

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5699112号
(P5699112)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 N	1/14	(2006.01)	B 4 1 N	1/14	
G 0 3 F	7/00	(2006.01)	G 0 3 F	7/00	5 0 3
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5
G 0 3 F	7/029	(2006.01)	G 0 3 F	7/029	
B 4 1 C	1/10	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 7

請求項の数 17 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2012-167651 (P2012-167651)

(22) 出願日

平成24年7月27日(2012.7.27)

(65) 公開番号

特開2014-24278 (P2014-24278A)

(43) 公開日

平成26年2月6日(2014.2.6)

審査請求日

平成26年2月5日(2014.2.5)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100151194

弁理士 尾澤 俊之

(74) 代理人 100164758

弁理士 長谷川 博道

(72) 発明者 藤木 優壯

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 亀田 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平版印刷版原版及びその製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、画像露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水を供給して未露光部を除去することにより画像形成可能な画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層が、(A)赤外線吸収剤、(B)ラジカル発生剤、(C)重合性化合物、及び(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子を含有する平版印刷版原版。

【請求項 2】

上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子の粒子サイズが、50～500nmである請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子において、変色性化合物が、光、酸又は熱により色の変化を生ずる化合物である請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

上記変色性化合物が、光により色の変化を生ずる化合物である請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

上記光により色の変化を生ずる化合物が、シアニン色素である請求項4に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

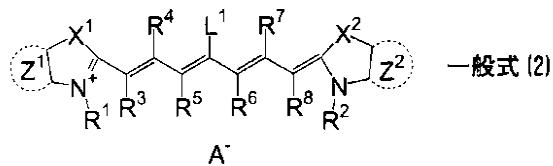
上記シアニン色素が、下記一般式(2)で表されるシアニン色素である請求項5に記載の

10

20

平版印刷版原版。

【化1】

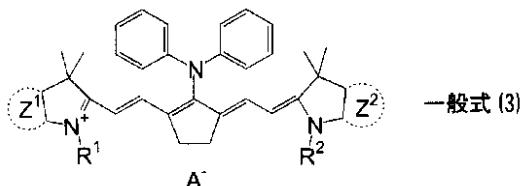


一般式(2)中、L¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂又は-Y³-L²を表す。
Y³は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L²は、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香環基又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。X¹およびX²は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子または炭素原子数1~2個以下のジアルキルメチレン基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。R³、R⁴、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~2以下の炭化水素基を表す。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、炭化水素基をあらわすか、あるいは、R⁵とR⁶とが互いに連結して5員環又は6員環を形成してもよい。A⁻は、対アニオンを表す。

【請求項7】

上記シアニン色素が、下記一般式(3)で表されるシアニン色素である請求項6に記載の平版印刷版原版。

【化2】



一般式(3)中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。A⁻は、対アニオンを表す。

【請求項8】

上記シアニン色素を内包するメソポーラスシリカ粒子が、更にオニウム塩を内包する請求項5~7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項9】

上記オニウム塩が、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩である請求項8に記載の平版印刷版原版。

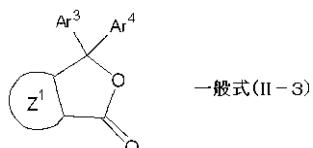
【請求項10】

上記変色性化合物が、酸により色の変化を生ずる化合物である請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項11】

上記酸により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(I I - 3)で示される化合物である請求項10に記載の平版印刷版原版。

【化3】



一般式(I I - 3)中、Ar³及びAr⁴は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリ

10

20

30

40

50

ー^ル基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、Z¹は芳香族炭化水素環又はヘテロ環を表す。

【請求項 1 2】

上記変色性化合物が、熱により色の変化を生ずる化合物である請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 3】

上記熱により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(ⅠB)で示される化合物である請求項1 2に記載の平版印刷版原版。

【化 4】



10

一般式(ⅠB)中、X'はN R¹、O又はSを表す。R¹は炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数6~19のアリール基のいずれかを表し、及びはそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団を表す。Q'はO、SまたはC R² R³を表わす。R²及びR³はそれぞれ炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数6~19のアリール基を表わすか、あるいは、R²及びR³が互いに結合して、炭素数3~20の環を形成してもよい。Y'はN、OまたはSを表す。Z'はCHまたはNを表す。

20

【請求項 1 4】

上記画像記録層が、(F)ボレート化合物を含有する請求項1~1 3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 5】

上記ボレート化合物が、テトラアリールボレートである請求項1 4に記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 6】

30

上記画像記録層上に、保護層を有する請求項1~1 5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 7】

請求項1~1 6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーにより画像様に露光し、印刷機に装着して湿し水及びインキを供給することにより未露光部の画像記録層を除去する製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、平版印刷版原版及びその製版方法に関し、特に、露光後の可視画像の認識性(検版性)、機上現像性、耐刷性に優れた平版印刷版原版とその製版方法に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

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

この平版印刷版を作製するため、従来は、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層(

50

画像形成層、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形成層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像形成層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

【0003】

平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版作業は、簡易化が進み、画像露光に関しては、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いる。すなわち、レーザーやレーザーダイオードを用いて、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版原版を走査露光し、現像して平版印刷版が得られる。

【0004】

また、画像露光後の現像処理に関しては、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、現像処理の簡易化や無処理化が指向されている。

簡易な現像処理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、従来の現像処を行わず、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。

【0005】

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く、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。

【0006】

機上現像可能な平版印刷版としては、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形成層(感熱層)を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献3には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像形成層(感光層)を設けた平版印刷版原版が記載されている。さらに、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形成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。

【0007】

一般に、印刷版を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では、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形成されるので、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、印刷版を取り付ける段階で印刷版上の画像が認識できず、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、露光領域が変色又は消色する、いわゆる焼き出し画像が形成されることが要求されている。

【0008】

焼き出し画像を形成するために、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)。さらに、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)。

【0009】

更に、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剤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

10

20

30

40

50

し画像が得られることが記載されている。

これらによれば、露光部において変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、未だ十分でなく、実用的な観点からはさらなる検版性の向上が要望されている。

【0010】

特に、機上現像型平版印刷版原版は、露光後に印刷機上で、非画像部の画像記録層に湿し水を浸透させ、湿し水とインキにより未露光部分の画像記録層を除去するため、画像記録層は親水的である必要である。他方、色の変化を生ずる化合物は通常疎水性であるため、この化合物を画像記録層に含有させると、画像記録層の親水性が劣化し、機上現像性が低下する。また、色の変化を生ずる化合物は、親水的な画像記録層中に存在すると、分解しやすくなること、及び、露光後色の変化を生じた化合物も分解しやすいことにより、色の変色が少なくなり、又、経時により色の変色が減少する傾向にあった。このように、従来、検版性と機上現像性を両立させることは困難であった。

10

【0011】

他方、特許文献9には、アルミニウム置換メソポーラスシリカからなる無機物質と、電子供与体部位と電子受容体部位とが結合してなる有機物質とから形成された無機有機複合体を、光触媒、光増感剤、色素、酸化剤、還元剤、電池、色素増感型太陽電池、有機EL素子などとして用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0012】

【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

【特許文献9】特開2010-280512号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、画像露光後の可視画像の認識性(検版性)、機上現像性、耐刷性に優れた、特に、機上現像型の平版印刷版原版及びその製版方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

<1> 支持体上に、画像露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水を供給して未露光部を除去することにより画像形成可能な画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層が、(A)赤外線吸収剤、(B)ラジカル発生剤、(C)重合性化合物、及び、(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子を含有する平版印刷版原版。

40

<2> 上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子の粒子サイズが、50~500nmである<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ粒子において、変色性化合物が、光、酸又は熱により色の変化を生ずる化合物である<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版。

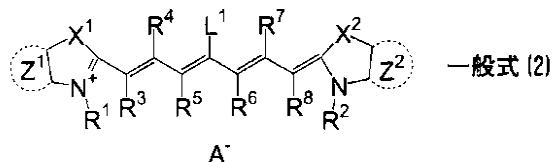
<4> 上記変色性化合物が、光により色の変化を生ずる化合物である<3>に記載の平版印刷版原版。

<5> 上記光により色の変化を生ずる化合物が、シアニン色素である<4>に記載の平版印刷版原版。

50

< 6 > 上記シアニン色素が、下記一般式(2)で表されるシアニン色素である<5>に記載の平版印刷版原版。

【化101】



一般式(2)中、L¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂又は-Y³-L²を表す。

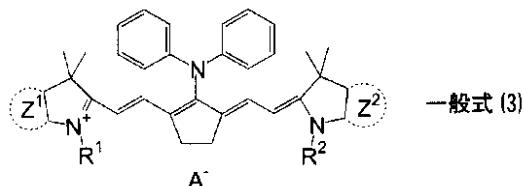
10

Y³は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L²は、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香環基又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。X¹およびX²は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。R³、R⁴、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数12以下の炭化水素基を表す。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、炭化水素基をあらわすか、あるいは、R⁵とR⁶とが互いに連結して5員環又は6員環を形成してもよい。A⁻は、対アニオンを表す。

<7> 上記シアニン色素が、下記一般式(3)で表されるシアニン色素である<6>に記載の平版印刷版原版。

20

【化102】



一般式(3)中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。A⁻は、対アニオンを表す。

30

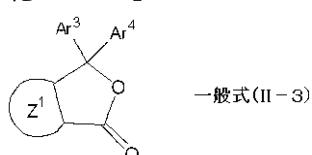
<8> 上記シアニン色素を内包するメソポーラスシリカ粒子が、更にオニウム塩を内包する請求項<5>~<7>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

<9> 上記オニウム塩が、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩である<8>に記載の平版印刷版原版。

<10> 上記変色性化合物が、酸により色の変化を生ずる化合物である<3>に記載の平版印刷版原版。

<11> 上記酸により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(I I - 3)で示される化合物である<10>に記載の平版印刷版原版。

【化103】



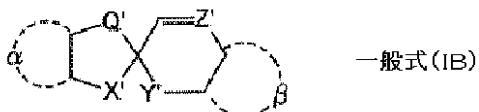
一般式(I I - 3)中、Ar³及びAr⁴は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、Z¹は芳香族炭化水素環又はヘテロ環を表す。

<12> 上記変色性化合物が、熱により色の変化を生ずる化合物である<3>に記載の平版印刷版原版。

50

< 1 3 > 上記熱により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(1B)で示される化合物である<12>に記載の平版印刷版原版。

【化104】



一般式(1B)中、X'はNR¹、O又はSを表す。R¹は炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数6~19のアリール基のいずれかを表し、及びはそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団を表す。Q'はO、SまたはCR²R³を表わす。R²及びR³はそれぞれ炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数6~19のアリール基を表わすか、あるいは、R²及びR³が互いに結合して、炭素数3~20の環を形成してもよい。Y'はN、OまたはSを表す。Z'はCHまたはNを表す。

<14> 上記画像記録層が、(F)ボレート化合物を含有する<1>~<13>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

<15> 上記ボレート化合物が、テトラアリールボレートである<14>に記載の平版印刷版原版。

<16> 上記画像記録層上に、保護層を有する<1>~<15>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

<17> <1>~<16>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーにより画像様に露光し、印刷機に装着して湿し水及びインキを供給することにより未露光部の画像記録層を除去する製版方法。

本発明は、上記<1>~<17>に記載の平版印刷版原版及び製版方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

1. 支持体上に、画像露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水を供給して未露光部を除去することにより画像形成可能な画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層が、(A)赤外線吸収剤、(B)ラジカル発生剤、(C)重合性化合物及び(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを含有する平版印刷版原版。

【0015】

2. 上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカにおいて、変色性化合物が、光、酸又は熱により色の変化を生ずる化合物である1.に記載の平版印刷版原版。

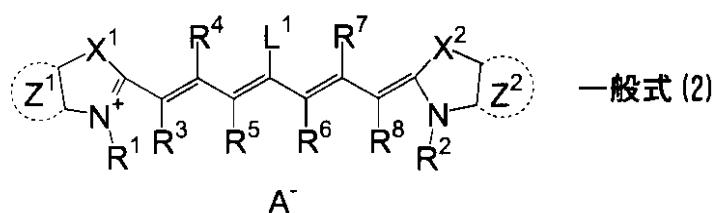
3. 上記変色性化合物が、光により色の変化を生ずる化合物である2.に記載の平版印刷版原版。

4. 上記光により色の変化を生ずる化合物が、シアニン色素である3.に記載の平版印刷版原版。

5. 上記シアニン色素が、下記一般式(2)で表されるシアニン色素である4.に記載の平版印刷版原版。

【0016】

【化1】



10

20

30

40

50

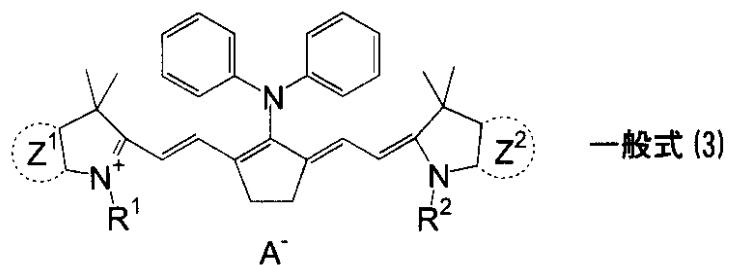
【0017】

一般式(2)中、 L^1 は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂又は-Y³-L²を表す。Y³は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L²は、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香環基又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。X¹およびX²は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。R³、R⁴、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数12以下炭化水素基を表す。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、炭化水素基をあらわすか、あるいは、R⁵とR⁶とが互いに連結して5員環又は6員環を形成してもよい。A⁻は、対アニオンを表す。

6. 上記シアニン色素が、下記一般式(3)で表されるシアニン色素である5.に記載の平版印刷版原版。

【0018】

【化2】



【0019】

一般式(3)中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、芳香環又はヘテロ芳香環を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。A⁻は、対アニオンを表す。

7. 上記シアニン色素を内包するメソポーラスシリカが、更にオニウム塩を内包する請求4.~6.のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

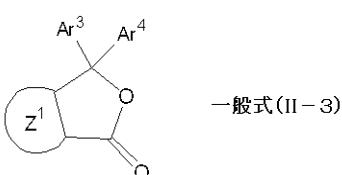
8. 上記オニウム塩が、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩である7.に記載の平版印刷版原版。

9. 上記変色性化合物が、酸により色の変化を生ずる化合物である2.に記載の平版印刷版原版。

10. 上記酸により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(I I - 3)で示される化合物である9.に記載の平版印刷版原版。

【0020】

【化3】



【0021】

一般式(I I - 3)中、Ar³及びAr⁴は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、Z¹は芳香族炭化水素環又はヘテロ環を表す。

11. 上記変色性化合物が、熱により色の変化を生ずる化合物である2.に記載の平版印刷版原版。

12. 上記熱により色の変化を生じる化合物が、下記一般式(I B)で示される化合物である11.に記載の平版印刷版原版。

【0022】

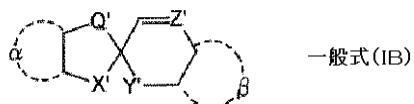
10

20

30

40

【化4】



【0023】

一般式(IVB)中、X'はNR¹、O又はSを表す。R¹は炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～19のアリール基のいずれかを表し、及びY'はそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団を表す。Q'はO、SまたはCR²R³を表わす。R²及びR³はそれぞれ炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～19のアリール基を表わすか、あるいは、R²及びR³が互いに結合して、炭素数3～20の環を形成してもよい。Y'はN、OまたはSを表す。Z'はCHまたはNを表す。

13. 上記画像記録層が、(F)ボレート化合物を含有する1.～12.のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

14. 上記ボレート化合物が、テトラアリールボレートである13.に記載の平版印刷版原版。

15. 上記画像記録層上に、保護層を有する1.～14.のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

16. 1.～15.のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーにより画像様に露光し、印刷機に装着して湿し水及びインキを供給することにより未露光部の画像記録層を除去する製版方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、画像露光後の可視画像の認識性(検版性)、機上現像性、耐刷性に優れた、特に、機上現像型の平版印刷版原版及びその製版方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明によれば、平版印刷版原版の画像記録層に、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを含有させることによって、製版により、可視画像の認識性(検版性)、機上現像性、耐刷性が共に良好な平版印刷版を得ることができる。

本発明の作用機構は必ずしも明確ではないが、比較的親水的な表面を有するメソポーラスシリカを用い、細孔内部に変色性化合物を内包させることによって、画像記録層の親水性を維持しつつ変色性化合物を画像記録層の親水的環境から隔離することができると考えられる。更に、変色性化合物が、メソポーラスシリカの細孔内に内包され、画像記録層中の他の成分から隔離されることによって、変色性化合物の分解が抑制され、また変色反応を促進できると推定される。また変色後も、他の成分から隔離されることによって退色反応が抑制されると推定される。更に、メソポーラスシリカが印刷時の衝撃を緩和することで、耐刷性が向上すると推定される。

【0026】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層を有し、画像記録層が、(A)赤外線吸収剤、(B)ラジカル発生剤、(C)重合性化合物、及び(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを含有することを特徴とする。本発明の平版印刷版原版は、画像露光後、印刷機上において機上現像により平版印刷版を作製することができる。

本発明の平版印刷版原版は、必要に応じて、支持体と画像記録層の間に下塗り層を有することができる。また、本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層を有することができる。

以下、本発明の平版印刷版原版について説明する。

10

20

30

40

50

【0027】

〔画像記録層〕

本発明の平版印刷版原版における画像記録層は、(A)赤外線吸収剤、(B)ラジカル発生剤、(C)重合性化合物、及び(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴としている。

本発明の画像記録層は、上記成分の他に、必要に応じて、(E)バインダーポリマー、(F)ボレート化合物、(G)ポリマー微粒子などの成分を含有させることができる。更に、必要に応じて、上記以外の公知の化合物を含有させることもできる。

以下に、画像記録層に含有される各成分について、順次説明する。

10

【0028】

(A)赤外線吸収剤

本発明に用いられる(A)赤外線吸収剤は、好ましくは波長760～1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。本発明においては、焼き出し性を向上させる観点から染料が好ましい。

【0029】

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、ピラゾロンアゾ染料、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、メチル染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、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。

20

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号等の公報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号等の公報に記載されているメチル染料、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号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0030】

30

また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸收増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号明細書)記載のトリメチルチアピリリウム塩、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号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチルチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の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、染料として好ましい別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。

40

【0031】

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、インドレニンシアニン色素が挙げられる。

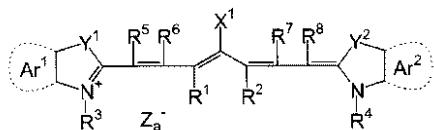
【0032】

シアニン色素としては、下記一般式(1)で示されるシアニン色素が好適に用いられる。

【0033】

【化5】

一般式(1)

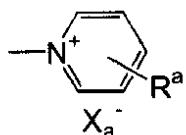


【0034】

一般式(1)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(L^1)_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。 X^2 は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環基又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。ここでヘテロ原子とは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ハロゲン原子又はセレン原子を表す。以下に示す基において、 X_a^- は、後述する Z_a^- と同義であり、 R^a は、水素原子又はアルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基及びハロゲン原子より選択される置換基を表す。視認性向上の観点から、 X^1 は、 $-NPh_2$ であることが好ましい。

【0035】

【化6】



20

【0036】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。画像形成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以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 と R^2 とは互いに結合して、5員環又は6員環を形成していることが好ましい。視認性向上の観点から、5員環を形成していることが特に好ましい。

【0037】

一般式(1)中、 A^{r1} 及び A^{r2} は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環基又はナフタレン環基が挙げられる。好ましい置換基としては、炭素原子数12以下の炭化水素基、ハロゲン原子又は炭素原子数12以下のアルコキシ基が挙げられる。視認性向上の観点から、電子供与性基であることが好ましく、具体的には炭素数12以下のアルコキシ基又は炭素数12以下のアルキル基であることがより好ましい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数12以下のジアルキルメチレン基を表す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20以下の炭化水素基を表す。好ましい置換基としては、炭素原子数12以下のアルコキシ基、カルボキシリル基又は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いてもよく、水素原子又は炭素原子数12以下の炭化水素基を表す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。

30

40

【0038】

一般式(1)中、 Z_a^- は、対アニオンを表す。ただし、一般式(1)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z_a^- は必要ない。画像形成層塗布液の保存安定性から、 Z_a^- で表される対アニオンとしては、好ましくは、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fosfateイオン、スルホン酸イオン又はテトラフェニルボレトイオンなどの有機ボレトイオンなどであり、より好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロfosfateイオン、アリールスルホン酸イオン又はテトラフェニルボレトイオンなどの有機ボレトイオンである。

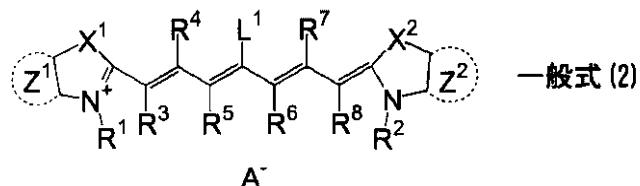
50

【0039】

シアニン色素のより好ましい例としては、下記一般式(2)で表される色素が挙げられる。

【0040】

【化7】



10

【0041】

一般式(2)中、 L^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NH_2$ 又は $-Y^3-L^2$ を表す。 Y^3 は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、 L^2 は、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香環基（ヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ハロゲン原子又はセレン原子を示す）又はヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を表す。

X^1 および X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素原子数12以下のジアルキルメチレン基を表す。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、芳香環基またはヘテロ芳香環基を表す。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数12以下の炭化水素基を表す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表すか、 R^5 と R^6 とが互いに連結して5員環または6員環を形成してもよい。 A^- は、対アニオンを表し、上記一般式(1)中の Z_a^- と同義であり、好ましい例も同様である。

20

上記各置換基又は環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、ハロゲン原子、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数6～12のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基又はシリル基などが挙げられる。

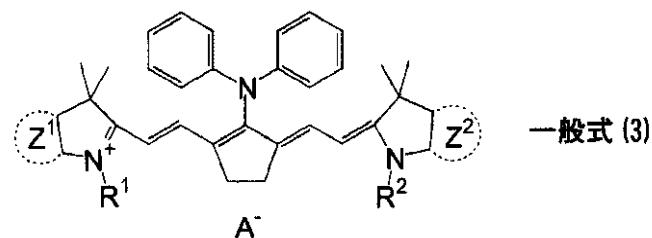
【0042】

30

シアニン色素の更に好ましい例としては、下記一般式(3)で表される色素が挙げられる。

【0043】

【化8】



40

【0044】

一般式(3)中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に芳香環またはヘテロ芳香環を表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 A^- は、対アニオンを表し、上記一般式(1)中の Z_a^- と同義であり、好ましい例も同様である。

上記各置換基又は環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、ハロゲン原子、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数6～12のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基又はシリル基などが挙げられる。

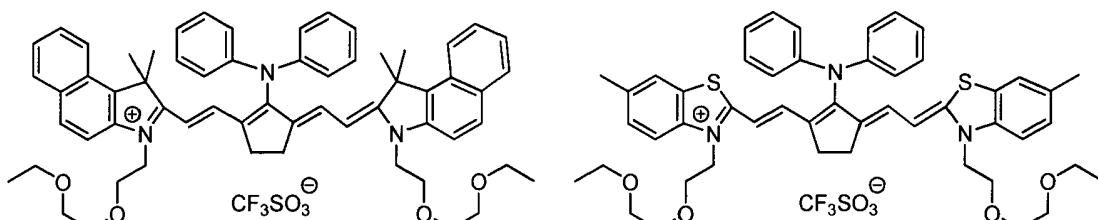
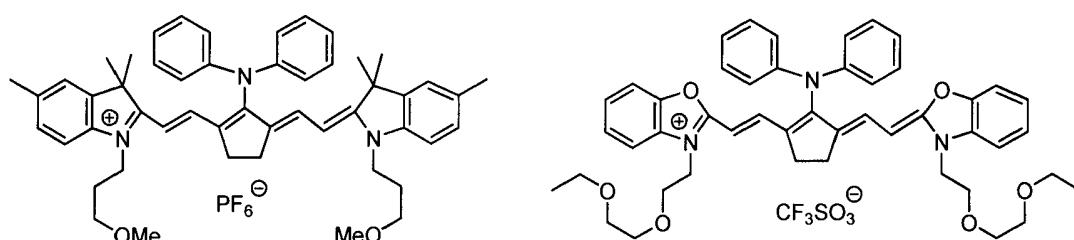
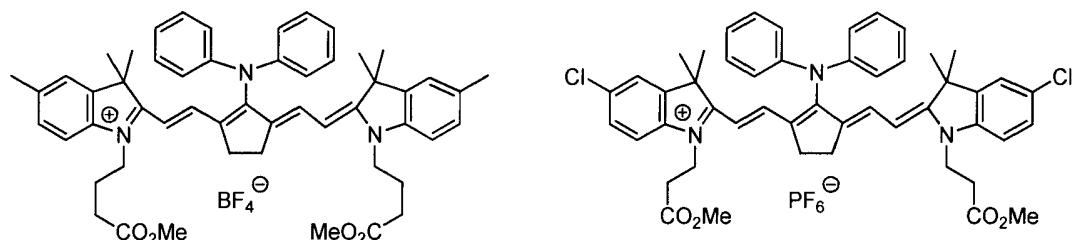
50

【0045】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(1)で表されるシアニン色素の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

【化9】



【0047】

本発明において使用される赤外線吸収顔料としては、市販の顔料並びに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)などに記載されている顔料が挙げられる。

【0048】

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。

【0049】

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挙げられる。表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(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)に詳細に記載されている。

10

20

30

40

50

【0050】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像形成層塗布液中での良好な安定性と画像形成層の良好な均一性が得られる。

【0051】

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、K D 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)に記載されている。10

【0052】

赤外線吸収剤の添加量は、画像形成層の全固形分に対し、通常 $0.001 \sim 50$ 質量%、好ましくは $0.005 \sim 30$ 質量%、特に好ましくは $0.01 \sim 10$ 質量%である。この範囲内で、画像形成層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高い感度が得られる。

【0053】

(B)ラジカル発生剤

本発明に用いられる(B)ラジカル発生剤は、(C)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。ラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。20

本発明におけるラジカル発生剤としては、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)ヘキサアリー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。

【0054】

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

【0055】

(b)カルボニル化合物としては、例えば、特開2008-195018号の段落番号[0024]に記載の化合物が好ましい。30

【0056】

(c)アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号に記載のアゾ化合物を挙げることができる。

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

【0057】

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

(f)アジド化合物としては、例えば、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサンを挙げることができる。40

【0058】

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

【0059】

(h)有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。

【0060】

(i)ジスルホン化合物としては、例えば、特開昭61-166544号、特開2002-328465号に記載の化合物が挙げられる。50

【0061】

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

【0062】

(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. Ball et al, Polymer, 21, 423 (1980) に記載のジアゾニウム塩、米国特許4,069,055号、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、欧州特許104,143号、米国特許出願公開2008/0311520号、特開平2-150848号、特開2008-195018号に記載のヨードニウム塩、欧州特許370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、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, p 478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号に記載のアジニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。
10

【0063】

好ましいラジカル発生剤としては、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩並びにヘキサアリールビイミダゾール化合物が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシリル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩である。具体例としては、ジフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシリオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシリオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム=テトラフェニルボラートが挙げられる。
30

【0065】

スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3,5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナートが挙げられる。
40

【0066】

アジニウム塩の例としては、1-シクロヘキシリメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシリオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシリメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、
50

ルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - シアノピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、3 , 4 - ジクロロ - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) ピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - ベンジルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - フェネチルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = p - トルエンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ペルフルオロブタンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ブロミド、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = テトラフルオロボラートが挙げられる。

【0067】

10

ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、2 , 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - プロモフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o , p - ジクロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラキス(m - メトキシフェニル) ビイジダゾール、2 , 2' - ビス(o , o' - ジクロロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2 , 2' - ビス(o - トリフルオロメチルフェニル) - 4 , 4' , 5 , 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0068】

20

ラジカル発生剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、0 . 1 ~ 5 0 質量%が好ましく、0 . 5 ~ 3 0 質量%がより好ましく、0 . 8 ~ 2 0 質量%が特に好ましい。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

【0069】

(C) 重合性化合物

30

本発明に用いられる(C)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とが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。重合性化合物は、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並びにそれらの(共)重合体などの化学的形態をもつ。

【0070】

40

重合性化合物の具体例としては、特開2008 - 195018号の段落番号[0089]~[0098]に記載の化合物が挙げられる。好ましい重合性化合物としては、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸(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)とのエステルが挙げられる。別の好ましい重合性化合物としては、特開2005 - 329708号に記載のイソシアヌル酸構造を有する重合性化合物が挙げられる。

【0071】

中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に關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。

【0072】

重合性化合物の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは15~75質量%である。

【0073】

50

(D) 変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ

本発明に用いられる(D)変色性化合物を内包するメソポーラスシリカは、メソポーラスシリカがその細孔内に変色性化合物を内包する構造を有していることが特徴である。ここで、メソポーラスシリカがその細孔内に変色性化合物を内包するとは、メソポーラスシリカの細孔内に変色性化合物が存在している状態を意味する。メソポーラスシリカの細孔表面と変色性化合物との間には何らかの物理的ないし化学的な作用(例えば、水素結合の形成、キャピラリーフォースなど)が存在し得るものと考えられる。メソポーラスシリカの細孔表面に、変色性化合物が吸着している状態は、1つの好ましい態様である。

【0074】

<メソポーラスシリカ>

10

メソポーラスシリカ(mesoporous silica)は、二酸化ケイ素(シリカ)を材質とし、均一で規則的な細孔(メソ孔)を有する材料であり、触媒、吸着材などの用途が知られている。メソ孔とは、物質工学における細孔の大きさの表現であり、IUPACでは直径2~50nmの細孔を意味する。

【0075】

本発明に用いられるメソポーラスシリカは特に制限されず、例えば、公知のメソポーラスシリカを適宜用いることができる。即ち、公知の方法により製造して用いてもよいし、市販品を用いてもよい。製造方法は、細孔の制御方法などを含めて、例えば、Science, 273, No.5276, 1996, pp.768-771、Supramolecular Sci., 5, No.3-4, 1998, pp.253-259、特開2006-248832号、特開2009-107863号、Chem.Mater., 14, 2002, pp.4721-4728に詳細に記載されており、これらの方法を適宜用いることができる。例えば、界面活性剤を鋳型として用いたゾルゲル法により製造することができ、界面活性剤の種類、仕込み量を変えることによって、細孔の大きさ、細孔の形、充填構造を制御することができる。例えば、界面活性剤を鋳型として細孔を形成する場合、鋳型としてミセルを利用することができます。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鋳型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼンなどの比較的疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、より大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、内包される変色性化合物に最適な大きさの細孔を形成することができる。

30

【0076】

本発明に用いられるメソポーラスシリカは、その表面を修飾してもよい。メソポーラスシリカの表面修飾方法については、例えば、特開2009-190909号に記載されている。本発明に用いられるメソポーラスシリカの表面は、本来親水性であるが、画像記録層中により安定に分散させるため、必要により、親水基による表面修飾を行うことができる。

【0077】

親水基による表面修飾としては、メソポーラスシリカ表面に存在するシラノール基を親水性の官能基で化学修飾する方法が挙げられる。化学修飾のための試薬としては、化学修飾剤としてよく知られた、シラン系のカップリング剤、チタン系のカップリング剤、ジルコニア系のカップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、クロム系のカップリング剤、ジルコアルミニウム系カップリング剤、アルコール等を用いることができる。特に、シランカップリング剤、シリル化剤などと呼ばれる有機シリコン化合物が挙げられる。

40

具体的には、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン、3-カルボキシプロピルシラン、3-メルカプトプロピルシラン等が例示される。

【0078】

その他、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、N-メチル-N-トリメチル

50

シリルアセテミド、N-トリメチルシリルジシラアミン、N-トリメチルシリルジメチルアミン、N-メチル-N-トリメチルシリル-トリフルオロアセテミド、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセテミド、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセテミド、N-トリメチルシリルイミダゾール等も用いることができる。

【0079】

化学修飾剤によってメソポーラスシリカ表面に存在するシラノール基を親水性の官能基で化学修飾するには、それぞれの化学修飾剤について通常一般に行われる方法に従って行えればよい。例えば、シラン系のカップリング剤の場合、カップリング剤に水を加えて加水分解させた後、アルコールと酢酸等の触媒を加え、溶媒に溶解させて溶液を調製し、この溶液にメソポーラスシリカを浸漬させて表面処理を行うことができる。

10

【0080】

本発明に用いられるメソポーラスシリカの細孔サイズは、2~25nmが好ましく、4~10nmがより好ましい。細孔サイズが小さ過ぎると、変色性化合物を孔内に充分量吸着させることが難く、他方、細孔サイズが大き過ぎると、孔サイズの増大に起因して孔内部の表面積の割合が小さくなるため、変色性化合物の吸着量が低下すると考えられる。

【0081】

本発明に用いられるメソポーラスシリカは、粒子状であることが好ましい。メソポーラスシリカの粒子サイズは、通常50~500nm、好ましくは50~300nm、より好ましくは100~300nmである。粒子サイズが小さ過ぎると、単位面積当たりの粒子数が相対的に増加し、画像記録層の皮膜強度が低下することによる耐刷性の低下につながり、他方、粒子サイズが大き過ぎると、メソポーラスシリカ粒子の分散性が低下し、その結果、画像記録層における画像強度が劣化し、耐刷性の低下につながると考えられる。

20

【0082】

<変色性化合物>

メソポーラスシリカに内包される変色性化合物は、物理的ないし化学的な作用により色の変化を生ずる化合物である。例えば、光、酸、熱などに起因して、色の変化が生ずる化合物を包含する。変色性化合物は、それ自体着色している化合物であっても無色の化合物であってもよい。

【0083】

(1) 光により変色する変色性化合物

30

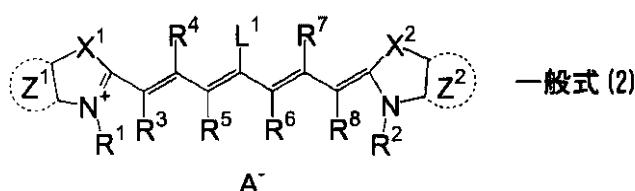
光により変色する変色性化合物（以下、光変色性化合物とも称する）の例としては、シアニン色素が挙げられる。光変色性化合物として好適なシアニン色素は、上記一般式(1)で示されるシアニン色素を包含する。

【0084】

光変色性化合物のより好ましい例としては、下記一般式(2)で表されるシアニン色素が挙げられる。

【0085】

【化10】



40

【0086】

一般式(2)中、L¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂又は-Y³-L²を表す。Y³は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L²は、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香環基又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。ここで、ヘテロ芳香環基におけるヘテロ原子及びヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基におけるヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を表す。

50

X^1 および X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素原子数 1 ~ 2 以下のジアルキルメチレン基を表す。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、芳香環またはヘテロ芳香環を表す。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 2 以下の炭化水素基を表す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表すか、 R^5 と R^6 とが互いに連結して 5 員環または 6 員環を形成してもよい。 A^- は、対アニオンを表す。

【0087】

上記各置換基又は環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基又はシリル基などが挙げられる。10

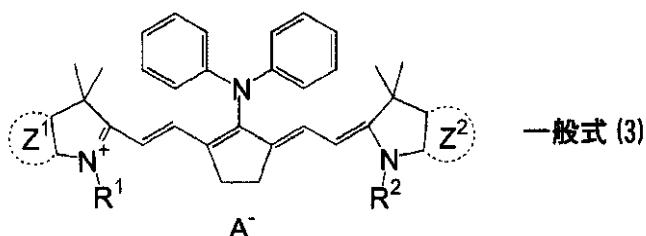
A^- で表される対アニオンは、上記一般式(1)中の Z_a^- と同義であり、好ましい例も同様である。

【0088】

光変色性化合物の更に好ましい例としては、下記一般式(3)で表されるシアニン色素が挙げられる。

【0089】

【化11】



【0090】

一般式(3)中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に芳香環又はヘテロ芳香環を表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 A^- は、対アニオンを表す。

【0091】

上記各置換基又は環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基又はシリル基などが挙げられる。

A^- で表される対アニオンは、上記一般式(1)中の Z_a^- と同義であり、好ましい例も同様である。

【0092】

シアニン色素を変色性化合物として使用する場合、必要により、シアニン色素の変色を補助する化合物（以下、シアニン色素の変色助剤とも称する）として、オニウム塩を用いることができる。オニウム塩は、シアニン色素と共にメソポーラスシリカの細孔中に内包されていることが好ましい。

【0093】

シアニン色素の発色助剤としてのオニウム塩は、好ましくは下記式(4) ~ (6)で示される化合物である。式(4) ~ (6)で示される化合物の中で、式(4)で表されるスルホニウム塩及び式(5)で表されるヨーオドニウム塩がより好ましい。

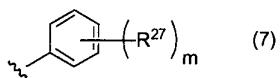
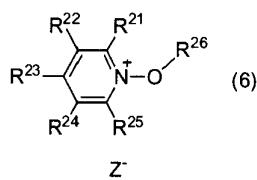
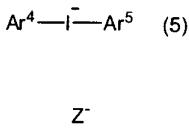
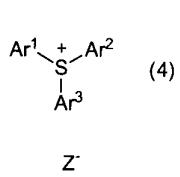
【0094】

10

20

40

【化12】



10

【0095】

式(4)～(6)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ独立に式(7)に示す基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。あるいは、 R^{21} 及び R^{22} 又は R^{22} 及び R^{23} は互いに結合して、縮環構造を形成してもよい。 R^{26} は、アルキル基又はアリール基を表す。 Z^- はアニオンを表す。

式(7)中の R^{27} は、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、複数の R^{27} は同一であっても異なっていてもよい。 m は0～5の整数を表す。

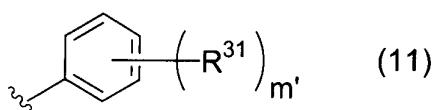
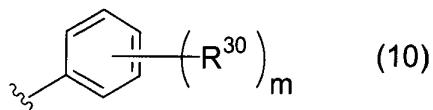
【0096】

20

式(4)の Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、下記式(10)に示す基であることが好ましい。式(5)の Ar^4 及び Ar^5 は、下記式(11)に示す基であることが好ましい。

【0097】

【化13】



30

【0098】

式(10)及び式(11)中、 R^{30} はハロゲン原子を表し、複数の R^{30} は同一であっても異なっていてもよい。 R^{31} はアルキル基又はアルコキシ基を表し、複数の R^{31} は同一であっても異なっていてもよい。 m 及び m' はそれぞれ0～5の整数を表す。

【0099】

40

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{31} が表すアルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が特に好ましい。

アルキル基の具体的としては、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、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、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、シクロヘキシル基、シクロペンチル基及び2-ノルボルニル基が挙げられる。

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基が特に好ましい。

【0100】

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{27} 及び R^{31} がアルコキシ基を表す場合、アルコキシ基に含まれるアルキル基の好ましい態様は、上記 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{31} がアルキル基を表す場合における好ましい態様と同様である。

50

【0101】

R^{2-1} 、 R^{2-2} 、 R^{2-3} 、 R^{2-4} 、 R^{2-5} 及び R^{2-6} が表すアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましく、炭素数6～12のアリール基が特に好ましい。

アリール基の具体的としては、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、o-、m-及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-及びp-クメニル基、メシチル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオレニル基、p-クロロフェニル基、p-ブロモフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-クロロフェニル基、o-ブロモフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メチルチオフェニル基、m-メチルチオフェニル基、p-フェニルチオフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,3-クロロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,6-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基及び3,4,5-トリクロロフェニル基が挙げられる。
10

アリール基の中で、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基が特に好ましい。

【0102】

Z^- で表されるアニオンとしては、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が挙げられ、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り、特に好ましくは、ヘキサフルオロホスフェートイオンである。
20

【0103】

以下に、シアニン色素の発色助剤としてのオニウム塩の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0104】

一般式(4)で表される化合物(スルホニウム塩)の例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3,5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリス(2,4-ジクロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)フェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)4-メトキシフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。
30

【0105】

一般式(5)で表される化合物(ヨードニウム塩)の例としては、ジフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロフェニル-4-フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。
40

【0106】

50

一般式(6)で表される化合物(アジニウム塩)の例としては、1-シクロヘキシリメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシリオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-メトキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-メトキシ-4-t-ブチルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-メトキシ-4-メトキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシリメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-シアノピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、3,4-ジクロロ-1-(2-エチルヘキシリオキシ)ピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-ベンジルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-フェネチルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=p-トルエンスルホナート、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ペルフルオロブタンスルホナート、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=プロミド、1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-フェニルピリジニウム=テトラフルオロボラートが挙げられる。
10

【0107】

(2) 酸により変色する変色性化合物

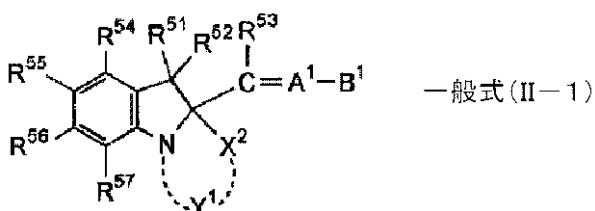
酸により変色する変色性化合物(以下、酸変色性化合物とも称する)としては、酸の作用によって変色を起こす化合物であればいずれも好適に使用できる。酸変色性化合物の例としては、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサンテン化合物、チアジン化合物、下記一般式(II-1)~(II-3)で表される化合物が挙げられる。なかでも、トリアリールメタン化合物、キサンテン化合物、一般式(II-1)~(II-3)で表される化合物が好ましく、特に一般式(II-3)で表される化合物が好ましい。
20

【0108】

【化14】

一般式(II-1)

30



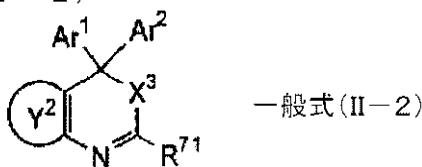
【0109】

一般式(II-1)において、 X^2 はN(R^{58})、O、またはSを表し、 Y^1 はN-C- X^2 とともに環状構造を形成するのに必要な原子団を表し、 A^1 はC(R^{59})またはNを表し、 R^{51} ~ R^{59} は、同じでも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は置換基を表し、あるいは R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 及び R^{57} は互いに結合して縮合環を形成してもよく、 B^1 はアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアミノ基又はヘテロ環アミノ基を表す。
40

【0110】

【化15】

一般式 (II-2)

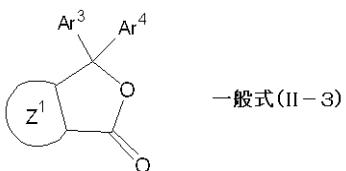


【0111】

一般式(II-2)において、Ar¹及びAr²は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、R⁷¹は水素原子又は置換基を表し、Y²は芳香族炭化水素環又はヘテロ環を表し、X³はO、SまたはN (R⁷²)を表し、R⁷²は水素原子又は置換基を表す。

【0112】

【化16】



【0113】

一般式(II-3)において、Ar³及びAr⁴は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、Z¹は芳香族炭化水素環又はヘテロ環を表す。

【0114】

上記一般式(II-1)で表されるロイコ色素において、R⁵¹ ~ R⁵⁷は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、[0,1,3]ビシクロヘキシル基、[1,2,2]ビシクロヘプチル基、[1,1,3]ビシクロヘプチル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)又はヘテロ環基(フリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基等)を表す。これらの基の炭素数は1~18が好ましく、1~12がより好ましい。R⁵¹ ~ R⁵⁷は、好ましくは、アルキル基もしくはアリール基であり、特に好ましくはアリール基である。R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶及びR⁵⁷において、隣接する2つの基が互いに結合して縮合環を形成する場合、縮合環の例としては、ナフタレン環、アントラセン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環等が挙げられる。

また、これらの基は、置換基を有していても良く、置換基としては置換可能なものであればいずれの置換基であってもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニル基、アルキルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキルアミノ基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0115】

一般式(II-1)において、R⁵¹及びR⁵²として、好ましくはアルキル基である。

一般式(II-1)において、X²がN(R⁵⁸)を表し、R⁵⁸が置換基を表す場合、R⁵⁸で表

10

20

30

40

50

される置換基としては、上記R⁵¹～R⁵⁷が置換基を表す場合の置換基が挙げられる。X²として特に好ましくは〇である。

一般式(II-1)においてY¹がN-C-X²とともに環状構造を形成するのに必要な原子団を表す場合、好ましくは5員または6員環を形成するのに必要な原子団である。環骨格を構成するのに必要なYの構成原子の例としては、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子又はリン原子が挙げられ、これらの原子は水素原子又は必要により置換基を有していてもよく、複数の置換が可能な場合は、それぞれの置換基は同一でも、異なっていてもよく、置換基同士が互いに結合してさらに環を形成してもよい。

【0116】

Y¹を構成する原子が置換基を有する場合、置換基の例としては、=O(Y¹の骨格原子とともにカルボニル基、スルホニル基等を形成する)、=S(Y¹の骨格原子とともにチオカルボニル基等を形成する)、=N-R⁶⁰(R⁶⁰は水素原子又は置換基を表す。置換基の例としては、R⁵¹～R⁵⁷が置換基を表す場合の置換基が挙げられる。)、又は、R⁵¹～R⁵⁷が置換基を表す場合の置換基が挙げられる。

【0117】

Y¹の好ましい形態は、-C(R⁶¹)(R⁶²) - 又は -C(=O)-で表される2価の基が任意の組み合わせで連結して形成される2価の連結基である(ここで、R⁶¹及びR⁶²は、同じでも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は置換基を表し、あるいは分子内に複数存在するR⁶¹とR⁶²が互いに結合して環を形成してもよい。R⁶¹及びR⁶²で表される置換基の例としてはR⁵¹～R⁵⁷が置換基を表す場合の置換基が挙げられる。)。Y¹としては、20具体的には、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH₂C(=O)-、-C(=O)CH₂-、-CH₂CH₂C(=O)-、-C(=O)CH₂CH₂-、-CH=CH-等が挙げられる。Y¹の好ましい形態は-[C(R⁶¹)(R⁶²)]₂-である。

【0118】

一般式(II-1)においてA¹がC(R⁵⁹)を表し、R⁵⁹が置換基を表す場合、置換基の例としてはR⁵¹～R⁵⁷が置換基を表す場合の置換基が挙げられる。A¹の特に好ましい形態はCHである。

【0119】

B¹はアリール基(フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(フリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基等)、アルケニル基(ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等)、アルキニル基(エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等)、アリ-ルアミノ基またはヘテロ環アミノ基を表す。これらの基は置換可能な位置に置換基を有していても良く、置換基の例としては、R⁵¹～R⁵⁷が置換基を有する場合の置換基が挙げられる。またこれらの置換基は、異なる2つの基が互いに結合して縮合環を形成していてもよく、あるいはR⁵⁹とともに環を形成していてもよい。B¹は好ましくはアリール基又はヘテロ環基である。

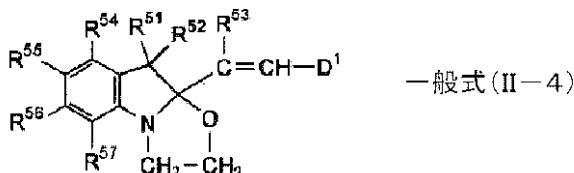
【0120】

上記一般式(II-1)で表される化合物の中で、下記一般式(II-4)で表される化合物が好ましい。

【0121】

【化17】

一般式(II-4)



【0122】

一般式(II-4)において、R⁵¹～R⁵⁷は一般式(II-1)と同義であり、D¹はア

10

20

30

40

50

リール基(フェニル基、ナフチル基等)又はヘテロ環基(フリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基等)を表す。

【0123】

D¹で表されるアリール基又はヘテロ環基が置換基を有する場合の例としてはR⁵¹～R⁵⁷が置換基を有する場合の例の中で上記したものが挙げられる。

【0124】

上記一般式(I I - 2)で表されるロイコ色素において、R⁷¹が置換基を表す場合、置換基の例としては、R⁵¹～R⁵⁷が置換基を有する場合の置換基が挙げられる。置換基の中で好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基またはシリル基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基である。上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の置換基で置換されていてもよい。10

【0125】

一般式(I I - 2)において、A_r¹及びA_r²は、同じでも異なっていてもよく、それぞれアリール基(フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(フリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基等)、アルケニル基(ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基、2-シクロペンテン-1-イル基等)、アルキニル基(エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等)を表す。またこれらの基はさらに置換可能な位置に置換基を有していてもよく、置換基の例としては、R⁵¹～R⁵⁷が置換基を有する場合の置換基が挙げられる。20

【0126】

A_r¹及びA_r²が複数の置換基を有する場合、これらは互いに結合して縮合環を形成してもよく、A_r¹及びA_r²が連結して環を形成してもよい。A_r¹に導入された置換基同士またはA_r²に導入された置換基同士が互いに結合して縮合環を形成する場合の例としては、ジュロリジン環、ナフタレン環、アントラセン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環が挙げられ、A_r¹およびA_r²が連結して環を形成する場合の例としては、9H-キサンテン環、10-アルキル-9,10-ジヒドロアクリジン環、9H-チオキサンテン環、1-アルキル-4H-クロメノ[2,3-C]ピラゾール環、11H-ベンゾ[b]チエノ[2,3-b]クロメン環、6-アルキル-5-オキソ-5,6-ジヒドロ-12H-クロメノ[2,3-C]イソキノリン環、4H-クロメン環、2H-クロメン環、フルオレン環が挙げられる。30

【0127】

A_r¹及びA_r²として好ましくは、アリール基又はヘテロ環基であり、特に好ましくは、A_r¹及びA_r²の少なくとも一方が電子供与性のアリール基(例えば、p-ジメチルアミノフェニル基、p-ジュロリジル基、p-メトキシフェニル基)又は1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-イル基、3,3-ジメチルインドリン-5-イル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基、1,2-ジメチル-5-ベンゾイミダゾリル基、10-エチルフェノキサジン-3-イル基、9-エチルカルバゾール-3-イル基、ジベンゾフラン-3-イル基、ジベンゾチオフェン-3-イル基、キノリン-8-イル基、1,2-ジメチルインドール-3-イル基、エチルインダゾール-3-イル基、ベンゾ[b]-フラン-3-イル基、ベンゾ[b]-チオフェン-3-イル基、1-エチルピロール-3-イル基、3-フリル基、3-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ピリジル基及び4-キノリル基から選ばれるヘテロ環基の場合、又は、A_r¹及びA_r²の少なくとも一方が電子供与性基を置換基として有し、A_r¹及びA_r²が連結し40

50

て上記縮合環を形成する場合である。

【0128】

Y^2 は芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環)又はヘテロ環(例えば、ピリジン環、ピリミジン環、インドール環、フラン環、チアジン環)を表し、これらの環は置換可能な位置が、置換基によって置換されていてもよい。置換基の例としては上記 $R^{51} \sim R^{57}$ が置換基を有する場合の置換基が挙げられる。 Y^2 は、好ましくは芳香族炭化水素環であり、特に好ましくはベンゼン環である。

【0129】

X^3 が $N(R^{72})$ を表し、 R^{72} が置換基を表す場合、置換基の例としては上記 R^{71} が置換基を表す場合の例として記載したもの挙げることができる。 X^3 として、好ましくはOまたはSである。

10

【0130】

一般式(I I - 2)で表される化合物は、例えばミヒラーヒドロール類とアリールアミン類とから合成される、オルト位にアミノ基を有するトリアリールメタン誘導体に対して、酸ハライド類あるいはイソシアナート類等を作成させた後、二酸化鉛、二酸化マンガンあるいはクロラニル等の酸化剤を用いて酸化することにより合成することができる。合成法は特開昭57-47697号、同61-17573号、同63-251278号等に詳しく記載されている。

【0131】

上記一般式(I I - 3)で表される化合物において、 A_r^3 及び A_r^4 で表されるアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基は、上記一般式(I I - 2)における A_r^1 及び A_r^2 で表されるアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基(これらの基が、置換基を有する場合を含む)と同義である。

20

上記一般式(I I - 3)で表される化合物においては、 A_r^3 と A_r^4 が、アリール基とアリール基の組み合わせ、アリール基とヘテロ環基の組み合わせ、アリール基とアルケニル基との組み合わせが好ましい。これらの基は置換可能な位置に置換基を有していてもよい。上記アリール基がアルキルアミノ基を置換基として有する場合がより好ましい。

【0132】

Z^1 で表される芳香族炭化水素環又はヘテロ環は、上記一般式(I I - 2)における Y^2 で表される芳香族炭化水素環又はヘテロ環と同義である。

【0133】

30

一般式(I I - 3)で表される化合物は、特開昭58-17036号に記載の方法によって合成することができる。

【0134】

以下に、酸変色性化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴーレッド、ベンゾブルブルン4B、-ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーB OH、ナイルブルー#603、オイルピンク#312、オイルレッド5B、オイルスカーレット#308、オイルレッドOG、オイルレッドRR、オイルグリーン#502、スピロンレッドBEHスペシャル、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアシッドバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチルアミノ-フェニルイミノナフトキノン、p-メトキシベンゾイル

40

50

- p' - ジエチルアミノ - o' - メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ - p - ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - p - ジチチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、1 - - - ナフチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、ペンタメトキシレッド、ヘプタメトキシレッドを挙げることができる。

【0135】

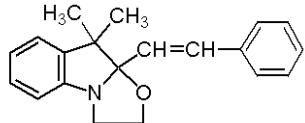
また、3 , 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル)フタリド、3 , 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、4 - ヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノトリフェニルメタンラクトン、4 , 4' - ビスジヒドロキシ - 3 , 3' - ビスジアミノトリフェニルメタンラクトン、クリスタルバイオレットラクトンのようなトリフェニルメタン - フタリド系化合物；3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス(1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス(1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリドのようなインドイルフタリド系化合物；3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 , 8 - ベンゾフロオラン、3 , 6 - ジメトキシフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチルクロロフルオラン 3 - ジメチルアミノ - 6 - メトキシフルオラン、3 , 6 - ビス - - メトキシエトキシフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロルフルオラン、3 , 7 - ビスジエチルアニノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - メトキシフルオランのようなフルオラン系化合物を挙げることができる。

更に、以下の化合物を挙げることができる。

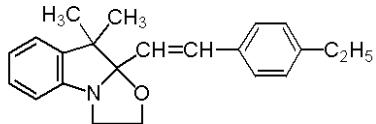
【0136】

【化18】

B-1

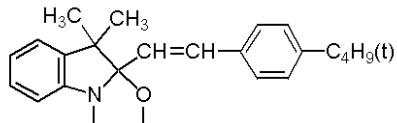


B-2

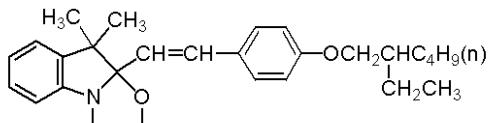


10

B-3

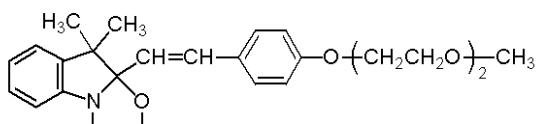


B-4

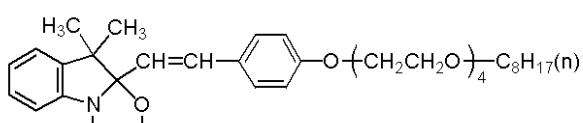


20

B-5



B-6

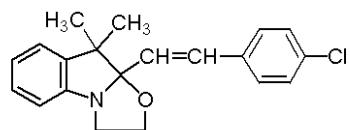


【0137】

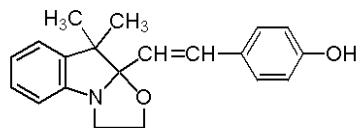
30

【化19】

B-7

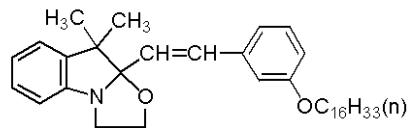


B-8

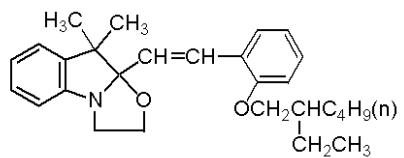


10

B-9

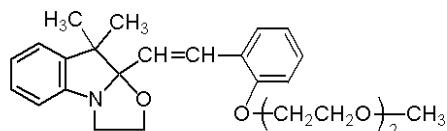


B-10

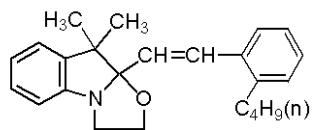


20

B-11



B-12

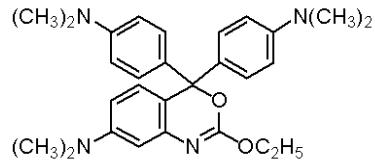


【0138】

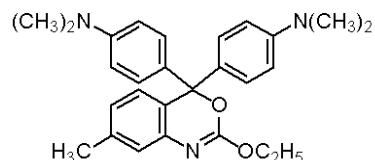
30

【化 2 0】

B-53

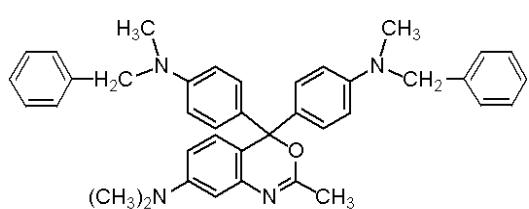


B-54



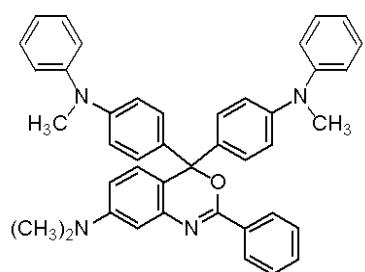
10

B-55



20

B-56



【 0 1 3 9 】

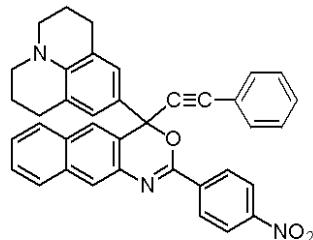
30

【化 2 1】

B-57

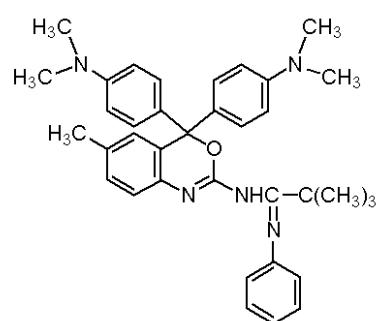


B-58



10

B-59



20

B-60

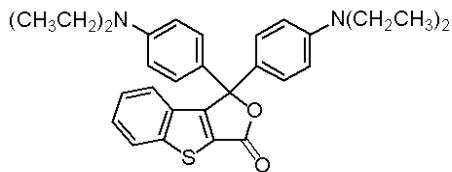


30

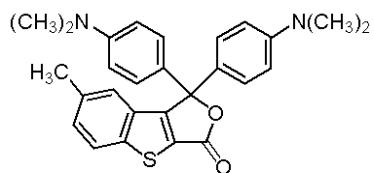
【 0 1 4 0 】

【化 2 2】

B-109



B-110

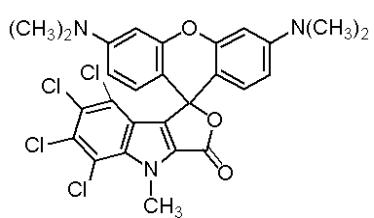


10

B-111



B-112

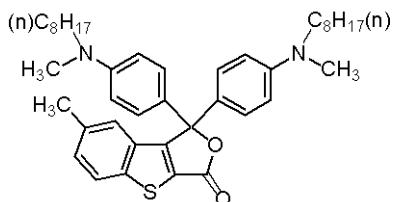


20

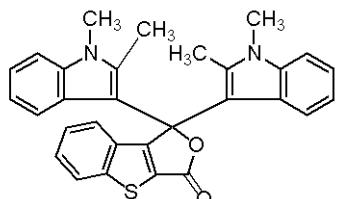
【 0 1 4 1 】

【化23】

B-113

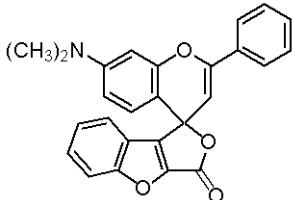


B-114

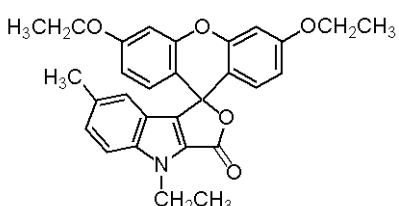


10

B-115

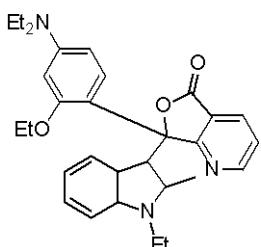


B-116



20

B-117



30

【0142】

(3) 热により变色する变色性化合物

热により变色する变色性化合物（以下、热变色性化合物とも称する）としては、従来公知のものを制限なく使用できる。例えば、「機能性色素」（1986年、シーエムシー発行）、「クロミック材料と応用」（1989年、シーエムシー発行）、「Photochromism」、（1971年、Wiley Interscience（ニューヨーク）発行）、「Organic Photochromic and Thermochromic Compounds」（1999年、Kluwer Academic / Plenum Publishers（ニューヨーク）発行）等にその例が記載されている。

40

【0143】

热变色性化合物としては、スピロ化合物、アントロン類のような縮合芳香環置換エチレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、コレステリック液晶などの液晶、電子供与体と電子受容体の有極性化合物中の热平衡による電子授受機構にもとづく热により色の变化を生ずる材料であるメタモカラー（登録商標、パイロットインキ製）等を使用することができる。

また、特開平6-340821号記載の热により色の变化を生ずる色素や、特開平7-165762号記載のスピロオキサジン系化合物等も使用することができる。

スピロ化合物が特に好ましい。

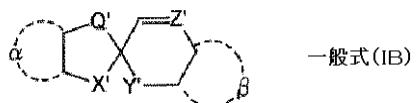
50

【0144】

スピロ化合物のうちで、下記一般式（IB）で表される化合物が好ましい。

【0145】

【化24】



【0146】

一般式（IB）中、 X' は NR^1 、 O 又は S を表す。 R^1 は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、置換されていてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は置換されていてもよい炭素数 6 ~ 19 のアリール基を表す。及び α はそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団を表し、具体的には上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基から水素を1つ除いて得られる2価の連結基、ヘテロ原子を含む例えは下記部分構造を有する連結基、並びに、これら連結基を2つ以上組み合わせた連結基から選ばれる2価の連結基を表す。

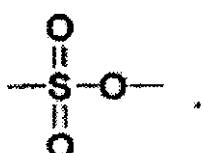
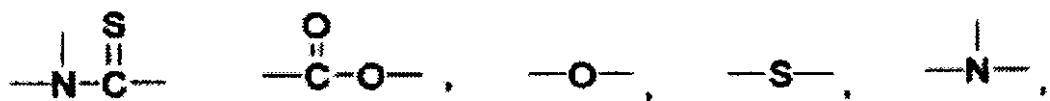
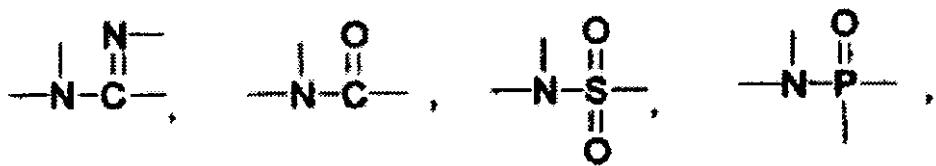
及び β はそれぞれアリール環（例えはベンゼン環、ナフタレン環等）を形成する原子団であることが好ましい。

Q' は O 、 S または CR^2R^3 を表わす。 Q' が CR^2R^3 を表わす場合、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 6 ~ 19 のアリール基を表わすか、あるいは、 R^2 及び R^3 が互いに結合して、炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

Y' は N 、 O または S を表し、 Z' は CH または N を表す。

【0147】

【化25】



【0148】

本発明において好適に用いられるスピロピランの具体例としては、例えば1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-5-メトキシ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ブロモ-8'-ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン等のベンゾスピロピラン化合物、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-7'-ニトロナフトピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノナフトスピロピラン等のナフトスピロピラン化合物、1, 3, 3-トリメチルインドリノベンゾスピロチオピランなどが挙げられる。

【0149】

本発明において好適に用いられるスピロオキサジン化合物の具体的な例としては、1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、4-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、5-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、6-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、5-ブロモ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン]、1'-メチルジスピロ[シクロヘキサン-1, 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f][1,

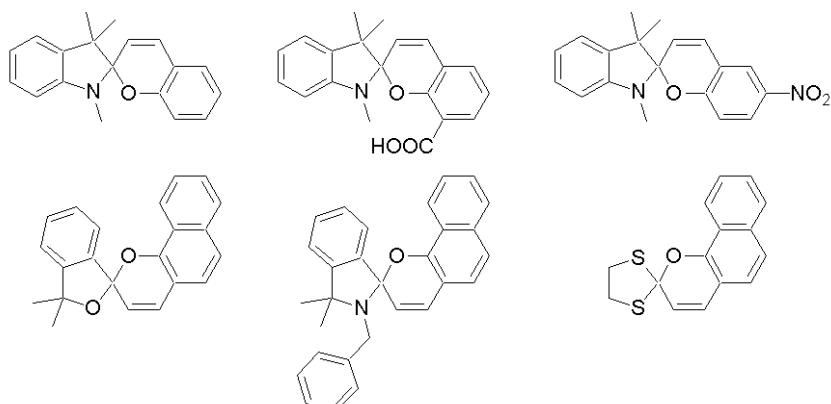
, 4] ベンゾオキサジン]、4 - フルオロ - 1 ' - メチルジスピロ [シクロヘキサン - 1 , 3 ' - [3H] インドール - 2 ' (1 ' H) , 3 " - [3H] ピリド [4 , 3 - f] [1 , 4] ベンゾオキサジン]、5 - フルオロ - 1 ' - メチルジスピロ [シクロヘキサン - 1 , 3 ' - [3H] インドール - 2 ' (1 ' H) , 3 " - [3H] ピリド [4 , 3 - f] [1 , 4] ベンゾオキサジン]、6 - フルオロ - 1 ' - メチルジスピロ [シクロヘキサン - 1 , 3 ' - [3H] インドール - 2 ' (1 ' H) , 3 " - [3H] ピリド [4 , 3 - f] [1 , 4] ベンゾオキサジン]、5 - クロロ - 1 ' - メチルジスピロ [シクロヘキサン - 1 , 3 ' - [3H] インドール - 2 ' (1 ' H) , 3 " - [3H] ピリド [4 , 3 - f] [1 , 4] ベンゾオキサジン]、5 - ブロモ - 1 ' - メチルジスピロ [シクロヘキサン - 1 , 3 ' - [3H] インドール - 2 ' (1 ' H) , 3 " - [3H] ピリド [4 , 3 - f] [1 , 4] ベンゾオキサジン]などが挙げられる。 10

以下に、熱変色性化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0150】

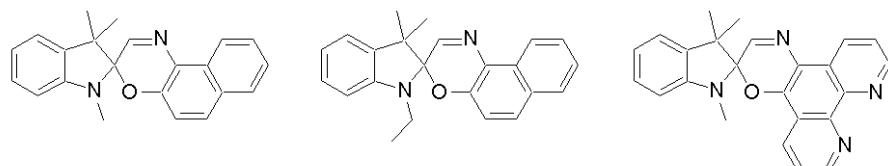
【化26】

スピロピラン類



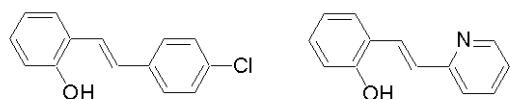
20

スピロオキサジン類

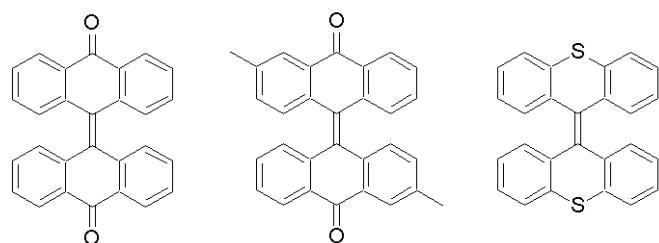


30

サリチルシッフベース類



ピアンスロン類

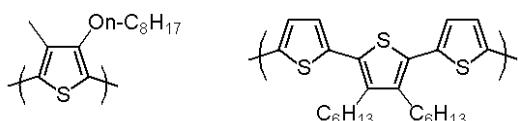


40

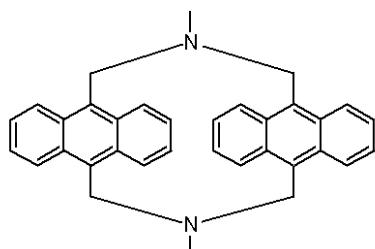
【0151】

【化27】

ポリチオフェン類

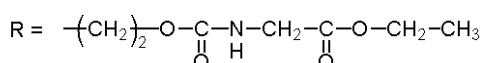
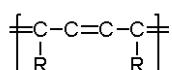


ジアザアントラセノファン類



10

ポリアセチレン類



20

【0152】

<変色性化合物を内包するメソポーラスシリカの作製>

変色性化合物を内包するメソポーラスシリカの作製は、変色性化合物を、必要により他の成分、例えば、変色助剤と共に、任意の溶媒に溶解して変色性化合物の溶液を調製し、この溶液にメソポーラスシリカを浸漬させることにより行うことができる。メソポーラスシリカを浸漬させる際、溶液を攪拌しながら行うことは、変色性化合物のメソポーラスシリカの細孔への内包を促進する観点から好ましい。変色性化合物の溶液を作製する際の溶媒は、変色性化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、変色性化合物の溶解度等の観点から高極性溶媒が好ましい。溶媒は、単独で用いても二種類以上併用してもよい。具体的には、例えば、ニトリル、ハロゲン化溶媒、エーテル、アミド、スルホキシド、ケトン、アルコール及び水からなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。ハロゲン化溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等が挙げられる。エーテルとしては、例えば、T H F (テトラヒドロフラン)等が挙げられる。アミドとしては、例えば、D M F (ジメチルホルムアミド)等が挙げられる。スルホキシドとしては、例えば、D M S O (ジメチルスルホキシド)等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン等が挙げられる。アルコールとしては、例えば、メタノール等が挙げられる。これら溶媒の中で、アセトニトリルが特に好ましい。

30

【0153】

変色性化合物の溶液において、変色性化合物の濃度は、通常 $1.25 \times 10^{-5} \sim 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L、好ましくは $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L、特に好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.25 \times 10^{-4}$ mol/Lである。また、変色性化合物とメソポーラスシリカの比率は、メソポーラスシリカ 1 g 当り、変色性化合物が通常 $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mol、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.9 \times 10^{-4}$ mol、より好ましくは $2.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol である。

40

【0154】

変色性化合物の溶液にメソポーラスシリカを浸漬させる際の温度及び時間などの条件は特に限定されない。温度は $10 \sim 82$ ℃が好ましく、 $50 \sim 75$ ℃がより好ましい。時間は $0.5 \sim 24$ 時間が好ましく、 $1 \sim 6$ 時間がより好ましい。

50

【0155】

上記のようにして得られた変色性化合物を内包するメソポーラスシリカは、そのまま分散液として使用してもよいし、分散液から単離して使用してもよい。余分な溶媒を除くために、単離して使用することが好ましい。変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを分散液から単離するには、通常の方法が用いられる。例えば、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを濾取し、洗浄し、乾燥することにより行われる。洗浄に用いる溶媒は、特に限定されない。例えば、上記浸漬に用いる溶媒等を用いることができる。乾燥温度も特に限定されない。通常 15 ~ 60 °C、好ましくは 20 ~ 50 °C、より好ましくは 25 ~ 40 °C である。乾燥時における雰囲気も特に限定されない。例えば、大気中、不活性ガス雰囲気中等で行うことができる。乾燥は常圧下で行ってもよいが、減圧下で行うことは乾燥速度の観点から好ましい。

10

【0156】

画像記録層における変色性化合物を内包するメソポーラスシリカの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10 ~ 50 質量%が好ましく、20 ~ 40 質量%がより好ましい。含有量が少な過ぎると、可視画像の認識性向上効果が認められず、他方、含有量が多いすぎると、画像強度の劣化による耐刷性の低下を招くことがある。

【0157】

(E) バインダーポリマー

本発明の画像記録層には、記録形成層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いることができる。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

20

【0158】

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

【0159】

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

30

【0160】

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 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、最も好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol である。

【0161】

また、本発明のバインダーポリマーは、さら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。

40

【0162】

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、リン酸基などがあり、なかでも、炭素数 2 又は 3 のアルキレンオキシド単位を 1 ~ 9 個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。特にエチレンオキシド単位を 2 ~ 8 個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

【0163】

また、本発明のバインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリー

50

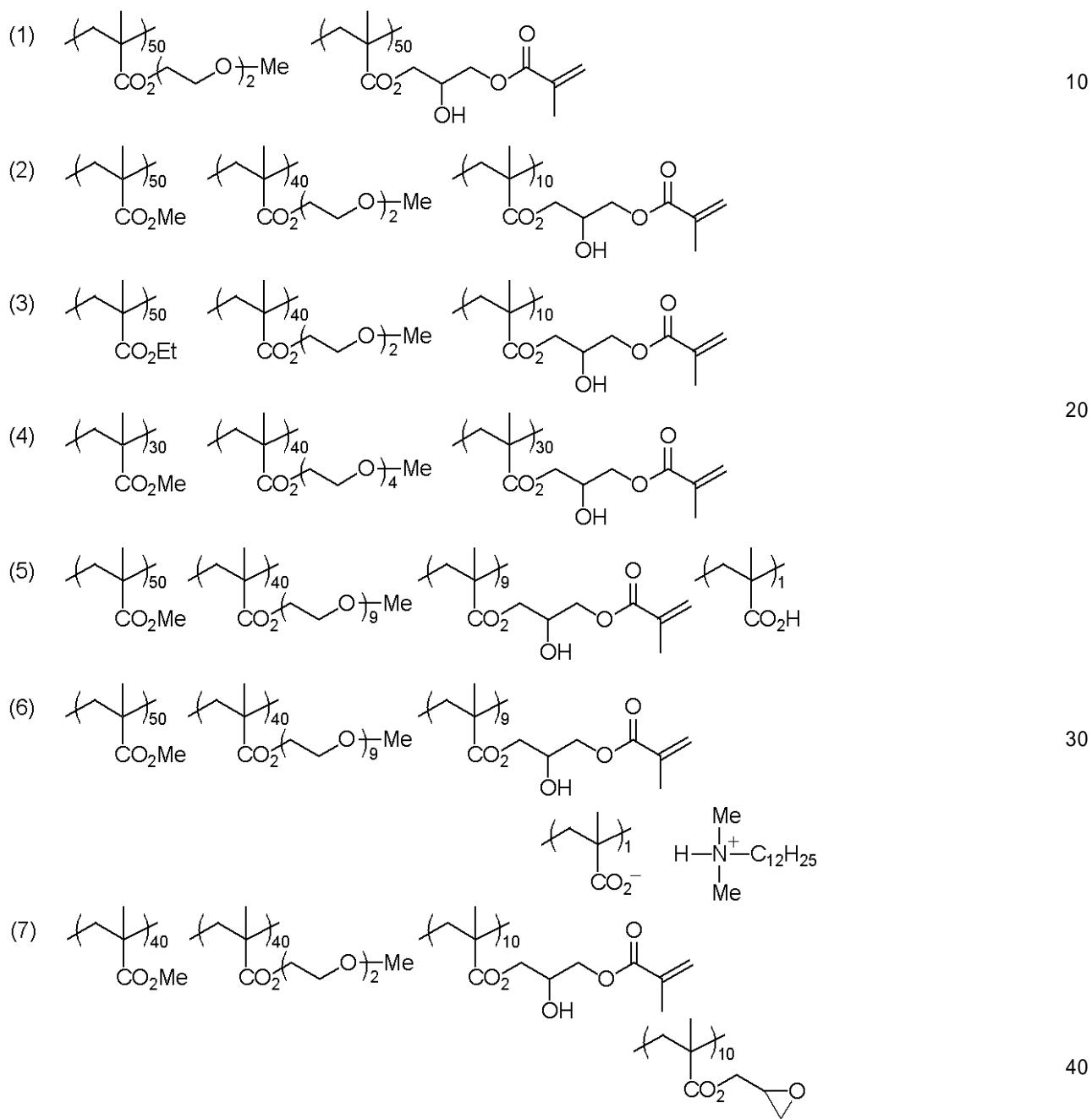
ル基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

【0164】

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。

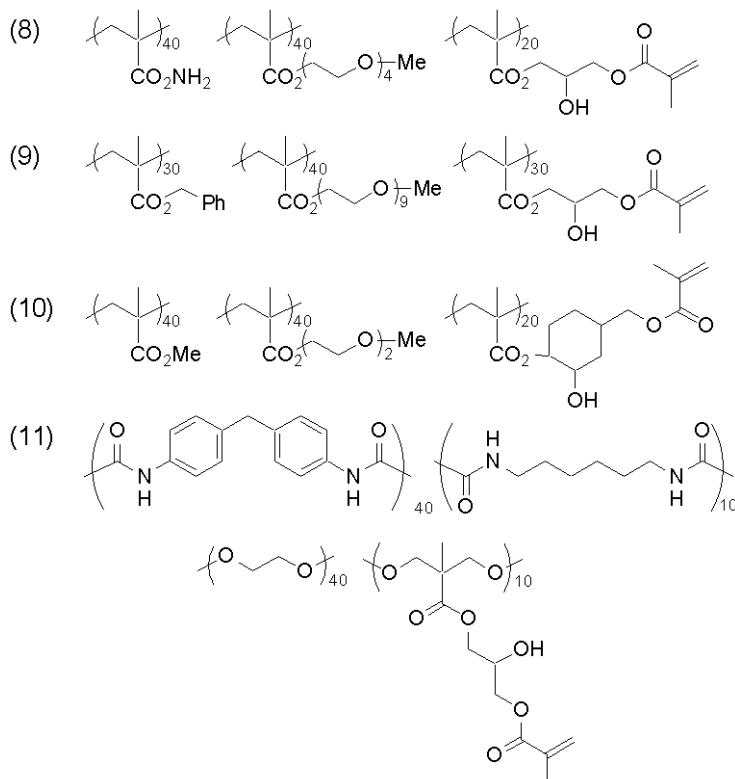
【0165】

【化28】



【0166】

【化29】



【0167】

本発明におけるバインダーポリマーの質量平均モル質量 (M_w) は、2000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、1万～30万が更に好ましい。

【0168】

本発明では必要に応じて、特開2008-195018号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、親油性バインダーポリマーと親水性バインダーポリマーを併用することもできる。

【0169】

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

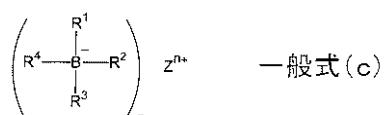
【0170】

(F) ボレート化合物

本発明の画像記録層には、ボレート化合物を含有させることが好ましい。ボレート化合物を含有させることにより、画像記録層の強度を向上させることができる。また、変色性化合物として熱変色性化合物または酸変色性化合物を使用する場合には、その変色性を向上させる効果もある。本発明に使用するボレート化合物は、硼素アニオン構造を有する化合物であれば特に制限無く使用することができるが、下記一般式(c)で表される構造を有するボレート化合物が好ましい。

【0171】

【化30】



【0172】

一般式(c)中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に1価の有機基を表し、 Z^{n+} は n 価のカチオニクを表す。 n は1～6の整数を表す。

$R^1 \sim R^4$ で表される1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、ア

30

40

50

リール基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられ、なかでもアリール基が好ましい。これらの有機基は、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキカルボニル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、スルホ基、チオアルコキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

なかでも、好ましくは $R^1 \sim R^4$ がそれぞれアリール基である化合物であり、さらに好ましくは置換基として電子吸引性基を有するアリール基が好ましい。ここで、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

アリール基に導入される電子吸引性基としては、ハロゲン原子、フルオロアルキル基が好ましく、なかでもフッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。 10

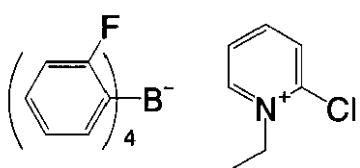
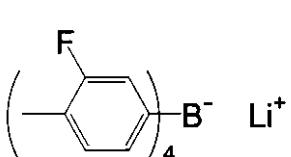
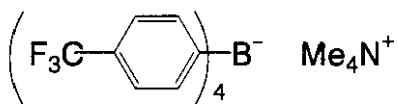
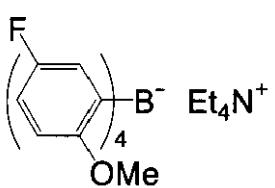
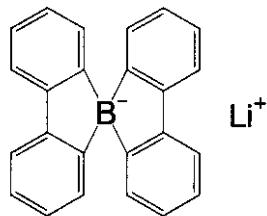
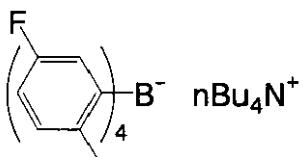
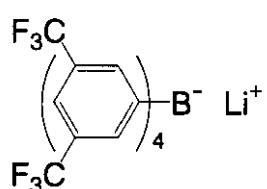
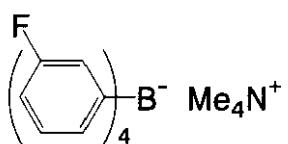
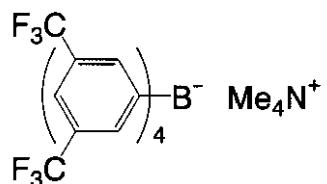
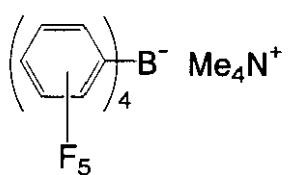
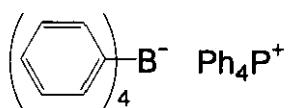
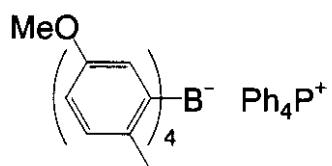
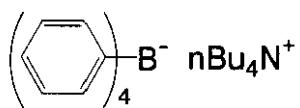
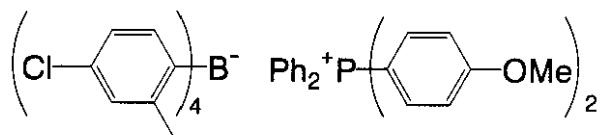
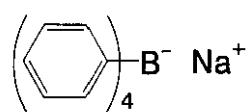
【0173】

Z^{n+} は上記硼素アニオンを中和しうるカチオンであれば、制限無く使用できるが、好ましい例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アジニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩などが挙げられる。現像性の観点から、Li、Na、Kなどのアルカリ金属のイオンが好ましい。

下記に本発明に用いられる好ましいポレート化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0174】

【化31】



【0175】

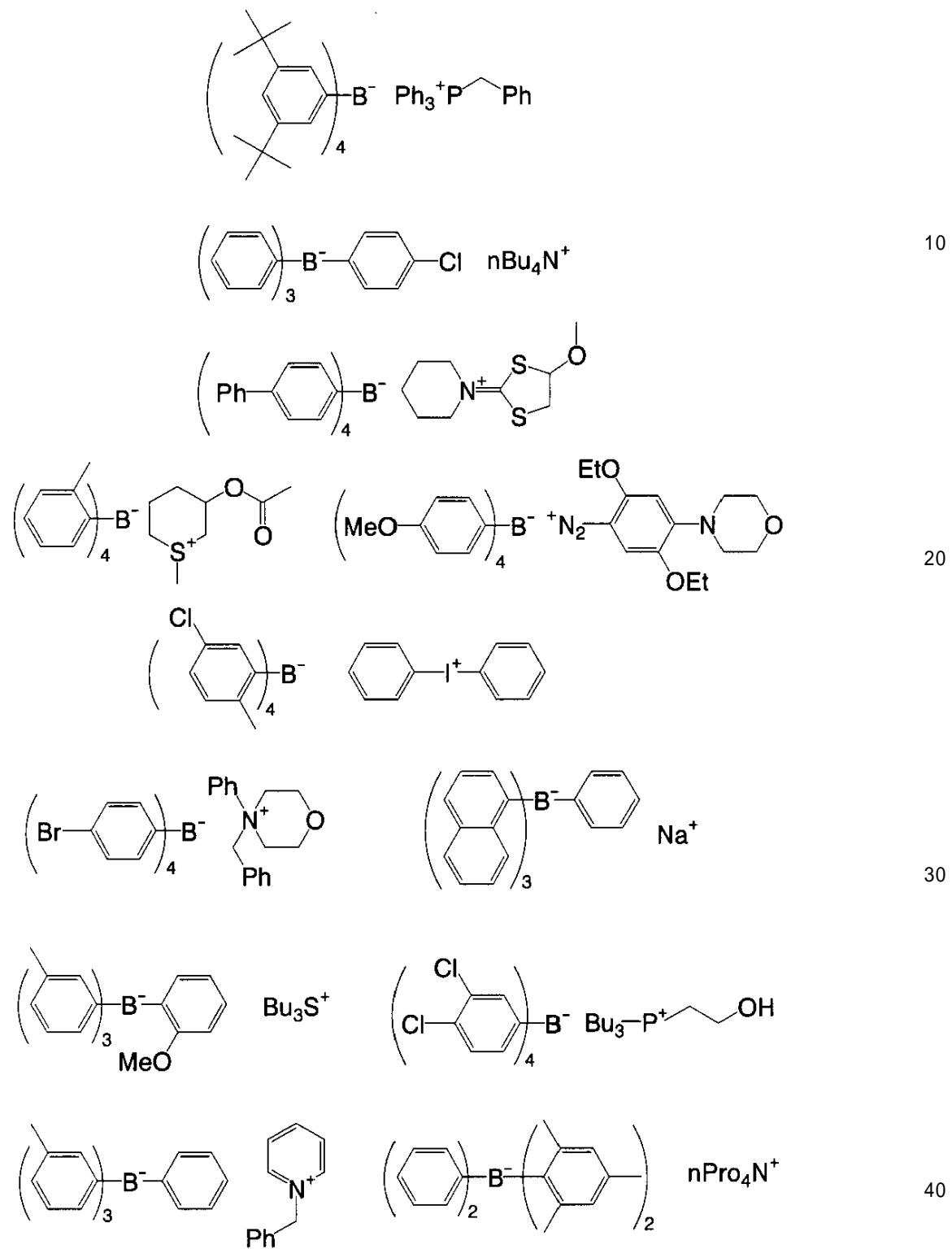
10

20

30

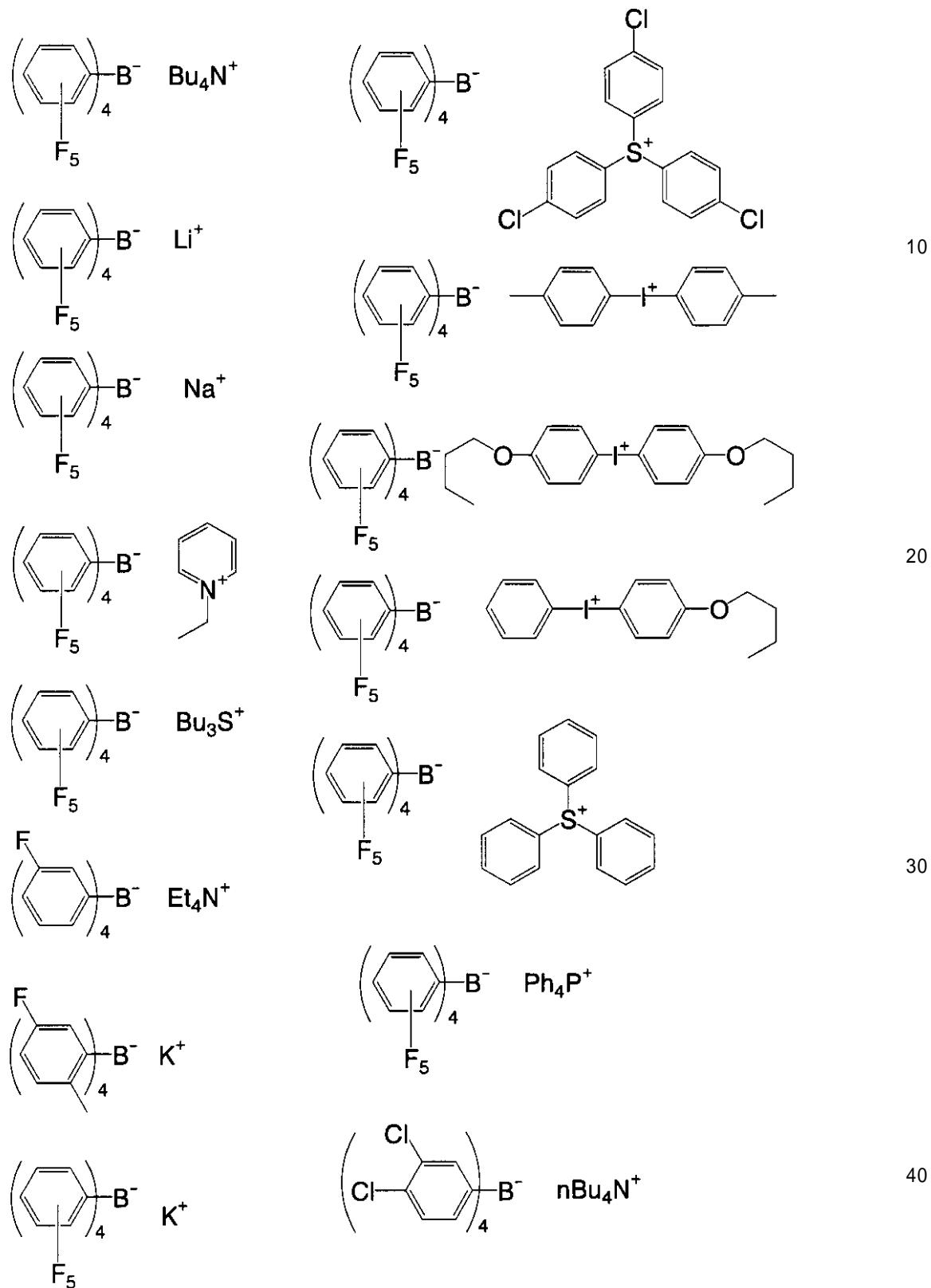
40

【化32】



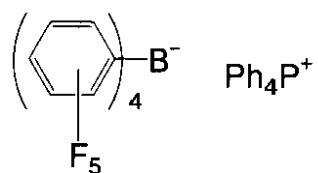
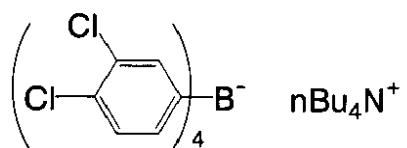
【0176】

【化33】

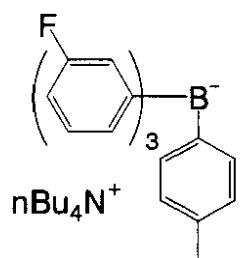


【0177】

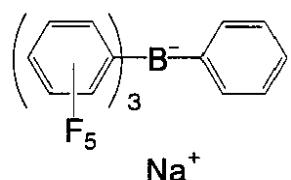
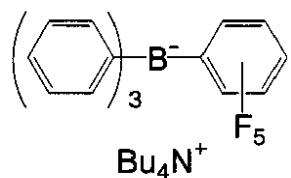
【化34】

 Ph_4P^+  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$

10

 $n\text{Bu}_4\text{N}^+$

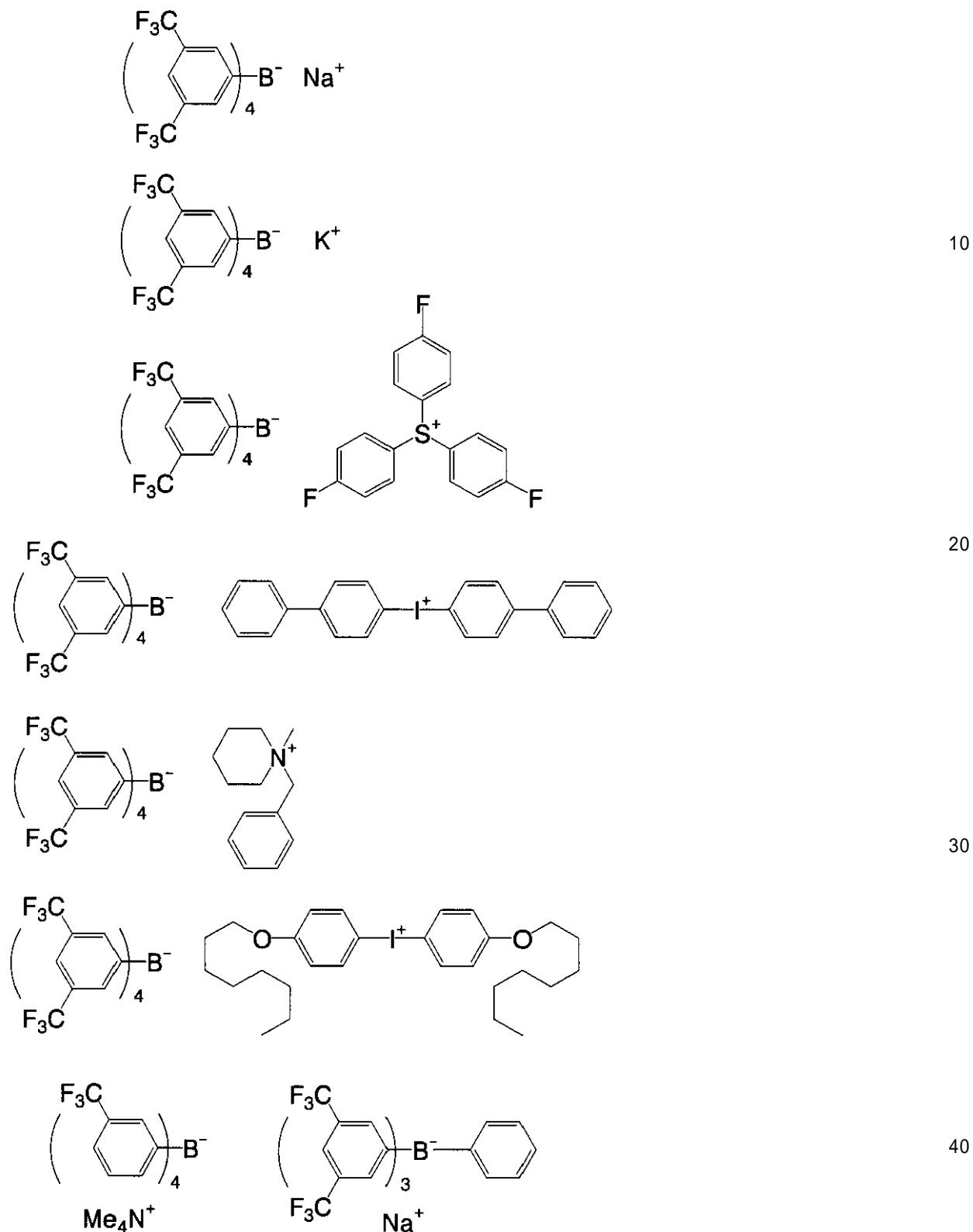
20

 Na^+  Bu_4N^+

30

【0178】

【化 3 5】



【0179】

ボレート化合物の中で、テトラフェニルボレートが特に好ましい。

【0180】

本発明の画像記録層におけるボレート化合物の含有量は、視認性の観点から、固形分換算で0.1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

【0181】

(G) ポリマー微粒子

本発明では、機上現像性を向上させるために、画像記録層にポリマー微粒子を用いることができる。ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子が好ましい。特に側鎖にポリアルキレンオキシド基を有するポリマー微粒子が好ましい。これにより、湿し水の浸透性が向上し、機上現像性が良好となる。

本発明におけるポリマー微粒子は、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる疎水化前駆体であることが好ましい。疎水化前駆体ポリマー微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及びミクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつの粒子が好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びミクロゲルが好ましい。
10 機上現像性を向上させるためには、上記の如く、ポリアルキレンオキシド構造を有することが好ましい。

【0182】

疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号、同9-131850号、同9-171249号、同9-171250号及び欧州特許第931647号などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好ましいものとして挙げることができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。その中で、好ましいものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げができる。
20

【0183】

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

【0184】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。
30

【0185】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げができる。
40

【0186】

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

【0187】

本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちミクロゲルを含有する態様であってもよい
50

。このミクロゲルは、その中及び表面の少なくとも一方に、画像形成層の構成成分の一部を含有することができ、特に、重合性化合物をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

【0188】

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

【0189】

上記のマイクロカプセルやミクロゲルの平均粒径は、0.01～3.0 μmが好ましく、0.05～2.0 μmがより好ましく、0.10～1.0 μmが特に好ましい。この範囲で良好な解像度と経時安定性が得られる。

10

【0190】

ポリマー微粒子の含有量は、画像記録成層全固形分の5～90質量%が好ましい。

【0191】

(H) その他の成分

(1) 低分子親水性化合物

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

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

20

【0192】

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、ベ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。

30

【0193】

有機スルホン酸塩の具体例としては、n-ブチルスルホン酸ナトリウム、n-ヘキシリスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシリスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシリ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-トリオキサペントデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5,8,11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5,8,11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5,8,11,14-テトラオキサテトラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1,5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1,3,6-ナフタレント里斯ルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454号の段落番号[0026]～[0031]、特開2009-154525号の段落番号[0020]～[0047]に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

40

【0194】

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

50

あるのが好ましく、塩はナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。これらの具体例としては、特開2007-276454号の段落番号[0034]～[0038]に記載の化合物が挙げられる。

【0195】

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。10

【0196】

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、湿し水が画像形成層露光部（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。

【0197】

低分子親水性化合物の添加量は、画像記録層全固形分に対して、好ましくは0.5～20質量%、より好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは2～10質量%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。

低分子親水性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。20

【0198】

(2) 感脂化剤

本発明の画像記録層には、着肉性を向上させるために、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含有させることができる。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。

【0199】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号及び特開2007-50660号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プロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナートなどが挙げられる。30

【0200】

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号の段落番号[0021]～[0037]、特開2009-90645号の段落番号[0030]～[0057]に記載の化合物などが挙げられる。40

【0201】

アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレートを共重合成分として5～80モル%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-2050

8458号の段落番号 [0089] ~ [0105] に記載のポリマーが挙げられる。

【0202】

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 Mw 4 . 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 . 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 Mw 4 . 5 万) 10

(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) 20

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

【0203】

アンモニウム塩含有ポリマーは、特開 2009 - 208458 号に記載の測定方法で求められる還元比粘度 (単位 : ml / g) の値で、 5 ~ 120 の範囲のものが好ましく、 10 ~ 110 の範囲のものがより好ましく、 15 ~ 100 の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均モル質量 (Mw) に換算すると、 10000 ~ 150000 が好ましく、 17000 ~ 140000 がより好ましく、 20000 ~ 130000 が特に好ましい。

【0204】

感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、 0 . 01 ~ 30 . 0 質量 % が好ましく、 0 . 1 ~ 15 . 0 質量 % がより好ましく、 1 ~ 10 質量 % がさらに好ましい。

【0205】

(3) その他の成分

さら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、及び共増感剤も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 号の段落番号 [0114] ~ [0159] 、特開 2006 - 091479 号の段落番号 [0023] ~ [0027] 、米国特許公開 2008 / 0311520 号の段落番号 [0060] に記載の化合物及び添加量が好ましい。

【0206】

[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 $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

【0207】

[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号や特開2001-322365号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。10

支持体は、中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0208】

[下塗り層]

本発明の平版印刷版原版は、支持体と画像記録層との間に下塗り層を設けることができる。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はく離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。20

【0209】

下塗り層に用いる化合物としては、アルミニウム支持体表面と相互作用する官能基、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基、なかでもエチレン性不飽和結合を有する基を有するものが好ましい。さらに、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、低分子化合物でも高分子化合物であってもよい。また、これらの化合物は必要に応じて2種以上を混合して使用してもよい。30

【0210】

高分子化合物である場合は、アルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を有するモノマー、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するモノマー、及び親水性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

【0211】

下塗り層は、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(例えば、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホタル酸、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)などを含有することができる。40

【0212】

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、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0213】

[保護層]

本発明の平版印刷版原版は、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、画像記録層の上に保護層を有することが好ましい。保護層に使用できる材料としては、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

10

20

30

40

50

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。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性ポリマーを用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性などの基本特性的に特に良好な結果を与える。

【0214】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例としては、加水分解度が69.0～100モル%、重合繰り返し単位数が300から2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-102、PVA-103、PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-235、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-403、PVA-405、PVA-420、PVA-424H、PVA-505、PVA-617、PVA-613、PVA-706、L-8等が挙げられる。ポリビニルアルコールは単独又は混合して使用できる。ポリビニルアルコールの保護層中の含有量は、好ましくは20～95質量%、より好ましくは30～90質量%である。10

【0215】

また、変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸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号、特開2006-259137号記載のポリビニルアルコールが挙げられる。

ポリビニルアルコールと別の材料を混合して使用する場合、混合する材料としては、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロドン又はその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、その含有量は、保護層中通常3.5～80質量%、好ましくは10～60質量%、より好ましくは15～30質量%である。20

【0216】

保護層の他の成分として、グリセリン、ジプロピレングリコール等をポリマー材料に対して数質量%添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤、アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤をポリマー材料に対して数質量%添加することができる。30

【0217】

さらに、本発明の保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に好ましい。具体的には、特開2005-119273号に記載の無機質の層状化合物が挙げられる。40

【0218】

また、米国特許第3,458,311号、特公昭55-49729号、特開2008-15503号、特開2008-89916号、特開2008-139813号の段落番号〔0211〕～〔0261〕に記載の保護層も好ましく用いることができる。

【0219】

保護層の塗布量は、乾燥後の塗布量で、0.05～10g/m²が好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には0.1～5g/m²がより好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には0.5～5g/m²がより好ましい。50

【0220】

〔印刷方法〕

本発明の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行うことが好ましい。機上現像方法による製版は、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画像記録層の未露光部分が除去されることを特徴としている。

【0221】

画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。10

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²であるのが好ましい。レーザー露光においては、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。

【0222】

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。

【0223】

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、印刷インキは露光部の画像記録層に着肉して印刷が開始される。20

【0224】

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現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。30

【実施例】

【0225】

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

【0226】

〔実施例1～14及び比較例1～3〕

〔I〕平版印刷版原版(1)～(14)の作製

(1)支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパニス・水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m²であった。40

【0227】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50℃

0 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 T P が 0 . 8 m s e c 、 d u t y 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 3 0 A / d m² 、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 1 7 5 C / d m² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 2 2 8 】

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 5 0 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 5 0 C / d m² 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。
10

次に、この板に 1 5 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 1 5 A / d m² で 2 . 5 g / m² の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体（1）を作製した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体（1）に 2 . 5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 6 0 で 1 0 秒間シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体（2）を作製した。S i の付着量は 1 0 m g / m² であった。この支持体の中心線平均粗さ（R a）を直径 2 μ m の針を用いて測定したところ、0 . 5 1 μ m であった。

【 0 2 2 9 】

（2）下塗り層の形成

次に、上記支持体（2）上に、下記下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が 2 0 m g / m² になるよう塗布して、下塗り層を有する支持体を作製した。
20

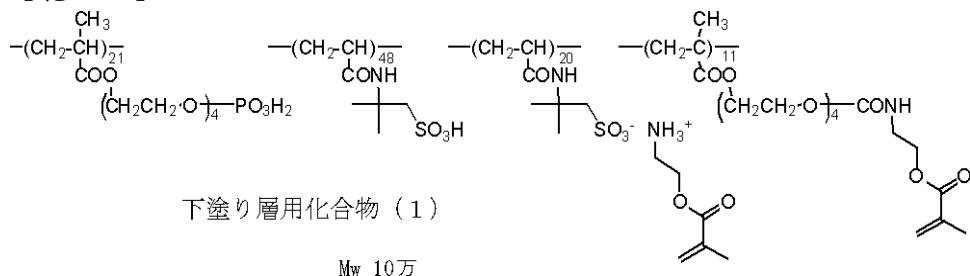
【 0 2 3 0 】

< 下塗り層塗布液（1） >

・下記構造の下塗り層用化合物（1）	0 . 1 8 g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0 . 1 0 g
・メタノール	5 5 . 2 4 g
・水	6 . 1 5 g

【 0 2 3 1 】

【 化 3 6 】



【 0 2 3 2 】

（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（A）をバー塗布した後、1 0 0 6 0 秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量 1 . 0 g / m² の画像記録層を形成した。
40

【 0 2 3 3 】

画像記録層塗布液（A）は、下記感光液（1）、下記ミクロゲル液（1）及び変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【 0 2 3 4 】

< 感光液（1） >

・バインダーポリマー（1）〔下記構造〕	0 . 2 4 0 g
・赤外線吸収剤（1）〔下記構造〕	0 . 0 3 0 g
・ラジカル発生剤（1）〔下記構造〕	0 . 1 6 2 g

10

20

30

40

50

・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(1)

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(2)[下記構造] 0.050g

・感脂化剤(1)

ホスホニウム化合物(1)[下記構造] 0.055g

・感脂化剤(2)

ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF₆塩 0.018g

10

・感脂化剤(3)

アンモニウム基含有ポリマー

[下記構造、還元比粘度4.4cSt/g/ml] 0.035g

・フッ素系界面活性剤(1)[下記構造] 0.008g

・2-ブタノン 1.091g

・1-メトキシ-2-プロパノール 8.609g

【0235】

<ミクロゲル液(1)>

・下記ミクロゲル(1) 2.640g

・蒸留水 2.425g

20

【0236】

<変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ>

・下記表1記載の変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 下記表1記載の量

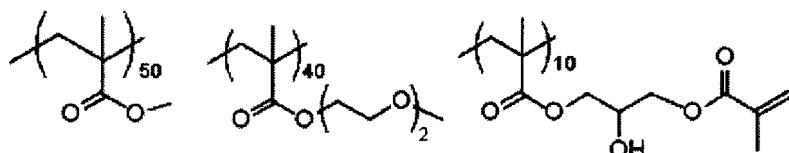
【0237】

上記感光液に用いたバインダーポリマー(1)、赤外線吸収剤(1)、ラジカル発生剤(1)、低分子親水性化合物(2)、感脂化剤(1)、感脂化剤(3)及びフッ素系界面活性剤(1)の構造を以下に示す。

【0238】

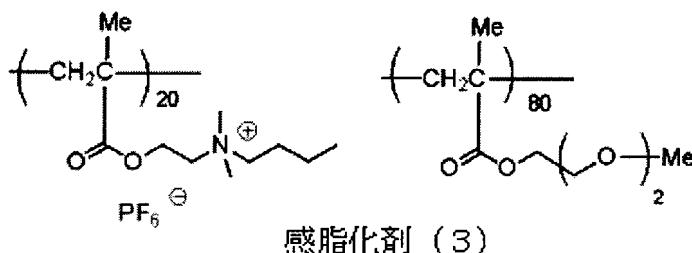
【化37】

30



バインダーポリマー(1)

(Mw 70,000)

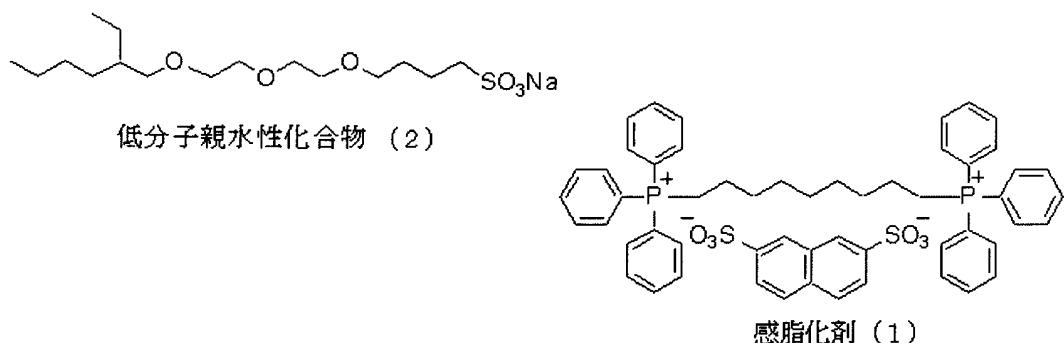
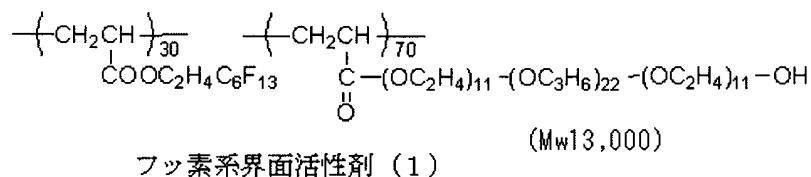
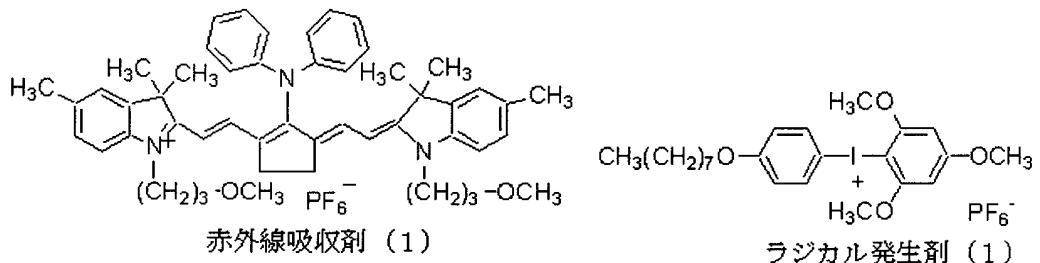


感脂化剤(3)

40

【0239】

【化38】



【0240】

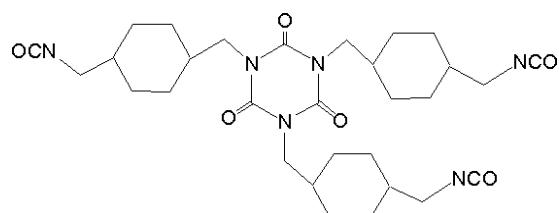
<ミクロゲル(1)の作製>

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

【0241】

【化39】

多官能イソシアナート



【0242】

10

20

30

40

50

<変色性化合物を内包するメソポーラスシリカの作製>

1. 変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ2の作製

アセトニトリル100mLにメソポーラスシリカ粒子(粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)1.0gを分散させ、室温で3時間攪拌した。これに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製)0.1gを加え、さらに室温で24時間攪拌してメソポーラスシリカ粒子表面の親水化処理を行った。この懸濁液を濾別し、真空ラインを用いて25度で6時間乾燥させて親水化表面修飾したメソポーラスシリカ粒子を得た。

光変色性化合物A(上記赤外線吸収剤(1))及びヨードニウム塩A(上記ラジカル発生剤(1))各々 4×10^{-3} mol/Lアセトニトリル溶液25mLに、上記メソポーラスシリカ粒子0.25gを加え、室温で12時間攪拌して青色の懸濁液を得た。メソポーラスシリカ粒子を濾別し、真空ラインを用いて25度で6時間乾燥させることにより変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ2を得た。
10

【0243】

2. 変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ1、4-8、10の作製

2-1. メソポーラスシリカ粒子の作製

Chem.Mater. 2002,14, 4721-4728 "Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres with Controlled" の記載に従って粒子径を調整したメソポーラスシリカ粒子7、8及び10を作製した。

【0244】

<メソポーラスシリカ粒子7>

442mL蒸留水に、29質量%アンモニア水10.8gを添加した。50まで加熱し、激しく攪拌した状態で、CTAB(臭化セチルトリメチルアンモニウム)0.28gを添加した。液を室温に戻し、激しく攪拌した状態でTEOS(オルトケイ酸テトラエチル)1.4mLを加えた。更に2時間攪拌し、ろ過した後、5406時間焼成することで、シリカ7を得た。
20

【0245】

<メソポーラスシリカ粒子8>

330mL蒸留水に、29質量%アンモニア水10.8gを添加した。50まで加熱し、激しく攪拌した状態で、CTAB 0.28gを添加した。液を室温に戻し、激しく攪拌した状態でTEOS 1.4mLを加えた。更に2時間攪拌し、ろ過した後、5406時間焼成することで、シリカ8を得た。
30

【0246】

<メソポーラスシリカ粒子10>

221mL蒸留水に、29質量%アンモニア水10.8gを添加した。50まで加熱し、激しく攪拌した状態で、CTAB 0.28gを添加した。液を室温に戻し、激しく攪拌した状態でTEOS 1.4mLを加えた。更に2時間攪拌し、ろ過した後、5406時間焼成することで、シリカ10を得た。

【0247】

特開2004-277270号及び特開2001-261326号の記載に従って細孔径を調整したメソポーラスシリカ粒子1、4-6を作製した。
40

【0248】

<メソポーラスシリカ粒子1>

臭化ヘキシリトリメチルアンモニウム(CTAB)12.76g(0.035mol)を、35にて攪拌しながら蒸留水に溶解させた。この水溶液に、ケイ酸ナトリウム22.26g(0.1mol)の水溶液167mLを加え、20分間攪拌した。混合溶液のpHを、希硫酸(1M)により10に調整した。混合溶液の組成(モル)は、SiO₂:CTAB:H₂O=1.00:0.35:100であった。混合溶液をさらに1時間攪拌した後、ポリプロピレン瓶に移し、オープン中で徐々に温度を上昇し、120度で熟成した。濾過により得られた固体の生成物を、蒸留水で洗浄し、空気中で室温にて乾燥し、560度で6時間焼成し、CTABを除去して、メソポーラスシリカ粒子1を得た。窒素吸着

B E T法により測定した平均細孔径は2 nmであった。

【0249】

<メソポーラスシリカ粒子4>

冷却管、攪拌モーター、温度計を取り付けた1 Lセパラブルフラスコに、界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103(旭電化工業株式会社製以下P103と略記することがある)25.0 gと精製水721 gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号(キシダ化学株式会社製)50.0 gを添加し、攪拌を行いながら35℃に昇温した後、酸源として濃塩酸135 mlを添加し、反応温度35℃で4時間攪拌した。その後、攪拌を停止し95℃で48時間保持した後、反応液を濾過し、生成したシリカ界面活性剤複合体(b)を分離した。得られたシリカ界面活性剤複合体(b)にエタノール400 mlを添加し、攪拌モーターを用い攪拌を行い、シリカ界面活性剤複合体(b)中に含まれる大部分のP103を洗浄除去した。得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄した後、さらにシリカにエタノール300~400 mlを加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80℃で24時間乾燥し白色の粉末状のメソポーラスシリカ粒子4を得た。窒素吸着BET法により測定した平均細孔径は10 nmであった。

【0250】

<メソポーラスシリカ粒子5>

上記と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0 gと精製水654 gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号(キシダ化学株式会社製)50.0 gと添加剤(c)としてメシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)50.0 gを添加し、攪拌を行いながら35℃に昇温した後、酸源として濃塩酸135 mlを添加し、反応温度35℃で20時間攪拌した。その後、攪拌を停止し80℃で48時間保持した後、反応液を濾過し、生成したシリカ界面活性剤複合体(b)を分離した。得られたシリカ界面活性剤複合体(b)にエタノール400 mlを添加し、攪拌モーターを用い攪拌を行い、シリカ界面活性剤複合体(b)中に含まれる大部分のメシチレンとP103を洗浄除去した。得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄した後、さらにシリカにエタノール300~400 mlを加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80℃で24時間乾燥し白色の粉末状のメソポーラスシリカ粒子5を得た。窒素吸着BET法により測定した平均細孔径は25 nmであった。

【0251】

<メソポーラスシリカ粒子6>

上記と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0 gと精製水654 gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.1 gと添加剤(c)としてメシチレン50.0 gを添加し、攪拌を行いながら35℃に昇温した後、酸源として塩酸135 mlを添加し、反応温度60℃で4時間攪拌した。その後、攪拌を停止し95℃で48時間養生した。その後、前期と同様に後処理洗浄を行いメソポーラスシリカ粒子6を得た。窒素吸着BET法により測定した平均細孔径は50 nmであった。

【0252】

また、メソポーラスシリカ粒子として、下記の修飾メソポーラスシリカ粒子を使用した。

メソポーラスシリカ2A(プロピルアミン基修飾メソポーラスシリカ、粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)

メソポーラスシリカ2B(プロピルカルボン酸基修飾メソポーラスシリカ、粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)

メソポーラスシリカ2C(プロピルチオール基修飾メソポーラスシリカ、粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)

【0253】

10

20

30

40

50

2 - 2 . 変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 1、2 A - 2 C、4 - 8、10 の作製

上記各メソポーラスシリカ粒子 1、2 A - 2 C、4 - 8、10 を、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 2 の作製において使用したメソポーラスシリカ粒子(粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)の代わりに用いる以外は、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 2 の作製と同様にして変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 1、2 A - 2 C、4 - 8、10 を作製した。

【 0 2 5 4 】

[I I] 比較用平版印刷版原版 (R 1) ~ (R 3) の作製

画像記録層塗布液 (A) において、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを除いた以外は平版印刷版原版 (1) と同様にして比較例 1 の平版印刷版原版 (R 1) を作製した。

画像記録層塗布液 (A) において、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを除き、代わりに、光変色性化合物 A 及びヨードニウム塩 A のみを各 4×10^{-3} mol 添加した以外は平版印刷版原版 (1) と同様にして比較例 2 の平版印刷版原版 (R 2) を作製した。

画像記録層塗布液 (A) において、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを除き、代わりに、メソポーラスシリカ粒子 2 (粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製) 0.25g、光変色性化合物 A 4×10^{-3} mol 及びヨードニウム塩 A 4×10^{-3} mol 添加した以外は平版印刷版原版 (1) と同様にして比較例 3 の平版印刷版原版 (R 3) を作製した。

【 0 2 5 5 】

[平版印刷版原版の露光、印刷及び評価]

得られた平版印刷版原版を用いて、以下のようにして、露光、機上現像、印刷を行い、検版性、機上現像性及び耐刷性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 2 5 6 】

< 露光 >

得られた平版印刷版原版を水冷式 40W 赤外線半導体レーザー搭載の Creo 社製 Trendsetter 3244VX にて、出力 11.7W、外面ドラム回転数 250 rpm、解像度 2400 dpi の条件で露光した。露光画像にはベタ画像部と細線チャートを含むようにした。

【 0 2 5 7 】

< 検版性 (焼き出し性) の評価 : L 測定 >

得られた露光済み平版印刷版原版の検版のし易さ (検版性) について、 $L^* a^* b^*$ 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 L を測定した。 L 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 社製分光測色計 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關する。 L の測定は、露光直後 (30 分以内) 及び露光 6 時間後に行った。

【 0 2 5 8 】

< 機上現像性の評価 >

得られた露光済み平版印刷版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。Ecolity-2 (富士フィルム (株) 製) / 水道水 = 2 / 98 (容量比) の湿し水と Fusion-G (N) 墨インキ (DIC グラフィックス (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、毎時 10000 枚の印刷速度で、特菱アート (76.5 kg) 紙に印刷を 500 枚行った。

印刷機上で、画像記録層の未露光部の機上現像が完了し、印刷用紙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により機上現像性を評価した。印刷用紙の枚数

10

20

30

40

50

が少ない程、機上現像性が優れることを意味する。

【0259】

<耐刷性>

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AMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。

【0260】

表1に示す結果から、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを画像記録層に含有する本発明に係る平版印刷版原版は、機上現像性及び耐刷性が良好で、且つ、露光直後の検版性のみならず露光後数時間経過後の検版性にも優れていることがわかる。10

【0261】

【表1】

	変色性化合物内包メソポーラスシリカ	メノポーラスシリカ 細孔径 (nm)	粒子径 (nm)	添加量 (g)	変色性化合物	オニウム塩	検版性 (露光直後)	検版性 (露光6時間後)	機上現像性 (枚)	耐刷性 (万枚)
実施例1	1	2	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	4	3	40	3.5
実施例2	2	4	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3.5
実施例3	4	10	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3.5
実施例4	5	25	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	4.5	3.5	40	3.5
実施例5	6	50	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	4	3	40	3.5
実施例6	7	4	70	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3
実施例7	8	4	120	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3.5
実施例8	10	4	400	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	30	3
実施例9	2	4	200	0.08	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	4.5	3.5	40	3.5
実施例10	2	4	200	0.17	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3.5
実施例11	2	4	200	0.42	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	40	3.5
実施例12	2A	4	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	35	3.5
実施例13	2B	4	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	35	3.5
実施例14	2C	4	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	5.5	4.5	35	3.5
比較例1	なし	—	—	0	なし	なし	3.5	2	40	3
比較例2	なし	—	—	0	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	3.8	2	80	3
比較例3	なし	4	200	0.25	光変色性化合物A	ヨードニウム塩A	3.8	2	40	3.5

表1

【0262】

【実施例15～29】

実施例 2 における画像記録層塗布液 (A) の変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを、下記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカに変更した以外は実施例 2 と同様にして実施例 15～29 の平版印刷版原版を作製した。

【0263】

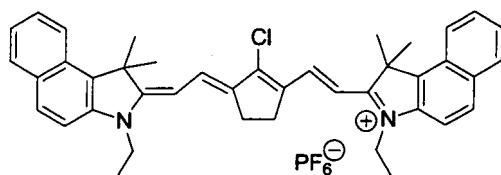
<変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 11 から 25 の作製>

上記変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ (2) の作製において、光変色性化合物 A 及びオニウム塩 A を、下記表 2 に示す変色性化合物及びオニウム塩に変更した以外は同様にして、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカ 11～25 を作製した。用いた変色性化合物及びオニウム塩を下記に示す。

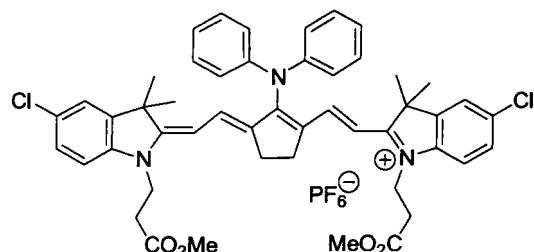
【0264】

【化 40】

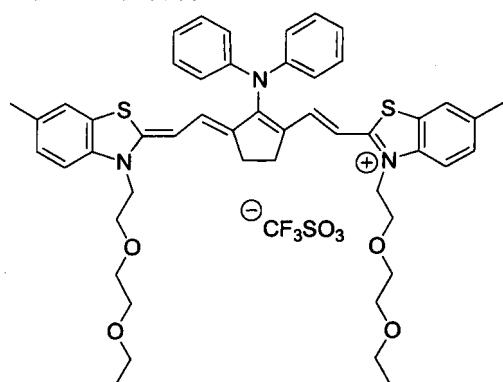
光変色性化合物B



光変色性化合物C



光変色性化合物D



【0265】

10

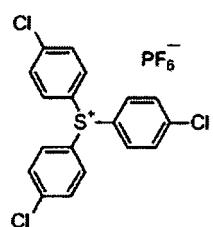
20

30

40

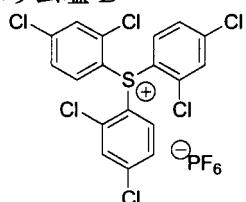
【化41】

スルホニウム塩A

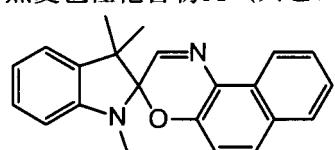


10

スルホニウム塩B

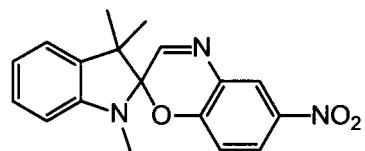


熱変色性化合物A（スピロオキサジン）



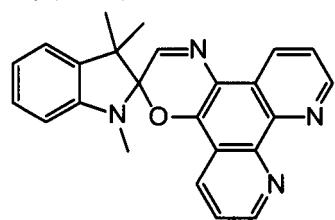
20

熱変色性化合物B（スピロオキサジン）



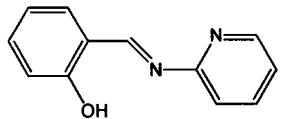
30

熱変色性化合物C（スピロオキサジン）



40

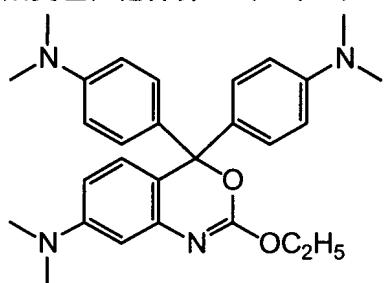
熱変色性化合物D（サリチルシップベース）



【0266】

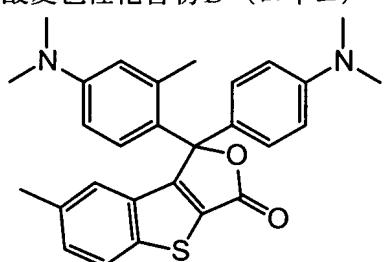
【化42】

酸変色性化合物A（ロイコ）



10

酸変色性化合物B（ロイコ）



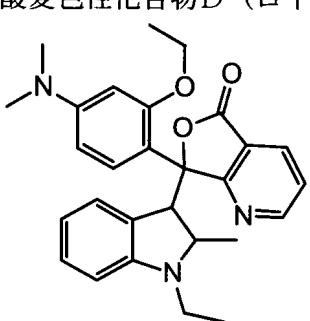
20

酸変色性化合物C（ロイコ）



30

酸変色性化合物D（ロイコ）



40

【0267】

平版印刷版原版を用いて、実施例1と同様にして、露光、機上現像、印刷を行い、検版性、機上現像性及び耐刷性を評価した。結果を表2に示す。

【0268】

表2に示す結果から、本発明に係る変色性化合物を内包するメソポーラスシリカにおいて、変色性化合物及びオニウム塩を各種変更した場合にも、露光直後の検版性のみならず露光後数時間経過後の検版性に優れ、機上現像性及び耐刷性も良好である本発明の効果が得られることがわかる。

【0269】

50

【表2】

	変色性化合物内包メソポーラスシリカ の粒径 (nm)	メソポーラスシリカ の粒径 (nm)	添加量 (g)	変色性化合物	オニウム塩 ヨードニウム塩 A	検版性 (露光直後)	検版性 (露光6時間後)	機上現像 性(枚)	耐刷性 (万枚)
実施例 15	11	4	200	0.25	光変色性化合物 B	ヨードニウム塩 A	5.5	4.5	40
実施例 16	12	4	200	0.25	光変色性化合物 C	ヨードニウム塩 A	5.5	4.5	40
実施例 17	13	4	200	0.25	光変色性化合物 D	ヨードニウム塩 A	5.5	4.5	40
実施例 18	14	4	200	0.25	光変色性化合物 A	スルホニウム塩 A	5	4	40
実施例 19	15	4	200	0.25	光変色性化合物 B	スルホニウム塩 B	5	4	40
実施例 20	16	4	200	0.25	光変色性化合物 A	なし	4	3	40
実施例 21	17	4	200	0.25	光変色性化合物 B	なし	4	3	40
実施例 22	18	4	200	0.25	熱変色性化合物 A	なし	5	4	40
実施例 23	19	4	200	0.25	熱変色性化合物 B	なし	5	4	40
実施例 24	20	4	200	0.25	熱変色性化合物 C	なし	5	4	40
実施例 25	21	4	200	0.25	熱変色性化合物 D	なし	5	4	40
実施例 26	22	4	200	0.25	酸変色性化合物 A	なし	5	4	40
実施例 27	23	4	200	0.25	酸変色性化合物 B	なし	5	4	40
実施例 28	24	4	200	0.25	酸変色性化合物 C	なし	5	4	40
実施例 29	25	4	200	0.25	酸変色性化合物 D	なし	5	4	40

表2

【0270】

[実施例30～40及び比較例4～5]

〔平版印刷版原版(30)及び(31)の作製〕

画像記録層塗布液(A)を、下記画像形成層塗布液(C)に変更する以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版(30)及び(31)を作製した。

【0271】

画像記録層塗布液(C)は、下記感光液(2)、上記ミクロゲル液(1)及び0.25gの上記変色性化合物を含有するメソポーラスシリカ2を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0272】

<感光液(2)>

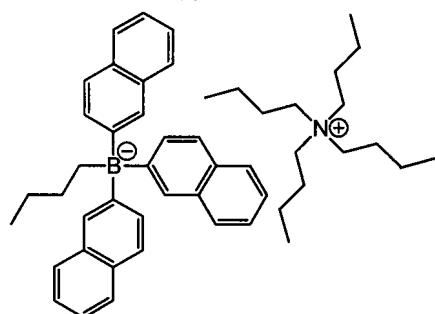
・バインダーポリマー(1)〔上記構造〕	0.240 g	10
・赤外線吸収剤(1)〔上記構造〕	0.030 g	
・ラジカル発生剤(1)〔上記構造〕	0.162 g	
・重合性化合物 トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (N KエステルA-9300、新中村化学(株)製)	0.192 g	
・低分子親水性化合物(1) トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062 g	
・低分子親水性化合物(2)〔上記構造〕	0.050 g	
・感脂化剤(1) ホスホニウム化合物(1)〔上記構造〕	0.055 g	20
・感脂化剤(2) ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018 g	
・感脂化剤(3) アンモニウム基含有ポリマー 〔上記構造、還元比粘度44cSt/g/ml〕	0.035 g	
・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕	0.008 g	
・ボレート化合物A又はB〔下記構造〕	0.25 g	
・2-ブタノン	1.091 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g	

【0273】

30

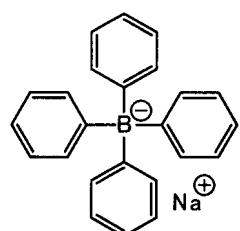
【化43】

ボレート化合物A



10

ボレート化合物B



20

【0274】

〔平版印刷版原版(32)～(34)の作製〕

平版印刷版原版(2)、(30)及び(31)における画像記録層の上に、さらに下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120～60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版(32)～(34)を作製した。

【0275】

<保護層用塗布液(1)>

・無機質層状化合物分散液(1)	1.5 g	30
・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	
・界面活性剤(日本エマルジョン(株)製エマレックス710)1質量%水溶液	0.86 g	
・イオン交換水	6.0 g	

【0276】

<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、コーブケミカル(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。

【0277】

〔平版印刷版原版(35)の作製〕

画像記録層塗布液(A)の代わりに、下記画像記録層塗布液(D)を使用した以外は、上記平版印刷版原版(2)と同様にして平版印刷版原版(35)を作製した。

【0278】

画像記録層塗布液(D)は、下記感光液(3)及び0.25gの上記変色性化合物を含有するメソポーラスシリカ2を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0279】

50

<感光液(3)>

・下記ポリマー微粒子水分散液(1)	20.0 g	
・赤外線吸収剤(2)〔下記構造〕	0.2 g	
・ラジカル発生剤 Irgacure 250(BASF社製)	0.5 g	
・重合性化合物 SR-399(サートマー社製)	1.50 g	
・メルカプト-3-トリアゾール	0.2 g	
・Byk 336(Byk Chemie社製)	0.4 g	
・Kluce1M(Hercules社製)	4.8 g	
・ELVACITE 4026(INEOS Acrylics社製)	2.5 g	
・n-プロパノール	55.0 g	10
・2-ブタノン	17.0 g	

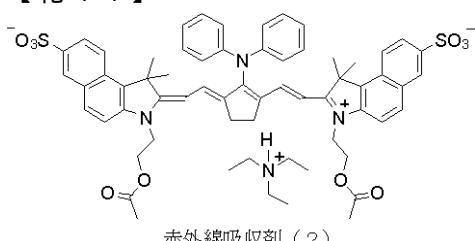
【0280】

上記感光液(3)において、商品名で記載された化合物は下記の通りである。

・IRGACURE 250:(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]ヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート(75質量%プロピレンカーボナート溶液)	
・SR-399:ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	
・BYK 336:変性ジメチルポリシロキサン共重合体(25質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液)	
・KLUCELM:ヒドロキシプロピルセルロース(2質量%水溶液)	20
・ELVACITE 4026:高分岐ポリメチルメタクリレート(10質量%2-ブタノン溶液)	

【0281】

【化44】



赤外線吸収剤(2)

30

【0282】

(ポリマー微粒子水分散液(1)の製造)

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

40

【0283】

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

50

【0284】

〔平版印刷版原版(36)及び(37)の作製〕

画像記録層塗布液(D)の代わりに、下記画像記録層塗布液(E)を使用した以外は、上記平版印刷版原版(35)と同様にして、平版印刷版原版(36)及び(37)を作製した。

【0285】

画像記録層塗布液(E)は、下記感光液(4)及び0.25gの上記変色性化合物を含有するメソポーラスシリカ2を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0286】

<感光液(4)>	10
・上記ポリマー微粒子水分散液(1)	20.0g
・上記赤外線吸収剤(2)	0.2g
・ラジカル発生剤 Irgacure 250(BASF社製)	0.5g
・重合性化合物 SR-399(サートマー社製)	1.50g
・メルカプト-3-トリアゾール	0.2g
・Byk 336(Byk Chemie社製)	0.4g
・Klučel M(Hercules社製)	4.8g
・ELVACITE 4026(INEOS Acrylics社製)	2.5g
・ボレート化合物A又はB〔上記構造〕	0.25g
・n-プロパノール	55.0g
・2-ブタノン	17.0g

【0287】

〔平版印刷版原版(38)～(40)の作製〕

平版印刷版原版(35～(37))の画像記録層の上に、さらに上記保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版(38)～(40)を作製した。

【0288】

〔比較用平版印刷版原版(R4)の作製〕

画像記録層塗布液(D)において、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを除き、代わりに、光変色性化合物A及びヨードニウム塩Aのみを各4×10⁻³mol添加した以外は、上記平版印刷版原版(35)と同様に作製して比較例4の平版印刷版原版(R4)を作製した。

画像記録層塗布液(D)において、変色性化合物を内包するメソポーラスシリカを除き、代わりに、メソポーラスシリカ粒子2(粒子径200nm、細孔径4nm、Aldrich社製)0.25g、光変色性化合物A 4×10⁻³mol及びヨードニウム塩A 4×10⁻³mol添加した以外は上記平版印刷版原版(35)と同様にして比較例5の平版印刷版原版(R5)を作製した。

【0289】

各平版印刷版原版を用いて、実施例1と同様にして、露光、機上現像、印刷を行い、検版性、機上現像性及び耐刷性を評価した。結果を表3に示す。

【0290】

表3に示す結果から、本発明に係る変色性化合物を内包するメソポーラスシリカにおいて、画像記録層の組成を変更した場合あるいは画像記録層上に保護層を設けた場合にも、露光直後の検版性のみならず露光後数時間経過後の検版性に優れ、機上現像性及び耐刷性も良好である本発明の効果が得られることがわかる。

【0291】

【表3】

	変色性化合物内包メタル 一ラスシリカ	メガポーラスシリカ 細孔径 (nm)	粒子径 (nm)	添加量 (g)	変色性化合物	オニウム塩	ポレート化合物	保護層 (露光直後)	検版性 (露光6時間後)	機上現像性 (枚)	耐刷性 (万枚)
実施例 30	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートA	なし	5.5	4.5	40
実施例 31	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートB	なし	5.5	4.5	40
実施例 32	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	なし	あり	5.5	4.5	40
実施例 33	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートA	あり	5.5	4.5	40
実施例 34	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートB	あり	5.5	4.5	40
実施例 35	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ヨードニウム塩 A	なし	5.5	4.5	40
実施例 36	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートA	なし	5.5	4.5	40
実施例 37	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートB	なし	5.5	4.5	40
実施例 38	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ヨードニウム塩 A	あり	5.5	4.5	30
実施例 39	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートA	あり	5.5	4.5	40
実施例 40	2	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	ポレートB	あり	5.5	4.5	40
比較例 4	なし	—	—	0	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	なし	なし	3.8	2	80
比較例 5	なし	4	200	0.25	光変色性化合物 A	ヨードニウム塩 A	なし	なし	3.8	2	40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 C 1/10

(56)参考文献 特開2006-096027(JP,A)
特開2000-226572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 N	1 / 1 4
B 4 1 C	1 / 1 0
G 0 3 F	7 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 0 4
G 0 3 F	7 / 0 2 9