28	M-2	117	S-19	IR-5	SP-23	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例30	(29)	(1)	MG-29	M-3	87	S-4	IR-1	SP-13	12.0	9.0	11.5	7	20	
実施例31	(30)	(1)	MG-30	M-3	87	S-4	IR-2	SP-13	10.0	7.0	9.5	7	20	
実施例32	(31)	(1)	MG-31	M-3	87	S-4	IR-4	SP-13	10.0	7.0	9.5	7	20	
実施例33	(32)	(1)	MG-32	M-3	87	S-4	IR-5	SP-13	12.0	9.0	11.5	7	20	
実施例34	(33)	(1)	MG-33	M-3	87	S-4	IR-7	SP-13	13.0	10.0	12.5	7	20	
実施例35	(34)	(1)	MG-34	M-3	87	S-4	IR-10	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例36	(35)	(1)	MG-35	M-3	87	S-4	IR-18	SP-13	11.5	11.5	11.0	7	20	
実施例37	(36)	(1)	MG-36	M-3	87	S-4	IR-30	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例38	(37)	(1)	MG-37	M-4	77	S-4	IR-5	SP-1	12.0	9.0	11.5	7	20	
実施例39	(38)	(1)	MG-38	M-4	77	S-4	IR-5	SP-2	10.0	7.0	9.5	7	20	
実施例40	(39)	(1)	MG-39	M-4	77	S-4	IR-5	SP-3	10.0	7.0	9.5	7	20	
実施例41	(40)	(1)	MG-40	M-4	77	S-4	IR-5	SP-6	12.0	12.0	11.5	7	20	

【0 1 7 2】

10

20

30

40

【表 4】

表 4 実施例 42～54 および比較例 4～10

	平版 印刷版 原版	保護層 塗布液	合成 マイクロ ゲル	マイクロゲル						ΔL			耐刷 (万枚)	機上 現像性 (枚)
				(A) $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ のポリマー		(B) 光開始剤	(C) 赤外線 吸収染料	(D) 酸発色剤	直後	2 時間後	強制経時後			
				構成モノマー	$T_g(^{\circ}\text{C})$									
実施例42	(41)	(1)	MG-41	M-4	77	S-4	IR-5	SP-11	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例43	(42)	(1)	MG-42	M-4	77	S-4	IR-5	SP-13	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例44	(43)	(1)	MG-43	M-4	77	S-4	IR-5	SP-23	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例45	(44)	(1)	MG-44	M-4	77	S-4	IR-5	SP-26	10.0	10.0	9.5	7	20	
実施例46	(45)	(1)	MG-45	M-4	77	S-4	IR-5	SP-32	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例47	(46)	(1)	MG-46	M-4	77	S-4	IR-5	SP-33	12.0	12.0	11.5	7	20	
実施例48	(47)	(1)	MG-47	M-4	77	S-4	IR-5	SP-36	9.0	9.0	7.5	7	20	
実施例49	(48)	(1)	MG-48	M-1/M-2	114	I-1	IR-1	SP-13	11.0	11.0	10.5	7	20	
実施例50	(49)	(1)	MG-49	M-1/M-3	91	I-1	IR-1	SP-13	11.0	11.0	10.5	7	20	
実施例51	(50)	(1)	MG-50	M-1/M-5	63	I-1	IR-1	SP-13	11.0	11.0	10.5	7	20	
実施例52	(51)	(1)	MG-51	M-1/M-8	94	I-1	IR-1	SP-13	11.0	11.0	10.5	7	20	
実施例53	(52)	(2)	MG-2	M-2	117	I-2	IR-1	無し	5.5	4.5	4.0	1	50	
実施例54	(53)	(2)	MG-23	M-2	117	I-2	IR-1	SP-23	11.0	10.0	9.5	1	50	
比較例4	(54)	(1)	MG-54	無し	-	I-2	IR-1	無し	5.0	1.5	1.5	5	20	
比較例5	(55)	(1)	MG-55	無し	-	I-2	IR-1	SP-13	10.0	3.5	1.5	5	20	
比較例6	(56)	(1)	MG-56	M-2	117	I-2	無し	無し	0.0	0.0	0.0	7	20	
比較例7	(57)	(1)	MG-57	M-2	117	無し	IR-1	無し	0.5	0.5	0.5	7	20	
比較例8	(58)	(1)	MG-58	M-1/M-14	44	I-2	IR-1	無し	5.0	1.5	1.5	5	20	
比較例9	(59)	(1)	MG-59	M-13	27	I-2	IR-1	無し	5.0	1.5	1.5	5	20	
比較例10	(60)	(1)	MG-60	M-14	-3	I-2	IR-1	無し	5.0	1.5	1.5	5	20	

【0173】

なお、表 2～4 中のマイクロゲル MG-2～9、11～47、52～53、55 及び 60 は (A)～(D) 成分として、表 2～4 に記載のものをを用いた以外は、マイクロゲル MG-1 又は MG-10 と同様に合成した。

【0174】

表 2～4 の結果から、本発明の平版印刷版原版を用いると高発色が得られ、しかも発色後に経時しても高発色が保持されることが明らかである。更に保存安定性も良好で、経時後の平版印刷版原版を露光しても高発色が得られる。また、予想外にモノマーを内包した

マイクロゲルは耐刷も向上している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 C 1/685 (2006.01) G 0 3 F 7/029
G 0 3 C 1/685

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2006-030342 (JP, A)
特開2006-096027 (JP, A)
特開2007-055224 (JP, A)
特開2011-063017 (JP, A)
特開2003-050442 (JP, A)
特開2007-041440 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7/00 ; G 0 3 F 7/00 4-7/18 ; 7/26-7/42