

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 17 年 6 月 23 日 (2005.6.23)

【公開番号】特開 2002-251005 (P2002-251005A)

【公開日】平成 14 年 9 月 6 日 (2002.9.6)

【出願番号】特願 2001-385347 (P2001-385347)

【国際特許分類第 7 版】

G 0 3 F 7/004

B 4 1 C 1/055

G 0 3 F 7/00

// B 4 1 N 1/14

【F I】

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/004 5 0 5

B 4 1 C 1/055 5 0 1

G 0 3 F 7/00 5 0 3

B 4 1 N 1/14

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 10 月 5 日 (2004.10.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】オンプレス現像用のネガ作用サーマルプレートを用いた印刷方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】以下のステップを含む平版印刷版を用いた印刷方法：

- 感熱性像形成材料を赤外光に像に従って露光させ（ただし、前記材料は赤外光への像に従った前記露光ステップを開始する前に所望により印刷機上に存在しており、更に前記材料は親水性表面を上には有する平版印刷ベース上に像形成層を含み、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子、及び親水性ポリマー結合剤、及び所望により赤外線吸収化合物を含み、前記疎水性ポリマー粒子は窒素を 0.1 重量%より多く含み、0.015～0.150  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒度直径を有する）、
- 像に従って露光された像形成材料を印刷機の印刷シリンダー上に装着して前記印刷シリンダーを回転させながら水性給湿液及び/又はインキを前記像形成材料に適用することによって像に従って露光された像形成材料を現像し、
- 前記疎水性ポリマー粒子の平均粒度直径を 25%より多い量減少させる場合に少なくとも 5 倍に増大した前記印刷機の印刷ランレングスを与える。

【請求項 2】前記疎水性ポリマー粒子がアミド、ウレタン、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、ビニリデンシアナイド、イソシトシン、ピロリドン、ピペラジン、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、シアノアリール、シアノアクリレート、第一アミン、モノ又はジ n - アルキル置換アミン、尿素、イミド、イミン、トリアジン、スルホンアミド、オニウム、メラミン、ピリミジン、ウレイド - ピリミドン、ピリジン、バルビツレート、イソシアヌレート又はイミダゾールからなる群から選択される構造化学基を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】疎水性熱可塑性ポリマー粒子がメタクリロニトリル、N - アルキル置換アクリルアミド、N - アルキル置換メタクリルアミド及びマレイミドからなる群から選

択されるモノマーのホモポリマー又はコポリマーからなる請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 親水性ポリマー結合剤が前記像形成層中に存在し、赤外線吸収化合物が800～1100nmの波長範囲の赤外線を吸収するアニオン性赤外シアン染料であり、赤外線吸収化合物が前記像形成層中に存在する請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は赤外線に対して感受性にされたネガ作用サーマルプレートを用いたオンプレス現像用の印刷方法に関する。

【0002】

特に本発明は改良された耐薬品性及び平版印刷性能、とりわけ高いランレングス、幅広い平版印刷ラチチュード及び良好な耐引掻性を示す平版印刷版の使用に関する。前記効果は前記感熱性像形成材料の像形成層中に特殊な疎水性ポリマー粒子を用いることと関連している。

【0003】

【従来の技術】

窒素原子を含むポリマー結合剤を使用した平版印刷版は耐薬品性又は印刷耐久性を増大させるために用いるのに特に好適であるとして様々な特許出願において記述されている。

【0004】

Toyo Gosei Kogyo KKは例えば日本国特許出願JP-A 07-036186において窒素を含む複素環残基を有するポリマー及びアクリロニトリル-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート及びトリアリルイソシアヌレートのコポリマーを使用する。東洋合成は感光性ビニルアセテート乳剤コポリマーを親水性結合剤（例、ポリビニルアルコール）と組み合わせて使用する。この出願においては感光性樹脂組成物が乳剤スクリーン印刷版用に使用されている。

【0005】

Kodak Polychrome Graphics GmbHはPCT特許出願WO 99/64930において耐久性が高いオフセット印刷版を開示する。前記印刷版はポジ又はネガ作用又は電子写真作用放射線感受性組成物を被覆された好適な支持体からなる。前記組成物は組成物中に組入れられたアルカリ可溶性/不溶性熱可塑性ポリマーを含む。前記印刷版は放射線感受性ポリマー及び熱可塑性ポリマーの両方が可溶である溶剤を使用し、加えてもし必要ならば第一の溶剤よりも揮発性でない第二の溶剤であって放射線感受性ポリマーは可溶だが熱可塑性ポリマーは不溶である第二の溶剤を使用する。乾燥後、感光性層は均質に分散されたポリマー粒子を含み、露光されて現像された印刷版に改良された印刷耐久性を与える。像形成中、粒子の有意な凝集は起こらない。更に、前記感光性層は用いられた熱可塑性ポリマー用の溶剤を含む。この方法において有用な熱可塑性樹脂は例えばアクリロニトリル-スチレンポリマーである。本願と同様にスチレン-アクリロニトリルコポリマーが最も好ましいとされている。

【0006】

アクリロニトリルを光重合開始剤としてのトリアジンと組み合わせて含む酸性ビニルコポリマーはMitsubishi Chemical IndustriesによってJP-A 11-249298において記述されている。KonicaはJP-A 10-207056において改良された感度、クリーナー耐性及び筆記性を有する平版印刷版を製造するためにアクリロニトリル-ベンジルメタクリレート-4-ヒドロキシフェニル-メタクリレート-メチル-メタクリレートコポリマーを使用する。同様のコポリマーはKonishiroku Photo IndustriesによってJP-A 08-220766において使用されている。Okamoto Kagaku KogyoはJP-A 05-088369においてN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、アクリロニトリル、及びモノ(2-メタクリルオキシエチル)ヘキサヒドロフタレートのアルカ

リ可溶性コポリマーを使用する。前記コポリマーが存在する対応する印刷版はUVインキを用いた場合でも高い感光性、幅広い現像ラチチュード、及び良好な印刷耐久性を示す。従って、陽極酸化されたアルミニウム支持体はプリセンシタイズ平版印刷版を与えるためにアセトン・ピロガロール樹脂とアクリロニトリルのコポリマーのナフトキノン(1,2)-ジアザイド-5-スルホン酸エステルを含む成分で被覆される。

【0007】

Konicaは更にクリーナー及び油に対して良好な耐性を有するナフトキノンジアザイドスルホネート及びフェノール樹脂を含む感光性組成物を記述する。JP-A 63-183441及びJP-A 10-207056においてKonicaはN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド-アクリロニトリル-エチルアクリレート-メチルメタクリレートコポリマー結合剤を使用する。

【0008】

JP-A 63-066558においては同様のポリマーがo-キノンジアザイド化合物を含む感光性組成物中で使用される。JP-A 10-207056においてKonicaは以下の成分(A)及び(B)を含む組成物を記述する：(A)光、活性放射線又は電子線の照射下で酸又はラジカルを生成する化合物、及び(B)少なくとも3.0Dの双極子モーメントを有する少なくとも一種のモノマー単位(a)及び3.0D未満の双極子モーメントを有し $Y = 1.800 - 2.300$ である少なくとも一種のモノマー単位(b)を含むポリマー(但し、Yは著者によって特定された式(モノマーの双極子モーメント及びモノマーのモル比に関するもの)に基づいている)。JP-A 04-062556においてKonicaはプリセンシタイズ平版印刷版用の耐薬品性のあるポジ作用レジスト中の窒素含有ポリマーを記述する。

【0009】

また、JP-A 59-002045においてはDuPont de Nemoursはアクリロニトリル-ブタジエンコポリマー型の樹脂を含む感光性エラストマー組成物を使用して製造されたフレキシブル印刷版の溶剤耐性を記述している。

【0010】

一以上のオニウム基を含む構成成分を含むオニウム基を有するポリマーは更にJP-A 10-301262においてFujiiによって開示されているようにポジ作用プリセンシタイズ平版印刷版において使用されている。この平版印刷版は不要な像部分の抹消、低い残存色し、及び高い印刷耐久性並びに耐薬品性において良好な性能を示す。Fujiiによる他の特許出願においてはアクリロニトリル-N-(p-アミノスルホニルフェニル)-メタクリルアミド-エチルメタクリレートコポリマーの如きN含有ポリマーが使用されている。平版印刷版の製造用のポジ作用感光性組成物はスルホンアミド基を有するポリマー、アルカリ可溶性ノボラック及びポジ作用感光性化合物を含む。

【0011】

ネガ作用平版印刷版の如き適用におけるポリマー結合剤の使用については、耐薬品性及び平版印刷性能の改良、及びより特別には高いランレングス、幅広い平版印刷ラチチュード及び良好な耐引掻性の付与が永年の要請であり、強く望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ネガ作用平版印刷版材料を使用した印刷方法であって、前記印刷版材料が改良された耐薬品性及び平版印刷性能、特に高いランレングス、平版印刷ラチチュード及び耐引掻性を示す印刷方法を提供することである。

【0013】

本発明の更なる目的は、前記方法において使用するのに好適な前記印刷版の製造における環境に優しくない処理を回避することであり、これはそこで使用される親水性ポリマー結合剤と組み合わせた疎水性熱可塑性ポリマー粒子の特性に関する。

【0014】

より特別には本発明の目的は、露光された像領域に要求される溶剤耐性を与えつつも未

露光領域は前記印刷方法中の前記印刷版のオンプレス処理中、迅速なクリーンアップ (clean up) をなお与えることができるようにすることである。

【0015】

本発明の更なる利点及び実施態様は以下の記述から明らかになるであろう。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上述の目的は、印刷方法中に以下のような感熱性像形成材料を与えることによって達成される：親水性表面を上にも有する平版ベース上に像形成層を含む感熱性像形成材料であって、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子及び親水性（水溶性、水分散性、アルカリ分散性又はアルカリ可溶性）ポリマー結合剤、及び所望により赤外線吸収化合物を含む感熱性像形成材料において、前記疎水性ポリマー粒子がアミド、ウレタン、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、ビニリデンシアナイド、イソシトシン、ピロリドン、ピペラジン、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、シアノアリール、シアノアクリレート、第一アミン、モノ又はジ $n$ -アルキル置換アミン、尿素、イミド、イミン、トリアジン、スルホンアミド、オニウム、メラミン、ピリミジン、ウレイド-ピリミドン、ピリジン、バルビツレート、イソシアヌレート又はイミダゾールからなる群から選択される構造化学基を含むことを特徴とする感熱性像形成材料。

【0017】

本発明による印刷方法はそのために平版印刷版を使用し、前記方法は以下のステップを含む：

- 感熱性像形成材料を赤外光に像に従って露光させ（ただし、前記材料は赤外光への像に従った前記露光ステップを開始する前に所望により印刷機上に存在しており、更に前記材料は親水性表面を上にも有する平版印刷ベース上に像形成層を含み、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子、及び親水性ポリマー結合剤、及び所望により赤外線吸収化合物を含み、前記疎水性ポリマー粒子は窒素を0.1重量%より多く含み、0.015～0.150  $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒度直径を有する）、
- 像に従って露光された像形成材料を印刷機の印刷シリンダー上に装着して前記印刷シリンダーを回転させながら水性給湿液及び/又はインキを前記像形成材料に適用することによって像に従って露光された像形成材料を現像し、
- 前記疎水性ポリマー粒子の平均粒度直径を25%より多い量減少させる場合に少なくとも5倍に増大した前記印刷機の印刷ランレングスを与える。

【0018】

本発明の印刷方法において使用するのに好適な平版印刷版、並びに前記平版印刷版の感熱性像形成材料の被覆中における、好ましくは像形成層中における、窒素を0.1重量%より多く含む疎水性ポリマー粒子の使用も特許請求の範囲に記載されている。

【0019】

より特別には（溶剤耐性及び/又はランレングスを改良するための）印刷版の被覆中における、アミド、ウレタン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、ビニリデンシアナイド、イソシトシン、ピロリドン、ピペラジン、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、シアノアリール、シアノアクリレート、第一アミン、モノ又はジ $n$ -アルキル置換アミン、尿素、イミド、イミン、トリアジン、スルホンアミド、オニウム、メラミン、ピリミジン、ウレイド-ピリミドン、ピリジン、バルビツレート、イソシアヌレート又はイミダゾールからなる群から選択される構造化学基を含む疎水性ポリマー粒子の方法における使用も特許請求の範囲に記載されている。

【0020】

本発明の好ましい実施態様についての特別の特徴は従属請求項において規定されている。

【0021】

【発明の実施の形態】

達成すべき目的に関して言えば、窒素を含むモノマー単位又は構成単位、特にシアノ基

を含むもの、メタクリロニトリルのコポリマーを使用して製造された疎水性熱可塑性ポリマー粒子が最良の結果を与える。従って、親水性表面を有する平版ベース上にかかる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む像形成層を含む感熱性像形成材料、並びに本発明による像形成材料を赤外光に像に従って露光させ；像に従って露光された像形成材料を印刷機の印刷シリンダー上に装着して前記印刷シリンダーを回転させながら水性給湿液及び／又はインキを前記像形成された像形成材料に適用することによって像に従って露光された像形成材料を現像するというステップを含む、平版印刷版の製造方法が以下記述される。

#### 【0022】

本発明の目的に関して言えば、オフセット印刷薬品用のクリーナーに対する耐薬品性又は溶剤耐性はポリマー粒子中に窒素原子、好ましくはニトリル基、アミド結合、ウレタン結合、アミノ基を上述したような十分な量導入することによって得られる。層の可溶性は双極子-双極子相互作用、水素結合相互作用又はイオン性相互作用の存在によって結果として影響を受ける。シアノ含有モノマー単位のコポリマー中の双極子モーメントの存在は溶剤耐性の増大に対して特に大きく寄与する。双極子-双極子相互作用、水素結合相互作用又はイオン性相互作用に加えて、用いられた疎水性ポリマー粒子中の結晶度の存在も得られる耐薬品性に寄与し得る。これは特に半結晶質ポリアミド、ポリウレタン等について当てはまる。オニウム含有構成成分も改良された溶剤耐性を与える。しかし、親水性ポリマー結合剤と窒素を含む疎水性熱可塑性粒子ポリマーとの間の相互作用は版の性能に影響を与え得るということに注意すべきである。例えば、ポリアクリル酸を含むポリマーを親水性結合剤として用いた場合は熱可塑性粒子との相互作用は回避すべきである。

#### 【0023】

カチオン性親水性結合剤又は他のカチオン性成分が用いられる場合、ポリマー粒子の水ベースの分散液は安定化されることが好ましい：これらの粒子のコロイド安定性は非イオン性又はカチオン性界面活性剤又は立体安定化剤（例、ポリビニルアルコール）を使用することによって得られることが好ましい。親水性結合剤と疎水性熱可塑性粒子との間の相互作用が多すぎると、非像形成領域にしみが生ずることがある。疎水性粒子と親水性結合剤のオンプレス処理の場合には、処理は前記相互作用によって阻害されるか又は遅延されることがある。もちろん、平版印刷ベース（例、陽極酸化されたアルミニウムプレート）との相互作用はオンプレス加工において追加の役割を果たすことがある。

#### 【0024】

本発明の一実施態様においては、多重水素結合を与えるモノマー単位又は構成単位が用いられる。かかる相互作用の例は、ジアクリル化2,6-ジアミノ-ピリジンとイミド含有分子との間の相互作用である。4位置換ジアクリル化2,6-ジアミノピリジンに加えて、6位置換ジアミノトリアジンも同様に用いることができる。他の例は、ジアミノトリアジンに対するチミン誘導体の相補的結合、及びジアミノトリアジン単位によるウラシル誘導体の認識である。特にシアノ $n$ -アルキル基を含むポリマーのようなシアノ含有ポリマーは改良された溶剤耐性を与える。その例はシアノメチル( $\text{CN}-\text{CHR}$ )、シアノエチル( $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ )又はシアノプロピル( $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ )である。かかるシアノ基はポリマー変性によって又はシアノ含有モノマーの共重合によって組入れることができる。

#### 【0025】

多重水素結合を与えることができるかかる窒素含有モノマーの使用は例えば以下の参考文献に記述されている：

#### 【外1】

- 1) Lange, Ronald F.M.; Meijer, E.W.; *Macromol. Symp.* (1996), 102, 301-8,
- 2) Lange, Ronald F.M.; Meijer, E.W.; *Belg. Pat. Appl.* BE 1007778 (1995)
- 3) Lange, Ronald F.M.; Meijer, E.W.; *DSM Research, Geleen, The Neth. Macromolecules* (1995), 28(3), 782-3.

## 【 0 0 2 6 】

より強い多重水素結合複合体は E . W . M e i j e r らによって記述されているようにウレイドピリミドン単位に基づいて用いることができる：

## 【 外 2 】

- 1) Sijbesma, R.P.; Beijer, F.H.; Brunsveld, L.; Meijer, E.W. PCT Int. Appl. WO 98/14504 A1(1998);
- 2) Ky Hirschberg, J.H.K.; Beijer, F.H.; van Aert, Huub A.; Magusin, Pieter C. M. M.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. Macromolecules (1999), 32(8), 2696-2705;
- 3) Sijbesma, R.P.; Beijer, F.H.; Brunsveld, L.; Folmer, Brigitte J.B.; Ky Hirschberg, J.H.K.; Lange, R.F.M.; Lowe, J.K.L.; Meijer, E.W. Science (1997), 278(5343), 1601-1604.

## 【 0 0 2 7 】

ウレイドピリミドン単位はイソシトシンをイソシアネートと反応させることによって容易に製造することができる。もしイソシアネートを有するモノマー（例、TMI又はイソシアネートエチルメタクリレート）が用いられるならば、付加重合によって重合体化できるモノマーが得られる。かかるモノマーは次にかかるウレイドピリミドン単位を含むポリマー粒子の水ベースの分散液を製造するために乳化共重合に用いることができる。かかる水素結合分子は、末端基変性及びそれに続く水中での水不溶性ポリマーの分散によっても製造することができる。かかるポリマーを製造するためには Folmer らによって記述されるような合成手順を用いることができる（Folmer, Brigitte J. B.; Sijbesma, Rint P.; Versteegen, Ron M.; van der Rijt, Joost A. J.; Meijer, E. W. Adv. Mater, (2000), 12(12), 874-878 参照）。

## 【 0 0 2 8 】

本発明において記述されるように 0 . 1 重量%より多い量の窒素を含む熱可塑性ポリマー粒子は、付加重合（例、フリーラジカル乳化共重合）によって、又は縮合重合（例、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリイミン、ポリウレアなど）によって製造することができる。本発明による像形成材料において用いられる疎水性ポリマー粒子は、以下の構造式を有する化合物の群からなるモノマー又は構成単位によって製造される：

## 【 化 1 】

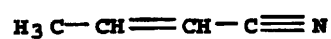
アクリロニトリル : CAS No. 107-13-1



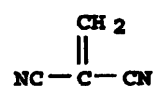
メタクリロニトリル : CAS No. 4786-20-3



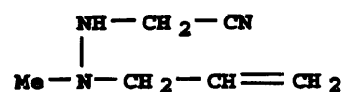
クロトノニトリル , CAS No. 4786-20-3



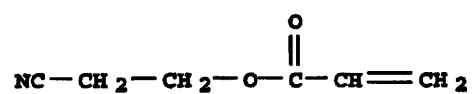
ビニリデン シアナイド , CAS No. 922-64-5



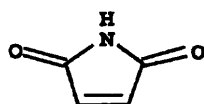
(2-アリル -2-メチルヒドラジノ ) - アセトニトリル , CAS No. 16142-44-2



2-シアノエチル アクリレート , CAS No. 106-71-8

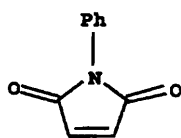


マレイミド , CAS No. 541-59-3

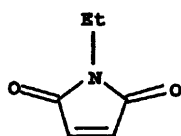


【 化 2 】

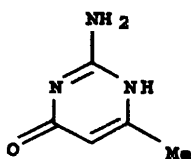
N-フェニルマレイミド , CAS No. 941-69-5



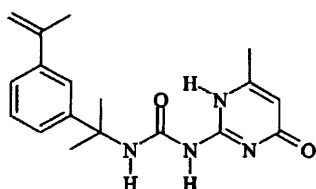
N- エチルマレイミド , CAS No. 128-53-0



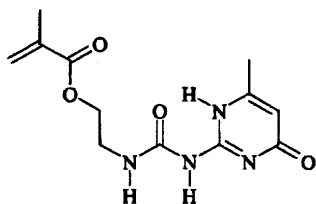
6-メチルイソシトシン , CAS No. 3977-29-5



1-[1-(3-イソプロペニル-フェニル)-1-メチル-エチル]-3-(6-メチル-4-オキソ-1,4-ジヒドロ-ピリミジン-2-イル)尿素



2-メチル - アクリル酸 2-[3-(6-メチル-4-オキソ-1,4-ジヒドロ - ピリミジン -2-イル)ウレイド] エチル エステル

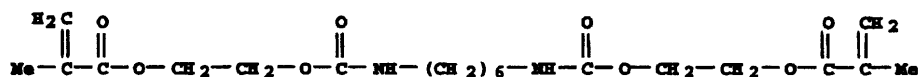


【化 3】



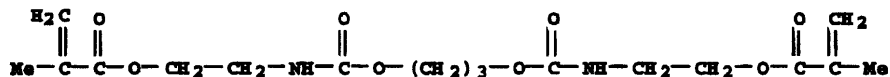
ヘキサメチレン- $\alpha,\omega$ -ビス(メタクリロイルオキシエチル)ウレタン,

CAS No. 34100-36-2



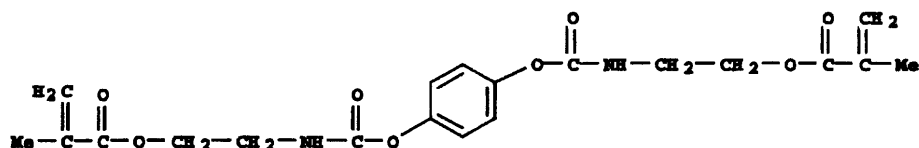
2-プロペン酸, 2-メチル-, 4,10-ジオキソ-5,9-ジオキサ-3,11-

ジアザトリデカン-1,13-ジイルエステル, CAS No. 51265-06-6



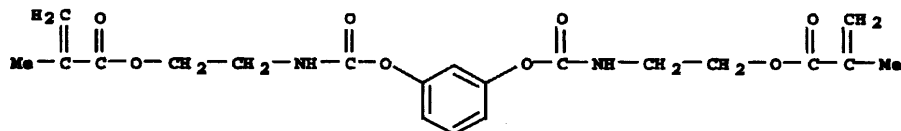
2-プロペン酸, 2-メチル-, 1,4-フェニレンビス(オキシカルボニルイミノ-2,1-

エタンジイル)エステル, CAS No. 51265-08-8



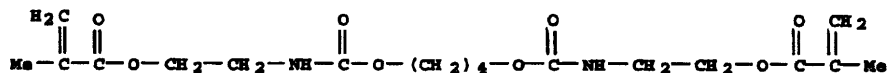
2-プロペン酸, 2-メチル-, 1,4-フェニレンビス(オキシカルボニルイミノ-2,1-

エタンジイル)エステル, CAS No. 51265-09-9



2-プロペン酸, 2-メチル-, 4,11-ジオキソ-5,10-ジオキサ-3,12-

ジアザテトラデカン-1,14-ジイルエステル, CAS No. 51370-12-8

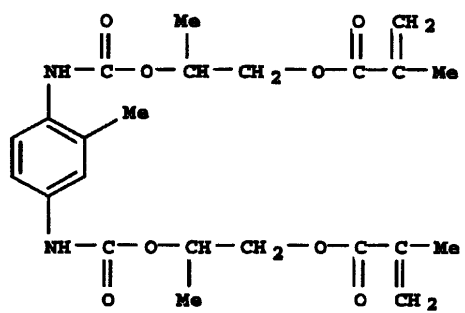


2-プロペン酸, 2-メチル-, (2-メチル-1,4-

フェニレン)ビス[イミノカルボニルオキシ(2-メチル-2,1-エタンジイル)]エステル,

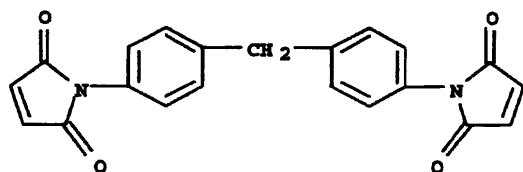
CAS No. 127323-73-3

【化4】

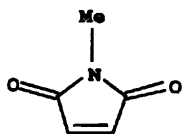


【 化 5 】

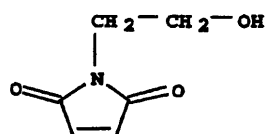
N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド , CAS No. 13676-54-5



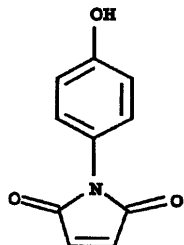
N-メチルマレイミド , CAS No. 930-88-1



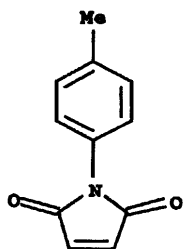
N-(2-ヒドロキシエチル)マレイミド , CAS No. 1585-90-6



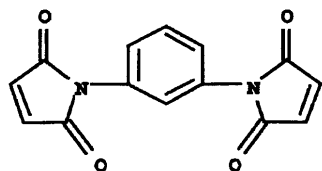
N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド , CAS No. 7300-91-6



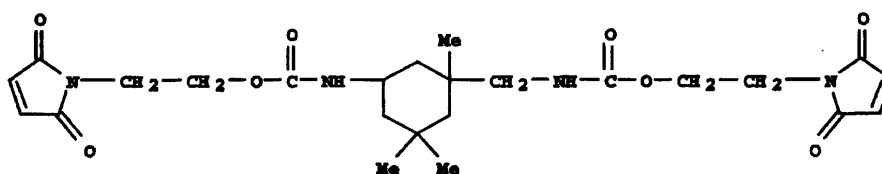
N-4-トリルマレイミド , CAS No. 1631-28-3



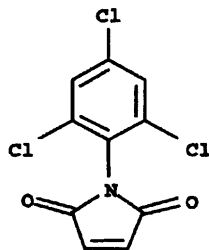
m- フェニレンビスマレイミド , CAS No. 3006-93-7



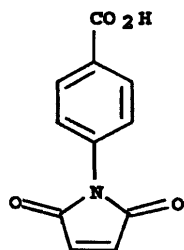
カルバミン酸 , [5-[[[2-(2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル)エトキシ]カルボニル]アミノ]メチル]-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル]-, 2-(2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル)エチル エステル, CAS No. 203193-13-9



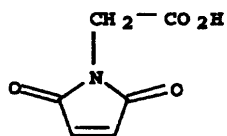
N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド , CAS No. 13167-25-4



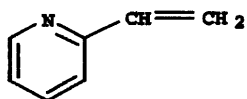
p- マレイミド安息香酸 , CAS No. 17057-04-4



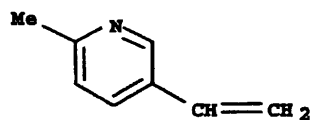
N- マレイミドグリシン , CAS No. 25021-08-3



2- ビニルピリジン , CAS No. 100-69-6



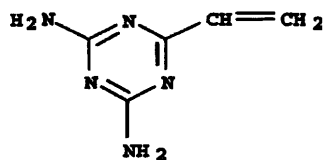
5-ビニル -2- ピコリン , CAS No. 140-76-1



N,N',N''- トリアリルメラミン , CAS No. 30360-21-5



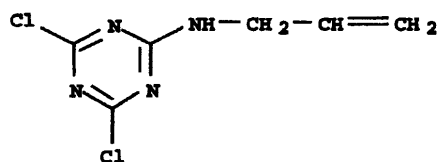
4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン, CAS No. 3194-70-5



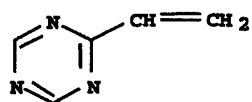
C=CC1=CC=CC=N1CCCC[C@H](C)COC(=O)Nc1ccc(cc1)C(=C)CCOC(=O)Nc1ccc(C=C)cc1C
$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{Me} \\ | \\ \text{F}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CF}_3 \end{array}$$
$$\text{Me}-\overset{\text{H}_2\text{C}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$$

$$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{CH}_2}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Me}$$
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n-\text{OMe} \\ | \\ \text{Me}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_2)=\text{Me} \end{array}$$
$$\text{n-PrO} \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{C}(=\text{O})\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$$
C=CN1CCCC1=O
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

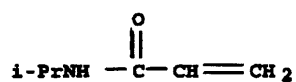
2-アリアルミノ -4,6- ジクロロ -s- トリアジン , CAS No. 30369-80-3



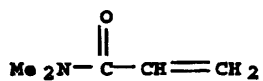
1,3,5-トリアジン , 2-エテニル - , CAS No. 45589-18-2



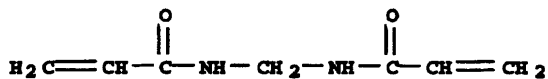
N-イソプロピルプロペンアミド , CAS No. 2210-25-5



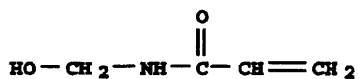
N,N- ジメチルプロペンアミド , CAS No. 2680-03-7



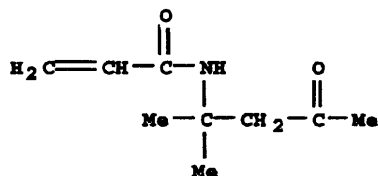
N,N'- メチレンジアクリルアミド , CAS No. 110-26-9



N-メチロールアクリルアミド , CAS No. 924-42-5

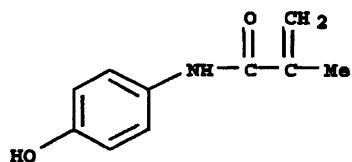


ジアセトンアクリルアミド , CAS No. 2873-97-4

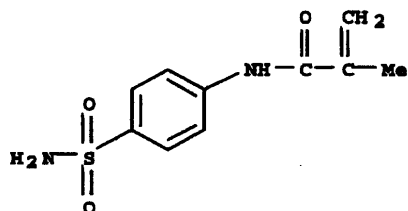




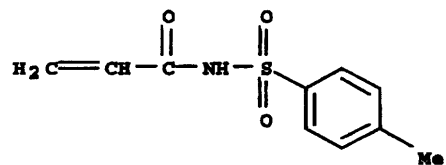
p-メタクリルアミドフェノール, CAS No. 19243-95-9



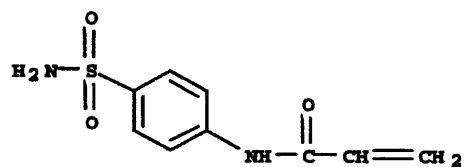
4-メタクリルアミドベンゼンスルホンアミド, Cas No. 56992-87-1



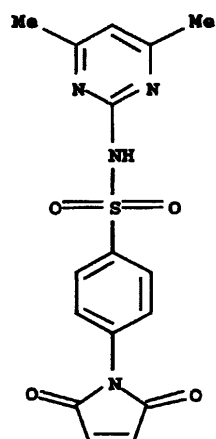
N-[(4-メチルフェニル)スルホニル]-2-プロペンアミド, CAS No. 131290-90-9



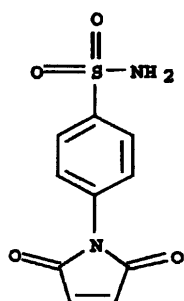
N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド, CAS No. 2621-99-0



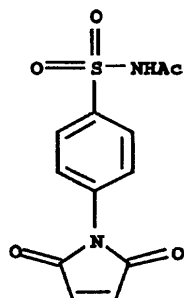
4-(2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル)-N-(4,6-ジメチル-2-ピリミジニル)-ベンゼンスルホンアミド, CAS No. 233761-16-5



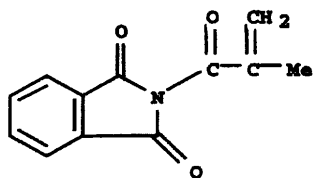
4-(2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル)-ベンゼンスルホンアミド, CAS No. 7300-97-2



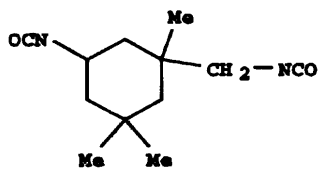
N-(N-アセチル-p-スルファモイルフェニル)マレイミド, CAS No. 1886-78-8



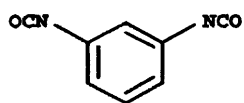
N-メタクリロイルフタルイミド , CAS No. 40459-78-7



イソホロン ジイソシアネート , CAS No. 4098-71-9

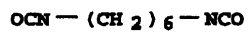


トリレン イソシアネート , CAS No. 26471-62-5

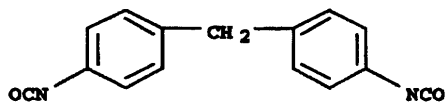


D1-Me

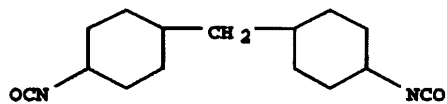
ヘキサン 1,6-ジイソシアネート, CAS No. 822-06-0



p,p'-メチレンビス(フェニル イソシアネート), Cas No. 101-68-8

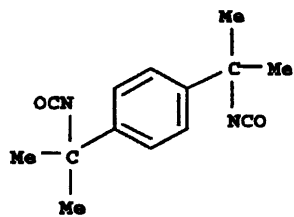


メチレンジ-4-シクロヘキシレン ジイソシアネート , Cas No. 5124-30-1



【化 1 4】

p-テトラメチルキシリルエンジイソシアネート, CAS No. 2778-41-8



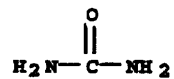
m-イソプロペニルキミルイソシアネート, CAS No. 2094-99-7



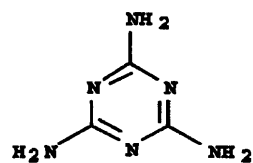
N-(2-アミノエチル)エチレンジアミン, CAS No. 111-40-0



尿素, CAS No. 57-13-6



メラミン, CAS No. 108-78-1



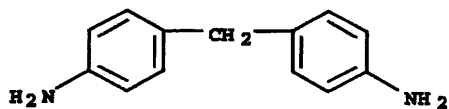
ヘキサメチレンジアミン, CAS No. 124-09-4



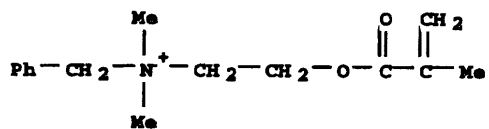
N,N-ジエタノールアミン, CAS No. 111-42-2



メチレンジアニリン, CAS No. 101-77-9

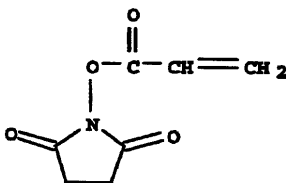


ベンジル(メタクリロイルオキシエチル)ジメチルアンモニウム クロライド,  
CAS No. 46917-07-1

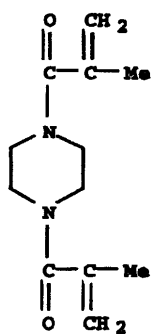


. Cl<sup>-</sup>

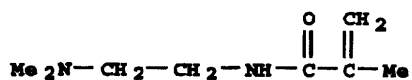
N-スクシンイミジルアクリレート, CAS No. 38862-24-7



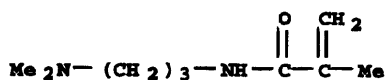
1,4-ジメタクリロイルピペラジン , CAS No. 17308-56-4



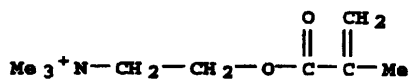
N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド , CAS No. 13081-44-2



N-[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド , CAS No. 5205-93-6

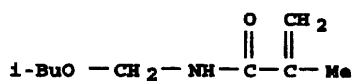


[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウム クロライド ,  
CAS No. 5039-78-1

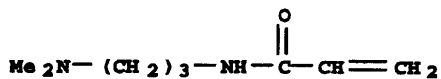


・ Cl<sup>-</sup>

N-イソ-ブトキシメチルメタクリルアミド , CAS No. 4548-27-0

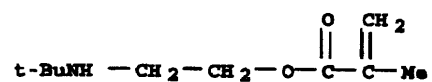


N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド , CAS No. 3845-76-9

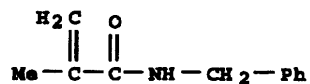


【化 17】

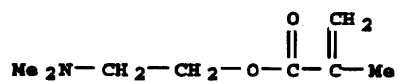
N-tert-ブチルアミノエチル メタクリレート , CAS No. 3775-90-4



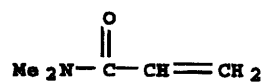
N-ベンジルメタクリルアミド , CAS No. 3219-55-4



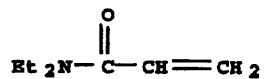
N,N-ジメチルエタノールアミン メタクリレート , CAS No. 2867-47-2



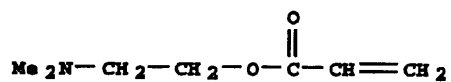
N,N-ジメチルアクリルアミド , CAS No. 2680-03-7



N,N-ジエチルアクリルアミド , CAS No. 2675-94-7



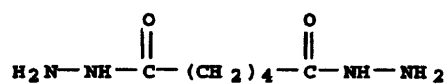
ジメチルアミノエチル アクリレート , CAS No. 2439-35-2



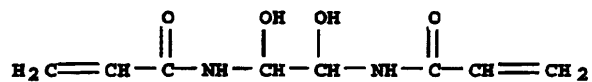
m-イソプロペニルキミル イソシアネート , CAS No. 2094-99-7



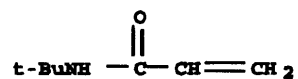
アジピン酸 , ジヒドラジド , CAS No. 1071-93-8



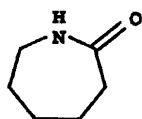
ジヒドロキシエチレンビス (アクリルアミド) , CAS No. 868-63-3



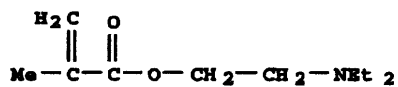
tert-ブチルアクリルアミド , CAS NO. 107-58-4



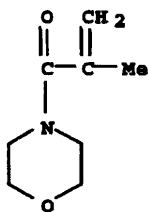
カプロラクタム , CAS No. 105-60-2



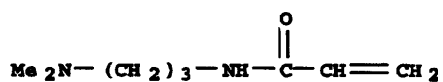
N,N-ジエチルアミノエチル メタクリレート , CAS No. 105-16-8



N- メタクリロイルモルフォリン , CAS No. 5117-13-5



N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド , CAS No. 3845-76-9





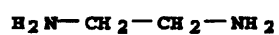
エチレンイミン , CAS No. 151-56-4



トリメチレンジアミン , CAS No. 109-76-2



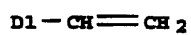
1,2- エタンジアミン , CAS No. 107-15-3



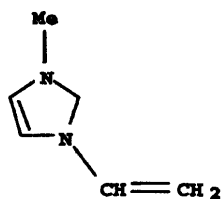
1,4- ブタンジアミン , CAS No. 110-60-1



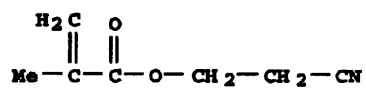
ビニルイミダゾール , CAS No. 29383-23-1



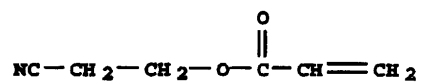
1-エテニル -3- メチル -1H-イミダゾリウム , Cas No. 45534-45-0



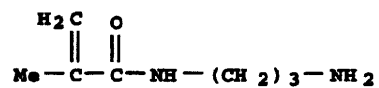
シアノエチル メタクリレート , CAS No. 4513-53-5



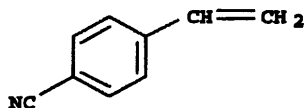
2-シアノエチル アクリレート, CAS No. 106-71-8



N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド, CAS No. 86742-39-4



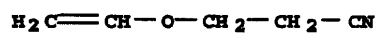
p-シアノスチレン, CAS No. 3435-51-6



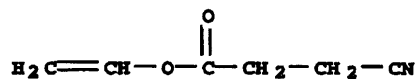
3-エトキシアクリロニトリル, CAS No. 61310-53-0



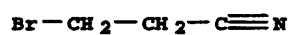
2-シアノエチル ビニル エーテル, CAS No. 15678-32-7



プロパン酸, 3-シアノ-, エテニル エステル, CAS No. 160745-18-6



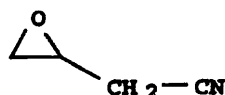
3-ブロモプロピオニトリル, CAS No. 2417-90-5



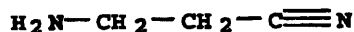
3-クロロプロピオニトリル, CAS No. 542-76-7



3,4-エポキシブチロニトリル, CAS No. 624-58-8



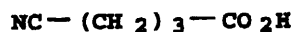
3-アミノプロピオニトリル, CAS No. 151-18-8



3-ヒドロキシプロピオニトリル, CAS No. 109-78-4



4-シアノブチル酸, CAS No. 39201-33-7



【0029】

上掲の構造から導くことができるように、窒素原子は疎水性熱可塑性ポリマー粒子の製造中にモノマー又は他の構成単位を介して導入することができる。

【0030】

窒素原子は水性分散液を安定化させるために用いられる窒素原子含有界面活性剤を介して導入することもできるし、又は窒素原子を含むポリマーを熱可塑性ポリマー粒子の表面に吸着させることを介しても導入することができる。上述したような熱可塑性ポリマー粒子は本発明の好ましい実施態様においては水ベースの分散液として適用される。本発明の疎水性熱可塑性ポリマー粒子の水ベースの分散液は水ベースの系中での重合によって、例えば乳化重合によって、又は水不溶性ポリマーを水中に分散させる手法によって調製することができる。

【0031】

前記ポリマー粒子は当該技術分野では周知のいくつかの手法によって水中に分散させることができる。これは例えば界面活性剤又は他の安定化剤を用いて固体ポリマー粒子を分散させること、又は水非混和性有機溶剤（例、エチルアセテート）を含む水ベースのポリマーエマルションを蒸発させることによって行うことができる。

【0032】

かくして本発明によれば以下のような感熱性像形成材料を用いた印刷方法が提供される：親水性表面を有する平版ベース上に像形成層を含む感熱性像形成材料であって、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子、親水性ポリマー結合剤及び赤外線を吸収する化合物（この化合物は前記像形成層中に又はそれに隣接する層中に被覆されている）を含む感熱性像形成材料において、前記疎水性ポリマー粒子がそれらの構造中に化学基又は単位を含み、前記基又は単位がアミド、ウレタン、メタクリロニトリル、シアノエチル、シアノアクリレート、第一アミン、モノ又はジ $n$ -アルキル置換アミン、尿素、イミド、イミン、トリアジン、スルホンアミド、オニウム、メラミン、ピリミジン、ウレイド-ピリミドン、ピリジン、バルビツレート、イソシアヌレート及びイミダゾールからなる群から選択されることを特徴とする感熱性像形成材料。

【0033】

本発明の好ましい実施態様においては、感熱性像形成材料は水溶性、水分散性、アルカリ分散性又はアルカリ可溶性の親水性ポリマー結合剤を含む。

【 0 0 3 4 】

他の実施態様においては、本発明による印刷方法中で使用される前記感熱性像形成材料は、スチレン、tert-ブチルスチレン、メチルメタクリレート、パラ-メチルスチレン、メタクリロニトリル、N-アルキル置換アクリルアミド、N-アルキル置換メタクリルアミド及びマレイミドからなる群から選択されるモノマーのホモポリマー又はコポリマーからなる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する。

【 0 0 3 5 】

更に好ましい実施態様においては、本発明による印刷方法の感熱性像形成材料においては、疎水性熱可塑性ポリマー粒子はニトリル基を含む。更に好ましくは前記感熱性像形成材料はメタクリロニトリルのホモポリマー又はコポリマーからなる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する。

【 0 0 3 6 】

他の実施態様においては、本発明による印刷方法に使用される感熱性像形成材料はポリウレタン、ポリアミド、ポリアミン、ポリウレア及びポリイミドからなるポリマータイプの群から選択されるホモポリマー又はコポリマーからなる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する。

【 0 0 3 7 】

本発明の印刷方法に使用される像形成材料は更に好ましくは多重水素結合を形成する窒素含有単位を有する疎水性熱可塑性粒子を有する。より好ましくは、前記熱可塑性粒子はウレイドピリミドン単位を有する。

【 0 0 3 8 】

本発明の好ましい実施態様においては、本発明による印刷方法で使用される像形成材料は、0.5  $\mu$ m未満の平均粒度直径、より好ましくは0.015 ~ 0.150  $\mu$ mの範囲の平均粒度直径を有する疎水性ポリマー粒子を持つ。

【 0 0 3 9 】

本発明によれば、本発明の印刷方法で使用される像形成材料は少なくとも50重量%の量で像形成層中に存在する疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する。

【 0 0 4 0 】

他の好ましい実施態様においては、本発明による印刷方法の像形成材料は前記像形成層及び/又はそれに隣接する層中に存在する親水性結合剤ポリマーを有する。

【 0 0 4 1 】

本発明による方法の像形成材料においては、前記像形成層及び/又はそれに隣接する層中に存在する前記親水性ポリマー結合剤はより好ましくはカルボン酸基を含む。

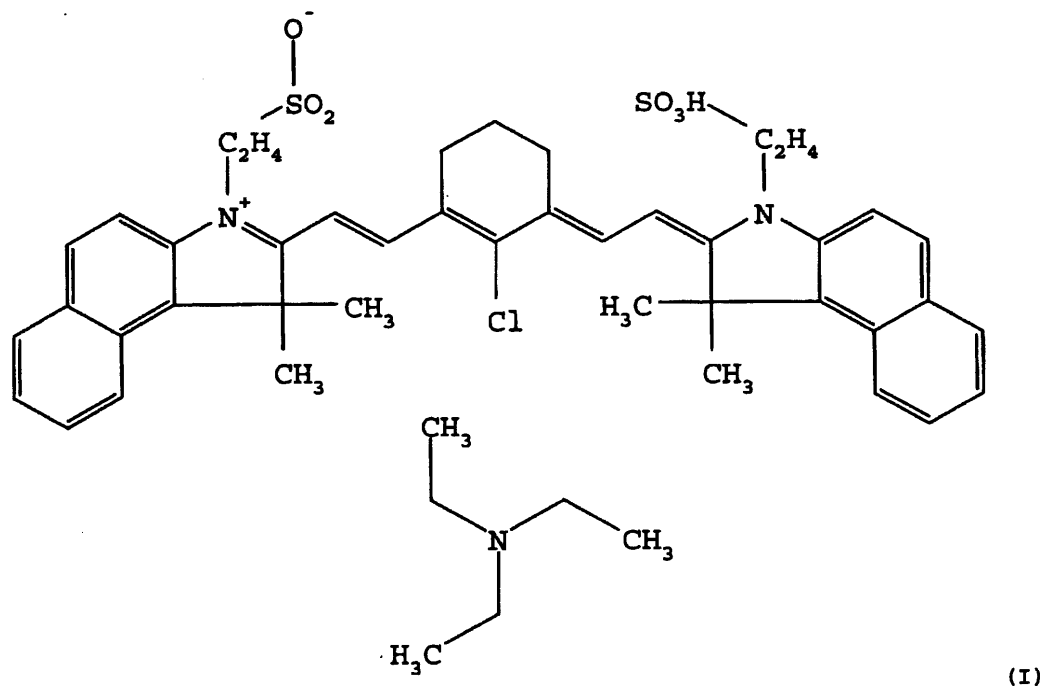
【 0 0 4 2 】

他の実施態様においては、本発明による方法の像形成材料の前記像形成層及び/又はそれに隣接する層中に存在する前記親水性ポリマー結合剤は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸又はマレイン酸成分を含む。

【 0 0 4 3 】

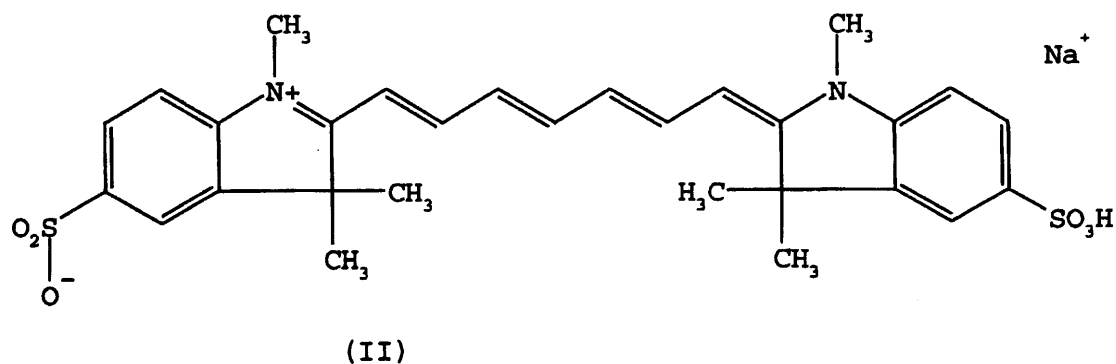
本発明による印刷方法中の像形成材料はもし赤外線吸収化合物を有するのなら、800 ~ 1100 nmの波長範囲の赤外線を吸収するアニオン性赤外シアン染料である赤外線吸収化合物を有する。好ましい実施態様においては、本発明による印刷方法の像形成材料中、赤外線吸収化合物は前記像形成層中又はそれに隣接する層中に存在する。従って像形成層及び/又はそれに隣接する層は本発明によればアニオン性赤外(IR)シアン染料を含み、これは光を熱に変換する化合物として作用する。アニオン性赤外シアン染料の混合物を用いてもよいが、一種類のアニオン性IRシアン染料のみを用いることが好ましい。特に有用なIRシアン染料は少なくとも二つのスルホン基を有するIRシアン染料である。更に好ましいのは二つのインドレニン及び少なくとも二つのスルホン酸基を有するIRシアン染料である。最も好ましいのは以下に示す化学構造を有する化合物(I)である。

## 【化 2 2】



以下に示す構造を有する化合物 (II) も良好な結果を与える。

## 【化 2 3】



## 【0044】

像形成層中に含まれるアニオン性 IR シアン染料の量は、好ましくは前記像形成層の 1 重量% ~ 40 重量%、より好ましくは 2 重量% ~ 30 重量%、最も好ましくは 5 重量% ~ 20 重量%である。

## 【0045】

本発明による印刷方法の好ましい実施態様においては、像形成材料はプレート又は印刷シリンダーである金属支持体上に存在する平版印刷表面を有する。更に好ましい実施態様においては、前記金属支持体は陽極酸化されたアルミニウムである。

## 【0046】

本発明によれば、印刷方法は平版印刷版を使用し、前記方法は以下のステップを含む：

- 上述のような像形成材料を赤外光に像に従って露光させ；
- 像に従って露光された像形成材料を印刷機の印刷シリンダー上に装着して前記印刷シリンダーを回転させながら水性給湿液及び / 又はインキを前記像形成材料に適用することによって像に従って露光された像形成材料を現像し；
- 前記疎水性ポリマー粒子の平均粒度直径を 25 % より多い量減少させる場合に少なくとも 5 倍に増大した前記印刷機の印刷ランレングスを与える。

## 【 0 0 4 7 】

本発明による印刷方法においてより好ましくは、平版印刷版は像に従って赤外光に露光され、像形成材料は感熱性像形成材料であり、前記材料は赤外光への像に従った前記露光ステップを開始する前に所望により印刷機上に存在しており、更に前記材料は親水性表面を上にも有する平版印刷ベース上に像形成層を含み、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子及び親水性結合剤、及び所望により赤外線吸収化合物を含み、前記疎水性ポリマー粒子は窒素を0.1重量%より多く含み、0.015~0.150  $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒度直径を有する。

## 【 0 0 4 8 】

まとめると：ポリマー粒子の像に従った溶解に基づく、版中の親水性ポリマー結合剤との組み合わせでの、開示したような疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む感熱性平版印刷版の印刷方法における使用は、今まで全く記述されていない。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の目的は、本発明による印刷方法中の感熱性平版印刷版又は材料を赤外線に像に従って露光した後、続いてそれを印刷機の印刷シリンダーに装着して前記印刷シリンダーを回転させながら水性給湿液及び/又はインキを前記像形成材料に適用することによって現像することによって更に十分に達成される。このことは実施例において以下示す。窒素を本発明において規定する量で含む疎水性熱可塑性ポリマー粒子の像に従った溶解を使用すると、赤外露光された領域上には改良された溶剤耐性が明らかに与えられ、一方非露光領域は印刷機上で(on-press)現像されて極めて良好な親水性を有する平版印刷アルミニウムベースが解放される。ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール又はアクリル酸コポリマーの如き親水性ポリマー結合剤を使用すると、たとえポリマー粒子が極めて低い溶解度を有していてもオンプレス処理中の迅速なクリーンアップを与える。

## 【 0 0 5 0 】

EP-A 0849091に開示されている通り、ポリアクリロニトリル及びポリビニルカルバゾールは、40~150 nmの平均粒度を有する疎水性熱可塑性ポリマー粒子を与える極めて有用なポリマーであり、優れた印刷特性及び平版印刷版の便利な生態学的現像を保証することができ、しかも改良された感度、高い処理量及び少ないスカム発生を有する平版印刷版を製造するための感熱性像形成材料を与えることができる。前記出願がなされた時点では、ここで集中的に研究されるような溶剤耐性に対する効果は知られていなかった。本発明による方法において初めて、アクリロニトリル及びビニルカルバゾールモノマーは像形成材料についての改良された溶剤耐性及び/又はランレングスを有する疎水性ポリマーを生ずるということが確認されたのである。

## 【 0 0 5 1 】

本発明の印刷方法のランレングス及び/又は溶剤耐性を改良するための、印刷版の被覆中での0.1重量%より多い量の窒素を含む疎水性ポリマー粒子の使用も特許請求の範囲に記載されており、特に溶剤耐性及び/又はランレングスを改良するための、感熱性像形成材料の像形成層中での0.1重量%より多い量の窒素を含む疎水性ポリマー粒子の使用も特許請求の範囲に記載されている。

## 【 0 0 5 2 】

本発明の印刷方法によれば、溶剤耐性及び/又は印刷ランレングスを改良するための、印刷版の被覆中における、アミド、ウレタン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、ビニリデンシアナイド、イソシトシン、ピロリドン、ピペラジン、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、シアノアリール、シアノアクリレート、第一アミン、モノ又はジ $n$ -アルキル置換アミン、尿素、イミド、イミン、トリアジン、スルホンアミド、オニウム、メラミン、ピリミジン、ウレイド-ピリミドン、ピリジン、バルビツレート、イソシアヌレート又はイミダゾールからなる群から選択された構造化学基を含む疎水性ポリマー粒子の像形成材料中における使用が想定されている。

## 【 0 0 5 3 】

本発明は以下の実施例においてその好ましい実施態様との関連で記述される。しかし、これは本発明をこれらの実施態様に限定することを意図するものではない、ということは理解されるであろう。

【0054】

#### 【実施例】

##### 実施例 1

##### 平版印刷ベースの製造

0.30 mm厚さのアルミニウム箔は、箔を5 g/lの水酸化ナトリウム水溶液中に50 で浸漬させて脱イオン水でゆすぐことによって脱脂された。箔は次に交流を用いて4 g/lの塩酸、4 g/lのホウ化水素酸(hydroboric acid)及び5 g/lのアルミニウムイオンを含む水溶液中で35 の温度で1200 A/m<sup>2</sup>の電流密度で電気化学的にしぼ付けされ、0.5 mmの平均中央線粗度Raを有する表面形態を形成された。

【0055】

脱イオン水でゆすいだ後、アルミニウム箔は300 g/lの硫酸水溶液を用いて60 で180秒間エッチングされ、脱イオン水で25 で30秒間ゆすがれた。

【0056】

箔は続いて200 g/lの硫酸水溶液中で45 の温度、約10 Vの電圧、及び150 A/m<sup>2</sup>の電流密度で約300秒間陽極酸化に供されて、3.00 g/m<sup>2</sup>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の陽極酸化薄膜を形成され、次に脱イオン水で洗浄されてポリビニルホスホン酸を含む溶液で後処理され、脱イオン水で20 で120秒間ゆすがれ、そして乾燥された。

【0057】

##### 像形成材料の製造

像形成材料は、以下の(比較)被覆組成物1を調製して上述の平版印刷ベース上に30 g/m<sup>2</sup>(湿潤被覆量)の量で被覆し、35 で乾燥させ、0.8 µmの厚さの乾燥層被覆を形成させることによって製造された。

【0058】

本発明による像形成材料2-12は、下記の被覆組成物2-12を使用して、同様に製造された。

【0059】

##### 被覆組成物1(比較組成物)の調製

脱イオン水中、界面活性剤(ポリマーに対して1.5重量%)で安定化された75 nmの粒度直径を有するポリ(スチレン)ホモポリマーの20重量%分散液10.0 gに対して、化合物Iの1重量%溶液26.7 gが添加された。

【0060】

上述の溶液に対して、脱イオン水36.1 g及びGlascoll E15(ポリアクリル酸であり、Allied Colloids Ltd., UKから商業的に入手可能)の1.5重量%溶液26.7 gが添加された。更に、フッ素置換界面活性剤溶液0.5 mlが添加された(テトラ-エチルアンモニウムn-ペルフルオロオクタンスルホネートを5重量%含む水/エタノール:50/50溶液)。

【0061】

##### 被覆組成物2(本発明)の調製

脱イオン水中、界面活性剤(ポリマーに対して1.5重量%)で安定化されたポリ(スチレン-コ-アクリロニトリル)(スチレン/アクリロニトリル重量比が95/5であり; 70 nmの粒度直径を有する)の20重量%分散液10.0 gに対して、化合物Iの1重量%溶液26.7 gが添加された。

【0062】

上述の溶液に対して、脱イオン水36.1 g及びGlascoll E15(ポリアクリル酸であり、Allied Colloids Ltd., UKから商業的に入手可能)の1.5重量%溶液26.7 gが添加された。更に、フッ素置換界面活性剤溶液0.5 ml

1 が添加された（テトラ - エチルアンモニウム *n* - ペルフルオロオクタンスルホネートを 5 重量 % 含む水 / エタノール : 50 / 50 溶液）。

#### 【0063】

##### 被覆組成物 3（本発明）の調製

脱イオン水中、界面活性剤（ポリマーに対して 1 . 5 重量 %）で安定化されたポリ（スチレン - コ - アクリロニトリル）（スチレン / アクリロニトリル重量比が 85 / 15 であり；60 nm の粒度直径を有する）の 20 重量 % 分散液 10 . 0 g に対して、化合物 I の 1 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。

#### 【0064】

上述の溶液に対して、脱イオン水 36 . 1 g 及び Glascol E15（ポリアクリル酸であり、Allied Colloids Ltd. , UK から商業的に入手可能）の 1 . 5 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。更に、フッ素置換界面活性剤溶液 0 . 5 ml が添加された（テトラ - エチルアンモニウム *n* - ペルフルオロオクタンスルホネートを 5 重量 % 含む水 / エタノール : 50 / 50 溶液）。

#### 【0065】

##### 被覆組成物 4（本発明）の調製

脱イオン水中、界面活性剤（ポリマーに対して 1 . 5 重量 %）で安定化されたポリ（スチレン - コ - アクリロニトリル）（スチレン / アクリロニトリル重量比が 66 . 3 / 33 . 7 であり；60 nm の粒度直径を有する）の 20 重量 % 分散液 10 . 0 g に対して、化合物 I の 1 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。

#### 【0066】

上述の溶液に対して、脱イオン水 36 . 1 g 及び Glascol E15（ポリアクリル酸であり、Allied Colloids Ltd. , UK から商業的に入手可能）の 1 . 5 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。更に、フッ素置換界面活性剤溶液 0 . 5 ml が添加された（テトラ - エチルアンモニウム *n* - ペルフルオロオクタンスルホネートを 5 重量 % 含む水 / エタノール : 50 / 50 溶液）。

#### 【0067】

##### 被覆組成物 5（本発明）の調製

脱イオン水中、界面活性剤（ポリマーに対して 1 . 5 重量 %）で安定化されたポリ（スチレン - コ - アクリロニトリル）（スチレン / アクリロニトリル重量比が 66 . 3 / 33 . 7 であり；50 nm の粒度直径を有する）の 20 重量 % 分散液 10 . 0 g に対して、化合物 I の 1 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。

#### 【0068】

上述の溶液に対して、脱イオン水 36 . 1 g 及び Glascol E15（ポリアクリル酸であり、Allied Colloids Ltd. , UK から商業的に入手可能）の 1 . 5 重量 % 溶液 26 . 7 g が添加された。更に、フッ素置換界面活性剤溶液 0 . 5 ml が添加された（テトラ - エチルアンモニウム *n* - ペルフルオロオクタンスルホネートを 5 重量 % 含む水 / エタノール : 50 / 50 溶液）。

#### 【0069】

##### 印刷版の製造及び原画の複写

上述の像形成材料 1 - 5 はそれぞれ、830 nm の波長のレーザー光を発するスキャニングダイオードレーザーに供された（スキャン速度 : 1 m / s、2540 dpi で及び 44 mW の版表面電力で）。

#### 【0070】

像形成後、版は印刷機（Heidelberg GTO46）上で Van Son rubberbase VS2329 インキ及び Rotamatic インキ溜めを用いて処理されて未露光領域が除去され、ネガ作用平版印刷版が製造された。

#### 【0071】

表 1 は感度（ $\text{mJ} / \text{cm}^2$  で表す）、ランレングス（長いほど良い）、及び耐薬品性（「+」の印が多いほど耐性が良い）の観点での結果を要約する。



【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

表 1

被覆組成物	感 度	ランレングス	耐 薬 品 性
1 ( 比較例 )	230	9000	参 照
2 ( 本発明 )	225	9000	+
3 ( 本発明 )	225	>15000	++
4 ( 本発明 )	235	>15000	+++
5 ( 本発明 )	225	>15000	+++

【 0 0 7 3 】

ほぼ同一の感度について、ランレングス及び耐薬品性は本発明の被覆組成物では顕著に改良された。

【 0 0 7 4 】

印刷機薬品に対する耐薬品性は、印刷機上で処理された印刷版をいくつかの薬品と1分間接触させ、続いて綿パッドを使用してふき取ることによって、テストされた。続いて平版印刷版性能が再びテストされた。

【 0 0 7 5 】

このテストによって得られた耐薬品性についての結果は、以下の表2に要約されている。ポリマーラテックス中のアクリロニトリル量が増大すると、明らかに良好な耐薬品性を与える。像は全平面領域及びスクリーン平面（グリッド）においてチェックされた。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

表 2

被覆組成物	Solvent A75	Meter X	RC910	RC95	G642b
1 ( 比較例 )	像は完全に除去された	像は完全に除去された	スクリーン平面は少し破壊された	スクリーン平面は破壊された	スクリーン平面は少し破壊された
2 ( 本発明 )	像は少し破壊された	像損傷はほぼなし	スクリーン平面損傷はほぼなし	スクリーン平面は少し破壊された	スクリーン平面損傷はほぼなし
3 ( 本発明 )	OK	ほぼ損傷なし	OK	OK	OK
4 ( 本発明 )	OK	OK	OK	OK	OK
5 ( 本発明 )	OK	OK	OK	OK	OK

## 【 0 0 7 7 】

## 実施例 2

実施例 1 と同様の被覆組成物が調製されて評価された。前記被覆は 7 5 重量 % の水分散ポリマー粒子、1 0 重量 % の I R 染料化合物、及び 1 5 % のポリアクリル酸を含んでいた。ポリマー粒子の種類は変えられ、実施例 1 で用いたポリスチレンホモポリマーエマルション及びスチレン / アクリロニトリルベースのエマルションポリマーと比較された。組成物 6 - 1 2 について用いられた熱可塑性粒子のポリマーの種類を以下に記載する。

## 【 0 0 7 8 】

\* 比較例の被覆組成物 6 は、ポリスチレンホモポリマーラテックス ( 粒度 : 7 5 n m ) を含む。

## 【 0 0 7 9 】

\* 本発明の被覆組成物 7 は、スチレン / アクリロニトリルコポリマー ( スチレン / アクリロニトリルのモノマー重量比 : 6 4 . 4 / 3 4 . 7 、粒度 : 5 5 n m ) を含む。

## 【 0 0 8 0 】

\* 本発明の被覆組成物 8 は、スチレン / メタクリロニトリルコポリマーラテックス ( スチレン / メタクリロニトリルのモノマー重量比 : 6 0 . 8 / 3 9 . 2 、粒度 : 6 6 n m ) を含む。

## 【 0 0 8 1 】

\* 本発明の被覆組成物 9 は、スチレン / N - イソプロピルアクリルアミドコポリマーラテックス ( スチレン / N - イソプロピルアクリルアミドのモノマー重量比 : 8 5 / 1 5 、粒度 : 6 7 n m ) を含む。

## 【 0 0 8 2 】

\* 本発明の被覆組成物 1 0 は、スチレン / N - イソプロピルアクリルアミドコポリマーラテックス ( スチレン / N - イソプロピルアクリルアミドのモノマー重量比 : 7 0 / 3 0 、粒度 : 5 7 n m ) を含む。

## 【 0 0 8 3 】

\* 比較例の被覆組成物 1 1 は、スチレン / 4 - ( 2 , 5 - ジヒドロ - 2 , 5 - ジオキソ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - N - ( 4 , 6 - ジメチル - 2 - ピリミジニル ) - ベンゼンスルホンアミドコポリマー ( 重量比 9 5 / 5 、粒度 : 6 5 n m ) ベースのラテックスを含む。

## 【 0 0 8 4 】

\* 比較例の被覆組成物 1 2 は、スチレン及び N , N , N - トリアリルメラミンのコポリマー ( 9 9 / 1 の重量比、粒度 : 6 9 n m ) ベースのラテックスを含む。

## 【 0 0 8 5 】

被覆組成物 6 - 1 2 について得られた結果は、以下の表 3 に要約されている。

## 【 0 0 8 6 】

これらの印刷版の薬品耐性は、版をいくつかの薬品で 1 分間処理し、続いて綿パッドを使用してふき取ることによってテストされた。これらの版は続いて印刷実験で再びテストされ、像が損傷されたかどうかチェックされた。

## 【 0 0 8 7 】

以下の表において、溶剤処理による損傷のレベルの表示が与えられている ( 数字の意味は次の通り ; 1 = 像は完全に除去され、及び / 又は全平面が損傷された ; 2 = 全平面が少し損傷された ; 3 = 損傷なし = O K ; 1 . 5 = スクリーン平面が損傷されたが全平面は O K であった ; 2 . 5 = スクリーン平面が少し損傷されたが全平面は O K であった ) 。結果は以下の表 3 の後の表 4 に要約されている。

## 【 0 0 8 8 】

## 【 表 3 】

表 3

被覆組成物	感 度 mJ/cm <sup>2</sup>	ランレングス	耐 薬 品 性
6 (比較例)	235	7000	参 照
7 (本発明)	235	>15000	+++
8 (本発明)	230	15000	+++
9 (本発明)	310	10000	++
10 (本発明)	>350	10000	++
11 (比較例)	240	4000	+
12 (比較例)	205	4000	+

## 【 0 0 8 9 】

列記した薬品、例えばSolvent A75, Meter X, RC95, RC910及びCR642Bはオフセット印刷で用いられる周知の典型的な攻撃的薬品であり、版を損傷しうる。

## 【 0 0 9 0 】

【表 4】

表 4

被覆組成物	Solvent A75	Meter X	RC95	RC910	CR642B
6	0	0	1.5	1.5	1.5
7	3	3	2.5	3	3
8	3	3	2.5	3	3
9	3	0	2.5	3	3
10	3	1	2.5	3	3
11	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5
12	0	0	1.5	2.5	3

## 【 0 0 9 1 】

得られた結果は、表3から導かれる結論と完全に一致する。即ち、「本発明の被覆」として示される本発明による被覆組成物は、本発明の目的において要求されたような特性を十分に与える。

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 3

実施例1と同様の被覆組成物が調製されて評価された。前記被覆は75重量%の水分散ポリマー粒子、10重量%のIR染料化合物、及び15%のポリアクリル酸を含んでいた。ポリマー粒子の種類は、ポリメチルメタクリレート及びポリスチレンホモポリマーエマルションから実施例1で用いたようなスチレン/アクリロニトリルベースのエマルションポリマーへと変えられ、各種類について異なる粒度(それぞれ90nm及び65nm)の効果が評価された。組成物13-15について用いられた熱可塑性粒子のポリマーの種類を以下に記載する。

## 【 0 0 9 3 】

\* 比較例の被覆組成物 1 3 は、ポリメチルメタクリレートラテックスを含む。

## 【 0 0 9 4 】

\* 比較例の被覆組成物 1 4 は、ポリスチレンホモポリマーラテックスを含む。

## 【 0 0 9 5 】

\* 本発明の被覆組成物 1 5 は、スチレン / アクリロニトリルコポリマー（スチレン / アクリロニトリルのモノマー重量比：6 4 . 4 / 3 4 . 7）を含む。

## 【 0 0 9 6 】

疎水性熱可塑性ポリマー粒子の異なる粒度（それぞれ 9 0 n m 及び 6 5 n m）の関数としてランレングスに関して被覆組成物 1 3 - 1 5 について得られた結果は、以下の表 5 に要約されており、小さな粒子の存在においてランレングスは実質的に高い増大を示すこと、特に本発明で開示する組成物を使用した場合にはその傾向が強いことを示す。

## 【 0 0 9 7 】

比較例の被覆 1 3 及び 1 4 とは反対に、被覆 1 5 は高い印刷版耐久性を示す。これは良好な溶剤耐性のためである。加えて、被覆 1 5 は通常予測される高い感度及び増大したかぶり感度の傾向も示す。

## 【 0 0 9 8 】

## 【 表 5 】

表 5

被覆組成物	ランレングス 90 nm	ランレングス 65 nm
13 ( 比較例 )	5000	10000
14 ( 比較例 )	10000	20000
15 ( 本発明 )	20000	> 1000000

## 【 0 0 9 9 】

小さな疎水性熱可塑性ポリマー粒子中に少なくとも 1 重量 % の量で窒素を有する本発明の被覆については、平均粒度直径を 2 5 % より多い量減少させる場合に少なくとも 5 倍に増大した印刷ランレングスが得られる。

## 【 0 1 0 0 】

以上、本発明の好ましい実施態様を詳細に記述したので、今や当業者には特許請求の範囲において規定した本発明の範囲から離れることなしに多数の改良を行うことができることが明らかであろう。