

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4132628号
(P4132628)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)

B 4 1 N 1/14

B 4 1 C 1/055 (2006. 01)

B 4 1 C 1/055 5 O 1

B 4 1 M 1/08 (2006. 01)

B 4 1 M 1/08

G O 3 F 7/00 (2006. 01)

G O 3 F 7/00 5 O 3

G O 3 F 7/11 (2006. 01)

G O 3 F 7/11 5 O 1

請求項の数 3 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2000-306090 (P2000-306090)
 (22) 出願日 平成12年10月5日 (2000. 10. 5)
 (65) 公開番号 特開2002-103837 (P2002-103837A)
 (43) 公開日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)
 審査請求日 平成17年9月7日 (2005. 9. 7)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 因埜 紀文
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性表面を有する支持体上に、エマルジョンインクにより除去可能な、親水性表面を有する微粒子ポリマーを含有する感熱層を設けた平版印刷版原版に、画像記録を行った後、油性インク成分と多価アルコール又は、多価アルコール及び水を主成分とする親水性成分とを含有するエマルジョンインクを用いて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【請求項 2】

前記平版印刷版原版が、感熱層上に、さらに、エマルジョンインクにより除去可能なオーバーコート層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷方法。

【請求項 3】

前記平版印刷版原版をレーザー光によって画像露光し、画像露光後の平版印刷版原版をそのまま印刷機に取り付けて印刷する工程、又は、前記平版印刷版原版を印刷機に取り付けた後に、印刷機上でレーザー光によって画像露光し、そのまま印刷する工程のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ダイレクト感熱性平版印刷版を用いた印刷方法に関するものである。より詳しくは、デジタル信号に基づいた走査露光による画像記録が可能であり、簡易な印刷機上処理により製版可能な平版印刷版原版を、湿し水を用いることなく印刷でき、さらに、安

定した印刷が可能な平版印刷方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインク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。このような平版印刷版としては、従来から、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた P S 版が広く用いられている。その製版方法として、通常は、リスフィルムなどの原画を通して露光を行った後、非画像部を現像液によって溶解除去する方法であり、この方法により所望の印刷版を得ている。

【 0 0 0 3 】

従来の P S 版に於ける製版工程は、露光の後、非画像部を溶解除去する操作が必要であり、このような付加的な湿式の処理を不要化又は簡易化することが、従来技術に対して改善が望まれてきた一つの課題である。特に近年は、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、この面での改善の要請は一層強くなっている。

【 0 0 0 4 】

この要望に応じた簡易な製版方法の一つとして、印刷版原版の非画像部の除去を通常の印刷過程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で現像し、最終的な印刷版を得る方法が提案されている。このような方法による平版印刷版の製版方式は機上現像方式と呼ばれる。具体的方法としては、例えば、湿し水やインク溶剤に可溶な画像記録層の使用、印刷機中の圧胴やブランケット胴との接触による力学的除去を行う方法等が挙げられる。しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用した画像記録方式の機上現像法は、露光後も、画像記録層が定着されないため、例えば、印刷機に装着するまでの間、原版を完全に遮光状態又は恒温条件で保存する、といった手間のかかる方法をとる必要があった。

【 0 0 0 5 】

一方、近年のこの分野のもう一つの動向としては、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このような、デジタル化技術に対応した、新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザ光のような高収束性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持してこの光で原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されている。それに伴ってこの目的に適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

したがって、製版作業の簡素化、乾式化、無処理化は、上記した環境面と、デジタル化への適合化の両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【 0 0 0 6 】

デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による印刷版の製造方法として、最近、半導体レーザ、Y A G レーザ等の固体レーザで高出力のもの安価に入手できるようになってきたことから、特に、これらのレーザを画像記録手段として用いる製版方法が有望視されるようになってきている。従来方式の製版方法では、感光性原版に低～中照度の像様露光を与えて光化学反応による原版面の像様の物性変化によって画像記録を行っているが、高出力レーザを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域に瞬間的な露光時間の間に大量の光エネルギーが集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。つまり、画像情報はレーザ光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は熱エネルギーによる反応によって記録される。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼び、光エネルギーを熱エネルギーに変えることを光熱変換と呼んでいる。

【 0 0 0 7 】

ヒートモード記録手段を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では感光せず、また高照度露光によって記録された画像は定着が必須ではないこ

10

20

30

40

50

とにある。つまり、画像記録にヒートモード感材を利用すると、露光前には、室内光に対して安定であり、露光後にも画像の定着は必須ではない。従って、例えば、ヒートモード露光により不溶化若しくは可溶化する画像記録層を用い、露光した画像記録層を像様に除去して印刷版とする製版工程を機上現像方式で行えば、現像（非画像部の除去）は、画像露光後ある時間、たとえ室内の環境光に暴露されても、画像が影響を受けないような印刷システムが可能となる。

従ってヒートモード記録を利用すれば、機上現像方式に望ましい平版印刷版用原版を得ることも可能となると期待される。

【 0 0 0 8 】

このような機上現像方式の平版印刷版原版として有望な方法の一つは、親水性バインダーポリマー中に疎水性熱可塑性ポリマー粒子を分散した親水層を画像形成感熱層とする感熱性平版印刷版原版である。感熱層に熱を加えると疎水性熱可塑性ポリマー粒子が融着し、親水性感熱層表面が親油性画像部に変換することを利用した方法である。

【 0 0 0 9 】

例えば、特許第 2 9 3 8 3 9 7 号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感熱層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が開示されている。この公報には、該平版印刷版原版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンドラー上に版を取付け、湿し水及び／又はインクを供給することにより機上現像できることが記載されている。

【 0 0 1 0 】

また、特開平 9 - 1 2 7 6 8 3 号公報および W O 9 9 - 1 0 1 8 6 号公報にも熱可塑性微粒子を熱による合体後、機上現像により印刷版を作製することが記載されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、このような熱による微粒子の合体で画像を作る方法では、微粒子を含有する非画像部分の感熱層を、湿し水又は油性インクによる機上現像により、充分に除去することは困難であり、非画像部に感熱層成分が残存し、印刷において汚れを生じるといった問題があった。

【 0 0 1 2 】

一方、湿し水を用いない簡易な平版印刷の方式として、特公昭 4 9 - 2 6 8 4 4 号公報、特公昭 4 9 - 2 7 1 2 4 号公報、特公昭 4 9 - 2 7 1 2 5 号公報、特開昭 5 3 - 3 6 3 0 7 号公報、特開昭 5 3 - 3 6 3 0 8 号公報、特公昭 6 1 - 5 2 8 6 7 号公報、特開昭 5 8 - 2 1 1 4 8 4 4 号公報、特開昭 5 3 - 2 7 8 0 3 号公報、特開昭 5 3 - 2 9 8 0 7 号公報、特開昭 5 4 - 1 4 6 1 1 0 号公報、特開昭 5 7 - 2 1 2 2 7 4 号公報、特開昭 5 8 - 3 7 0 6 9 号公報、特開昭 5 4 - 1 0 6 3 0 5 号公報などには、エマルジョンインクを用いた平版印刷が提案されている。これら、エマルジョンインクは、含水インクのエマルジョンであり、版面上で水とインクが分離されるため、インクの側から水が供給でき、したがって、印刷機から湿し水を供給する必要のないことが特徴である。

【 0 0 1 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、従来のレーザー露光を用いるヒートモードの製版方法の欠点を解決し、簡易な印刷機上処理により容易に製版可能であり、感熱性平版印刷版原版に適用して、湿し水を用いることなく、簡易に、安定した印刷物を多数枚得ることが可能な平版印刷方法を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、上記の課題に対して、エマルジョンインクにより除去可能な、親水性表面を有する微粒子ポリマーを含有する感熱層を平版印刷版に適用し、さらに、印刷においてエマルジョンインクを適用することにより、非画像部の感熱層の除去が印刷機上で効率的に可能となることを見だし、この発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明の平版印刷方法は、親水性表面を有する支持体上に、エマルジョンインクにより除去可能な、親水性表面を有する微粒子ポリマーを含有する感熱層を設けた平版印刷版原版に、画像記録を行った後、油性インク成分と多価アルコール又は、多価アルコール及び水を主成分とする親水性成分とを含有するエマルジョンインクを用いて印刷することを特徴とする。

この方法に用いられる平版印刷版原版は、前記感熱層上に、さらに、エマルジョンインクにより除去可能なオーバーコート層を有していてもよい。

また、本発明の平版印刷方法においては、平版印刷版原版をレーザー光によって画像露光し、画像露光後の平版印刷版原版をそのまま印刷機に取り付けて印刷する工程、又は、前記平版印刷版原版を印刷機に取り付けた後に、印刷機上でレーザー光によって画像露光し、そのまま印刷する工程のいずれかを含むことが好ましい態様である。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、親水性表面を有する微粒子であって、好ましくは分子内に熱反応性官能基を有する化合物を含む、言い換えれば、加熱により硬化反応して疎水性領域を形成する化合物を含むエマルジョンインクにより除去可能な微粒子が感熱層中に分散されるため、露光部では赤外線レーザーなどの熱により速やかに微粒子同士が融着し、或いは、微粒子を構成する化合物同士が重合或いは架橋反応により結着し、硬化するとともに、未露光部では、親水性の表面を有する微粒子の形態を保持するため、親水性の成分により容易に除去される。このため、非画像部に残膜などが生じにくく、特段の現像処理を行なうことなく印刷機上での処理により製版が可能となる。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

まず、本発明の平版印刷方法に用いるエマルジョンインクについて説明する。

【 0 0 1 8 】

〔 エマルジョンインク 〕

本発明に用いるエマルジョンインクは、油性インク成分に、親水性成分を加え、乳化したエマルジョンインクであり、W / O (water in oil) 型であっても、O / W (oil in water) 型であっても良い。また、本発明に用いるエマルジョンインクは、インク缶内での保存状態及び印刷に適用した時の印刷機のインク壺内では、安定な乳化状態を保持し、印刷時、剪断力を受けながらインキングシステムを転移し、インク付けローラーに達した時点では、乳化が破壊され親水性成分が分離し、版面上に供給される。版面においては、非画像部領域に親水性成分が付着し、液膜を形成し、油性インク成分の付着が防止され、一方、画像部領域には、油性インク成分が付着する。このような機能を有するエマルジョンインクであれば、特に限定されることなく本発明に使用することができる。

また、本発明のエマルジョンインクが上記機能を発現するために、インキングシステムに冷却機構の付いた印刷機を用いることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明のエマルジョンインクの油性インク成分と親水性成分の割合は、油性インク成分 100 重量部に対し、親水性成分 5 ~ 150 重量部であり、好ましくは、10 ~ 120 重量部、さらに好ましくは、20 ~ 100 重量部である。

本発明のエマルジョンインクの油性インク成分としては、植物油、合成樹脂ワニスまたは、天然樹脂ワニス、あるいは、それらの合成ワニス、高沸点石油系溶剤、顔料、その他添加剤（耐摩擦向上剤、インクドライヤー、乾燥抑制剤など）からなる通常の油性インクを用いることができる。

本発明のエマルジョンインクの親水性成分としては、水及び／又は多価アルコール類を用いることができる。多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、エチレングリコール、ジ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、ヘキシレングリコール、ソルビトール、ブタンジオール、ペンタンジオール等が挙

げられる。なかでも、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブプロレングリコールが好ましく使用できる。多価アルコールは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いても良く、さらに、水と混合して用いても良い。本発明の親水性成分中の多価アルコール類の好ましい含有量は、30～100重量%であり、より好ましくは、50～100重量%である。

本発明の親水性成分として、上記以外に、乳化安定性の向上、流動特性の改良、親水性の向上、親水性成分の蒸発の抑制等を目的として、親水性の添加剤を使用することができる。例えば、メタノール、エタノール等の1価のアルコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール類、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、ベタイン系の公知の界面活性剤、グリコール酸、乳酸、クエン酸等のオキシカルボン酸類、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース等の親水性高分子類、リン酸、ケイ酸、硝酸、及びそれらの塩等の無機酸及び無機塩類等が挙げられる。

10

【0020】

[感熱性平版印刷版原版]

次に、本発明の方法に適用される平版印刷版原版的構成について説明する。本発明に係る平版印刷版原版的は、親水性表面を有する支持体上に感熱層を有するものである。

[1.親水性表面を有する支持体]

本発明に使用される親水性表面を有する支持体には、支持体自身が親水性であるもの、支持体の表面を親水処理したもの、あるいは、支持体上に親水性層を備えたものを含む。

20

【0021】

(1-a.支持体基板)

本発明の平版印刷版原版的に使用される支持体基板としては、寸法的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、顔料が分散された上記プラスチックフィルム、空洞を有する上記プラスチックフィルム、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

30

【0022】

(1-a-1.アルミニウム支持体)

本発明の平版印刷版原版的に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましい。その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

40

【0023】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化

50

する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0024】

上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(HA)が0.3~1.0 μm となるような範囲で施されることが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、リン酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0025】

陽極酸化処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0g/m²、特に1.5~4.0g/m²であることが好ましく、1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインクが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0026】

(1-a-2. 非導電性支持体)

また、本発明の支持体にポリエステルフィルム等の非導電性のものを用いる場合、支持体の感熱層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と後述の親水性層との間に設けた場合には、親水性層の密着性向上にも寄与する。

帯電防止層としては、金属酸化物微粒子やマツト剤を分散したポリマー層が使用できる。

【0027】

帯電防止層に用いられる金属酸化物粒子の材料としては、SiO₂、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅及びこれらの複合酸化物、及び/又はこれらの金属酸化物に更に異種原子を含む金属酸化物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。金属酸化物としては、SiO₂、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgOが好ましい。異種原子を少量含む例としては、ZnOに対してAlあるいはIn、SnO₂に対してSb、Nbあるいはハロゲン元素、In₂O₃に対してSnなどの異種原子を30モル%以下、好ましくは10モル%以下の量をドーピングしたものを挙げることができる。金属酸化物粒子は、帯電防止層中に10~90重量%の範囲で含まれていることが好ましい。金属酸化物粒子の粒子径は、平均粒子径が0.001~0.5 μm の範囲が好ましい。ここでいう平均粒子径とは、金属酸化物粒子の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

【 0 0 2 8 】

帯電防止層に用いることができるマツト剤としては、好ましくは平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒径が $1.0 \sim 15 \mu\text{m}$ の粒径を持つ無機又は有機の粒子が挙げられる。無機粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の金属塩等が挙げられる。有機粒子としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン及びそれらの共重合体の架橋粒子が挙げられる。マツト剤は、帯電防止層中に $1 \sim 30$ 重量 % の範囲で含まれていることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

帯電防止層に用いることができるポリマーとしては、例えば、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース化合物、デキストラン、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等の合成ポリマー等が挙げられる。

ポリマーは、帯電防止層中に $10 \sim 90$ 重量 % の範囲で含まれていることが好ましい。帯電防止層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

(1 - b . 支持体の親水性層)

支持体の表面を親水性にするために、本発明の支持体上に設けることが可能な親水性層としては、例えば、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスや、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネート又はアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル - ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜が挙げられるが、ゾル - ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスあるいは金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜が好ましい。

【 0 0 3 1 】

(1 - b - 1 . 有機親水性マトリックス)

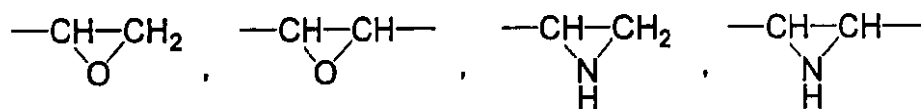
本発明の親水性層の有機親水性マトリックス形成に使用する架橋反応としては、熱または光による共有結合形成、又は、多価金属塩によるイオン結合形成が可能である。

本発明に用いる有機親水性ポリマーとしては、架橋反応に用いることが可能な官能基を有するポリマーが好ましい。

好ましい官能基としては、例えば、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}^-$ 、 $-\text{CS}-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}-\text{SH}$ 、 $-\text{CS}-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2(\text{O}^-)$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ 、及び以下に示す官能基等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 】



【 0 0 3 3 】

これらの官能基のなかでも、特に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基が好ましい。

【 0 0 3 4 】

このような本発明の有機親水性ポリマーとしては、公知の水溶性バインダーを用いることが可能であり、例えば、ポリビニルアルコール（ケン化度60%以上のポリビニルアセテート）、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール、澱粉およびその誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびその塩、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体及びその塩、スチレン-マレイン酸共重合体及びその塩、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリビニルホスホン酸及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、ポリ（メタクリロイロキシプロパンスルホン酸）及びその塩、ポリビニルスルホン酸及びその塩、ポリ（メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのポリマーは、親水性を損なわない限りにおいて、コポリマーであっても良く、1種単独で用いても、2種以上を併用して用いても良い。その使用量は親水性層の総固形分重量に対して、20重量%～99重量%、好ましくは25重量%～95重量%、より好ましくは30重量%～90重量%である。

【0035】

本発明においては、有機親水性ポリマーの架橋を公知の架橋剤により行うことが可能である。公知の架橋剤としては、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物、多官能アミン化合物、ポリオール化合物、多官能カルボキシル化合物、アルデヒド化合物、多官能（メタ）アクリル化合物、多官能ビニル化合物、多官能メルカプト化合物、多価金属塩化合物、ポリアルコキシシラン化合物およびその加水分解物、ポリアルコキシチタン化合物およびその加水分解物、ポリアルコキシアルミニウム化合物およびその加水分解物、ポリメチロール化合物、ポリアルコキシメチル化合物等が挙げられ、公知の反応触媒を添加し、反応を促進することも可能である。その使用量は親水性層の塗布液中の総固形分重量に対して、1重量%～50重量%、好ましくは3重量%～40重量%、より好ましくは5重量%～35重量%である。

【0036】

（1-b-2. 無機親水性マトリックス）

本発明の親水性層の無機親水性マトリックス形成に使用することができるゾル-ゲル変換が可能な系は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有して、これらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、エーテル結合化が進行するのに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。また、水酸基の一部が固体微粒子に結合することによって固体微粒子の表面を修飾し、親水性度を変化させる働きをも併せ持っている。ゾル-ゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができるが、以下はもっとも好ましく用いることのできるシロキサン結合によるゾル-ゲル変換系について説明する。アルミニウム、チタン及びジルコニウムを用いるゾル-ゲル変換は、下記の説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

【0037】

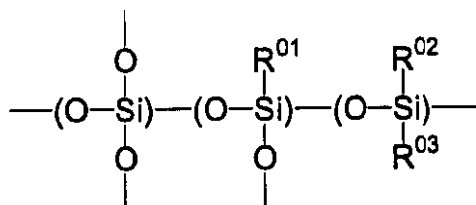
すなわち、特に好ましく用いられるのは、ゾル-ゲル変換が可能な、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、ゾル-ゲル変換を利用する系についてさらに説明する。ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性マトリックスは、好ましくはシロキサン結合およびシラノール基を有する樹脂であり、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだゾルの系である塗布液を、塗布、乾燥、経時する間に、シラノール基の加水分解縮合が進んでシロキサン骨格の構造が形成され、ゲル化が進行することにより形成される。また、このゲル構造のマトリックスのなかには、膜強度、柔軟性等の物理的性能向上や、塗布性の改良、親水性の調整等を目的として、上記の有機親水性ポリマーや架橋剤などを添加することも可能である。

ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式（Ⅰ）で示され、また少なくとも１個のシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式（Ⅱ）で示されるシラン化合物の加水分解により得られ、必ずしも一般式（Ⅱ）のシラン化合物の部分加水分解物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分加水重合したオリゴマーからなっているてもよく、あるいは、シラン化合物とそのオリゴマーの混合組成であってもよい。

【 0 0 3 8 】

【 化 2 】

一般式（Ⅰ）



10

【 0 0 3 9 】

上記一般式（Ⅰ）のシロキサン系樹脂は、下記一般式（Ⅱ）で示されるシラン化合物の少なくとも１種の化合物のゾル - ゲル変換によって形成され、一般式（Ⅰ）中の $\text{R}^{\text{O}1} \sim \text{R}^{\text{O}3}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は下記一般式（Ⅱ）中の記号の R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表す。

20

【 0 0 4 0 】

一般式（Ⅱ）

$(\text{R}^0)_n \text{Si} (\text{Y})_{4-n}$

【 0 0 4 1 】

一般式（Ⅱ）中、 R^0 は、水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す）、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 又は、 $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ を表す（ R^1 、 R^2 は、各々炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す）、 n は 0, 1, 2 又は 3 を表す。

30

【 0 0 4 2 】

一般式（Ⅱ）中、 R^0 は、水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す）、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 又は、 $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ を表す（ R^1 、 R^2 は、各々炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す）、 n は 0, 1, 2 又は 3 を表す。

【 0 0 4 3 】

一般式（Ⅱ）中の R^0 の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば、炭素数 1 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（例えば、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、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-\text{OR}'$ 基（ R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2 - ヒドロキシエチル基、3 - クロロプロピル基、2 - シアノエチル基、 N , N - ジメチルアミノエチル基、1 - プロモエチル基、2 - (2 - メトキシエチル)オキシエチル基、2 - メトキシカルボニルエチル基、3 - カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、 $-\text{OCOR}''$ 基（ R'' は、前記 R' と同一の内容を表す）、 $-\text{COOR}''$ 基、 $-\text{COR}''$ 基、 $-\text{N}(\text{R}''')(\text{R}''')$ 基（ R''' は、水素原子又は前記 R' と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい）、 $-\text{NHCONHR}''$ 基、 $-\text{NHCO}$

40

50

OR''基 - Si(R'')₃基、-CONHR'''基、-NHCOR''基等が挙げられる。
これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)、

【0044】

炭素数2～12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられる)、炭素数7～14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等;これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、

10

【0045】

炭素数5～10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6～12の置換されてもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば、該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表す。

20

【0046】

一般式(II)中のYの-OR¹基、-OCOR²基又は-N(R³)(R⁴)基の置換基としては、例えば、以下の置換基を表す。-OR¹基において、R¹は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、1-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表す。

30

【0047】

-OCOR²基において、R²は、R¹と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記R中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表す。又、-N(R³)(R⁴)基において、R³、R⁴は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の-OR¹基のR¹と同様の内容のものが挙げられる)を表す。より好ましくは、R³とR⁴の炭素数の総和が16個以内である。一般式(II)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【0048】

テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、

50

エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ *t* - ブトキシシラン、*n* - プロピルトリクロルシラン、*n* - プロピルトリブロムシラン、*n* - プロピルトリメトキシシラン、*n* - プロピルトリエトキシシラン、*n* - プロピルトリイソプロポキシシラン、*n* - プロピルトリ *t* - ブトキシシラン、*n* - ヘキシルトリクロルシラン、*n* - ヘキシルトリブロムシラン、*n* - ヘキシルトリメトキシシラン、*n* - ヘキシルトリエトキシシラン、*n* - ヘキシルトリイソプロポキシシラン、*n* - ヘキシルトリ *t* - ブトキシシラン、*n* - デシルトリクロルシラン、*n* - デシルトリブロムシラン、*n* - デシルトリメトキシシラン、*n* - デシルトリエトキシシラン、*n* - デシルトリイソプロポキシシラン、*n* - デシルトリ *t* - ブトキシシラン、*n* - オクタデシルトリクロルシラン、*n* - オクタデシルトリブロムシラン、*n* - オクタデシルトリメトキシシラン、*n* - オクタデシルトリエトキシシラン、*n* - オクタデシルトリイソプロポキシシラン、*n* - オクタデシルトリ *t* - ブトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ *t* - ブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、

【 0 0 4 9 】

トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリ *t* - ブトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ *t* - ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリ *t* - ブトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリ *t* - ブトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリ *t* - ブトキシシラン、 γ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ - アミノプロピルトリ *t* - ブトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリ *t* - ブトキシシラン、 β - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β - 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

本発明の親水性層の無機親水性マトリックス形成に用いる一般式 (II) で示されるシラン化合物とともに、 Ti , Zn , Sn , Zr , Al 等のゾル - ゲル変換の際に樹脂に結合して成膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、 $Ti(OR^5)_4$ (R^5 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、 $TiCl_4$ 、 $Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2(OR^5)_2$ 、 $Zn(OR^5)_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR^5)_4$ 、 $Sn(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Sn(OCOR^5)_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR^5)_4$ 、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Al(OR^5)_3$ 、 $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 等が挙げられる。

【0051】

更に一般式(II)で示されるシラン化合物、更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が高い場合は加水分解・重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の高い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の程度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

【0052】

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、その RCOOH で表される構造式のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

【0053】

上記のゾル-ゲル法のさらに詳細は、作花済夫「ゾル-ゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島碩「最新ゾル-ゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述されている。

【0054】

(1-b-3.有機又は無機親水性マトリックスの添加剤)
本発明の上記有機又は無機親水性マトリックスの親水性層中には、上記以外にも、親水性の程度の制御、親水性層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上印刷適性の向上などの種々の目的の化合物を添加することができる。例えば、可塑剤、顔料、色素、界面活性剤、親水性の粒子等が挙げられる。

【0055】

親水性の粒子としては、特に限定されないが、好ましくはシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム等が挙げられる。これらは、親水性を助長したり、皮膜の強化などに用いることができる。より好ましくは、シリカ、アルミナ、酸化チタン又はこれらの混合物である。本発明の上記有機又は無機親水性マトリックスの親水性層においては、特に、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物粒子を含有することが好ましい態様である。

【0056】

シリカは、表面に多くの水酸基を持ち、内部はシロキサン結合($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)を構成している。本発明において、好ましく用いることができるシリカとしては、コロイダルシリカとも称される、水もしくは、極性溶媒中に分散した粒子径1~100nmのシリカ超微粒子である。具体的には、加賀美敏郎、林瑛監修「高純度シリカの応用技術」第3巻、(株)シーエムシー(1991年)に記載されている。

【0057】

又好ましく用いることができるアルミナとしては、5~200nmのコロイドの大きさをもつアルミナ水和物(ペーマイト系)で、水中の陰イオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン等のハロゲン原子イオン、酢酸イオン等のカルボン酸アニオン等)を安定剤として分散されたものである。又好ましく用いることができる酸化チタンとしては、平均一次粒径が50~500nmのアナターゼ型あるいはルチル型の酸化チタンを、必要に応じ、分散剤を用い、水もしくは、極性溶媒中に分散したものである。

【0058】

本発明において、好ましく用いることができる親水性の粒子の平均一次粒径は、1~500nmであり、より好ましくは、10~1000nmである。本発明の親水性層中において、これらの親水性の粒子は、1種単独で用いても、2種以上を併用して用いても良い。その使用量は親水性層の総固形分重量に対して、5重量%~90重量%、好ましくは1

10

20

30

40

50

0 重量% ~ 70 重量%、より好ましくは20 重量% ~ 60 重量%である。

【0059】

本発明に用いる上記の有機または無機親水性マトリックスの親水性層は、例えば、水や、メタノール、エタノール等の極性溶剤等の適当な溶剤の単独又はこれらの混合溶媒に溶解あるいは分散して、支持体上に塗布、乾燥、硬化される。その塗布重量は乾燥後の重量で、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が適当であり、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。親水性層の乾燥後の塗布重量は、 0.1 g/m^2 より低すぎると、エマルジョンインクの親水性成分の保持性の低下や、膜強度の低下など好ましくない結果を与え、高すぎると、膜が脆くなり、耐刷性の低下などの好ましくない結果を与える。

【0060】

(1-c. 親水性表面を有する金属又は金属化合物の薄膜)

本発明の親水性層に用いる金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜は、薄膜の表面が親水性の金属酸化物により構成されておれば特に限定されず、親水性の金属酸化物を表面に有する金属又は金属化合物の薄膜を含む。本発明の親水性層に使用できる金属又は金属化合物としては、d-ブロック(遷移)金属、f-ブロック(ランタノイド)金属、アルミニウム、インジウム、鉛、スズ、又は珪素および合金やそれぞれの金属に対応する金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物が挙げられ、これらは、混合(均一な混合膜、不均一な混合膜及び積層膜を含む)して用いることもできる。なかでも、金属酸化物薄膜そのものが特に好ましく、金属酸化物の薄膜としては、酸化インジウム、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化マンガン、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の薄膜および混合した薄膜が、本発明の親水性層として好適に用いることができる。金属及び金属化合物の薄膜表面は、実質上、大気中において、高酸化の状態にあり、表面は、金属酸化物により構成されており、本発明において使用可能であるが、本発明においては、親水性層の親水性を確保するために、親水性層である無機薄膜の表面は、金属酸化物より構成されることが必須である。このため、薄膜を形成した後、表面の酸化を促進するために、加熱処理や加湿処理、グロー放電処理等の処理を施しても良い。さらには、金属酸化物を薄膜表面上に積層しても良い。

【0061】

本発明の親水性層に用いる金属又は金属化合物の薄膜形成には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などのPVD法(物理蒸着法)あるいはCVD法(化学蒸着法)などが適宜用いられる。例えば真空蒸着法においては、加熱方式としては、抵抗加熱、高周誘導加熱、電子ビーム加熱等を用いることができる。

また、反応性ガスとして、酸素や窒素等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を用いても良い。

【0062】

スパッタ法を用いる場合は、ターゲット材料として純金属または目的とする金属化合物を用いることができ、純金属を用いる時は反応性ガスとして酸素や窒素等を導入する。スパッタ電源としては、直流電源、パルス型直流電源、高周波電源を用いることができる。

【0063】

上記の方法による薄膜形成に先だって、下層との密着性を向上させるため、基体加熱等による基体脱ガスや下層表面への真空グロー処理を施してもよい。例えば、真空グロー処理においては、 $1 \sim 10 \text{ mtorr}$ 程度の圧力下で基体に高周波を印加しグロー放電を形成させ、発生したプラズマによる基板処理を行うことができる。また、印加電圧を上げたり、酸素や窒素などの反応性ガスを導入することにより効果を向上させることも可能である。

【0064】

本発明の親水性層に用いる親水性表面を有する金属又は金属化合物の薄膜の厚みは、 $10 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$ が好ましい。さらに好ましくは $20 \sim 1500 \text{ nm}$ である。薄すぎると、湿し水の保持性の低下や、膜強度の低下など好ましくない結果を与え、厚すぎると、薄膜形成に時間を要するため製造適性上好ましくない。

10

20

30

40

50

【0065】

本発明の支持体上に上記の親水性層を設ける場合には、支持体の親水性層側の表面は、親水性層の表面積の向上や上層との密着向上の観点から、サンドブラスト処理等による粗面化処理やコロナ処理等による表面改質処理が施されても良い。

【0066】

本発明で使用する支持体は、ブロッキングを防止する観点から、支持体の裏面の最大粗さ深度 (R_t) が少なくとも、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに、支持体の裏面 (即ち、本発明の平版印刷版原版の裏面) が本発明の平版印刷版原版の表面上を滑る時の動摩擦係数 (μ_k) が 2.6 以下であることが好ましい。

10

【0067】

本発明で用いられる上記の支持体の厚みはおよそ $0.05\text{ mm} \sim 0.6\text{ mm}$ 程度、好ましくは $0.1\text{ mm} \sim 0.4\text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.15\text{ mm} \sim 0.3\text{ mm}$ である

【0068】

(1-d. 下塗り層)

本発明の平版印刷版原版は、支持体の親水性表面上に本発明の感熱層を設けたものであるが、必要に応じてその間に、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層、又は有機下塗層を設けることができる。

有機下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

20

【0069】

この下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液を支持体の親水性表面上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記化合物をその親水性表面に吸着させ、その後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の $0.005 \sim 10$ 重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は $0.01 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 5$ 重量%であり、浸漬温度は $20 \sim 90$ 、好ましくは $25 \sim 50$ であり、浸漬時間は 0.1 秒 ~ 20 分、好ましくは 2 秒 ~ 1 分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質により $\text{pH } 1 \sim 12$ の範囲に調整することもできる。下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200\text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100\text{ mg/m}^2$ である。

30

40

【0070】

(2. 感熱層)

以下に、本発明に係る平版印刷版原版の感熱層を構成する成分について述べる。この感熱層は、エマルジョンインクにより除去可能な平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の微粒子状のポリマー (以下、微粒子ポリマーと称する) を含有する。

(2-a. 微粒子ポリマー)

本発明において使用できる微粒子ポリマーは、微粒子ポリマー同志が熱により溶融合体するものが好ましく、その表面は親水性で、エマルジョンインクの親水性成分に分散する

50

ものであり、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルや、それらの共重合体のラテックス等が好ましいものとして挙げられる。このような親水性表面を有する微粒子ポリマーとしては、微粒子を構成するポリマー自体が親水性であるもの、ポリマーの主鎖或いは側鎖に親水性基を導入して親水性を付与したものなど、ポリマー自体が表面親水性であるものや、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーまたはオリゴマー、または親水性低分子化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水化したものを包含するが、これらに限定されるものではない。

【0071】

10

また、微粒子ポリマーのみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角(空中水滴)が、凝固温度よりも高い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角(空中水滴)よりも低くなることが好ましい。即ち、露光及びそれに伴う光熱変換剤の発熱により微粒子ポリマー同士が融着、或いは化学的な反応により互いに表面が結合して全体が凝固(硬化)する温度よりも高い温度で加熱、乾燥することで形成された画像部領域の表面エネルギーが低くなり、優れた疎水性(親インク性)を発現することが好ましい。感熱層に含まれる微粒子ポリマーの凝固温度は、70 以上が好ましいが、経時安定性を考えると100 以上がさらに好ましい。

【0072】

20

本発明に係る感熱層中の微粒子ポリマーの他の好ましい特性として、画像部の膜強度を向上させるという観点から、微粒子ポリマーが熱反応性官能基を有するポリマーにより構成されることが挙げられる。

熱反応性官能基を有するポリマーとしては、他の微粒子状ポリマー中に存在する官能基もしくは感熱層中の他成分中に存在する官能基と反応しうる官能基を有するものであれば特に限定されないが、これらの官能基を含有するラテックスなどを挙げることができる。

【0073】

これらの微粒子状ポリマーは官能基を介して微粒子同士で反応してもよいし、感熱層内に他の添加物として後述の親水性樹脂、または低分子化合物を含有する場合には、それらと反応してもよい。また2種類以上の微粒子状ポリマーに互いに熱反応する異種の官能基を持たせて微粒子状ポリマー同士を反応させてもよい。

30

【0074】

上記の熱反応性官能基としては、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)、付加反応を行うイソシアネート基又はそのブロック体、そ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、ヒドロキシル基、カルボキシル基など)、同じく付加反応を行うエポキシ基、その反応相手であるアミノ基、カルボキシル基又はヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基もしくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基もしくはヒドロキシル基などを挙げることができる。しかし、加熱により化学結合が形成される機能を有するものであれば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0075】

40

本発明の感熱層に用いる、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げることができる。これらの官能基のポリマー微粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0076】

重合時に導入する場合は、これらの官能基を有するモノマーを乳化重合もしくは懸濁重合することが好ましい。

そのような官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレートアリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリ

50

シジルアクリレート、2 - イソシアネートエチルメタクリレート、そのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2 - イソシアネートエチルアクリレート、そのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2 - アミノエチルメタクリレート、2 - アミノエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2 官能アクリレート、2 官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0077】

本発明の微粒子ポリマーの調製にあたり、これらの官能基を有するモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基をもたないモノマーを併用することができる。熱反応性官能基をもたないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性官能基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

熱反応性官能基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO 96 - 34316 号公報に記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0078】

上記の熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーの中で、微粒子ポリマー同志が熱により溶融合体するものが好ましいが、熱により化学反応を起こし、微粒子ポリマー間あるいは微粒子ポリマーと添加された親水性樹脂、又は、添加された低分子化合物との間で化学結合を形成し、強固な膜が形成できれば、微粒子ポリマーが熱で溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

【0079】

本発明の微粒子ポリマーの平均粒径は、0.01 ~ 20 μm が好ましいが、その中でも 0.05 ~ 2.0 μm がより好ましく、特に 0.1 ~ 1.0 μm が好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0080】

また、微粒子ポリマーの添加量は、感熱層固形分の 50 重量 % 以上が好ましく、60 重量 % ~ 95 重量 % の範囲であることがさらに好ましい。

【0081】

本発明の感熱層に、上記のような熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーを用いる場合、必要に応じてこれらの反応を開始又は促進する化合物を添加してもよい。反応を開始又は促進する化合物としては、熱によりラジカル又はカチオンを発生するような化合物を挙げることができるが、例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩又はジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートなどが挙げられる。

これらの化合物は、感熱層固形分の 1 ~ 20 重量 % の範囲で添加することができる。好ましくは 3 ~ 10 重量 % の範囲である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0082】

(2 - b. 親水性樹脂)

本発明の感熱層には親水性樹脂を添加しても良い。親水性樹脂を添加することにより機上現像性が良好となるばかりか、感熱層自体の皮膜強度も向上する。

親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0083】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル - マレイン酸コポリマー類、スチレン - マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホ

モポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

【0084】

10

親水性樹脂の感熱層への添加量は、感熱層固形分の5～40重量%が好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。この範囲内で、良好な機上現像性と皮膜強度が得られる。

【0085】

(2-c. 光熱変換剤)

本発明の平版印刷版原版は、感熱層あるいは、それに隣接する層(親水性層、下塗層または後述のオーバーコート層)内に、光熱変換剤を含有させることにより、レーザー光照射等による画像記録が可能となる。かかる光熱変換剤としては、レーザー光源の波長を吸収して発熱する物質であればよく、種々の顔料、染料および金属微粒子を用いることができる。特に、700～1200nmの少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であることが好ましい。

20

【0086】

顔料の種類としては、黒色顔料、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、ペリレンおよびペリノン系顔料、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。

【0087】

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親水性樹脂や親油性樹脂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、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアネート化合物等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で好ましい。かかる赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好ましい。顔料の粒径は0.01μm～1μmの範囲にあることが好ましく、0.01μm～0.5μmの範囲にあることが更に好ましい。

30

【0088】

40

染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P.45～51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項(1990)シーエムシー)又は特許に記載されている公知の染料が利用できる。

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、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、キノイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

【0089】

さらに、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭

50

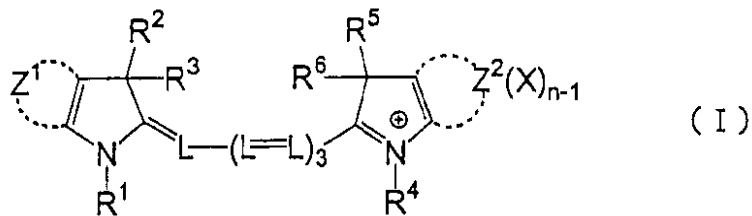
58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号記載の染料、米国特許第4,973,572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料、特開平11-235883号記載のフタロシアニン化合物を挙げることができる。

【0090】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物、エポリン社製エポライトIII-178、エポライトIII-130、エポライトIII-125等も好ましく用いられる。これらの色素中、下記(I)式で示される水溶性のシアニン色素が、特に好適に用いられる。

【0091】

【化3】



【0092】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は置換又は未置換のアルキル基を表し、 Z^1 及び Z^2 は置換もしくは未置換のフェニル基又はナフタレン基を表す。 L は置換又未置換のメチン基であり、置換基を有する場合、該置換基は、炭素数8以下のアルキル基、ハロゲン原子又はアミノ基であるか、該メチン基がその2つのメチン炭素上の置換基が相互に結合して形成された置換基を有していても良いシクロヘキセン環またはシクロペンテン環を含むものであってもよく、該置換基は炭素数6以下のアルキル基またはハロゲン原子を表す。 X^- はアニオン基を表す。 n は1又は2；そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Z^1 及び Z^2 のうち少なくとも一つは酸性基又は酸性基のアルカリ金属塩基又はアミン塩基を有する置換基を示す。

【0093】

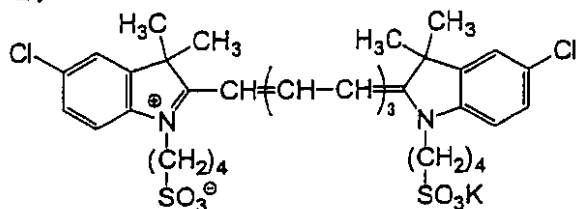
下記に(I)式で示される水溶性のシアニン色素の具体的な化合物〔例示化合物(I-1)～(I-32)〕を列記するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0094】

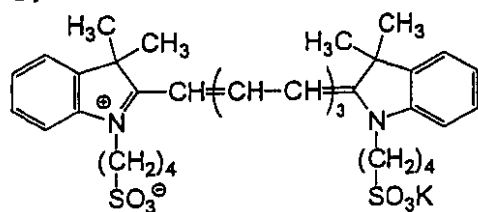
【化4】

C[C@H]1C(=C(C)C)C2=CC=CC=C2N1C(=O)OCCS(=O)(=O)[O-].[K+].CC1=CC=CC=C1C2=C(C)C(=C(C)C)N2C(=O)OCCS(=O)(=O)[O-].[K+]

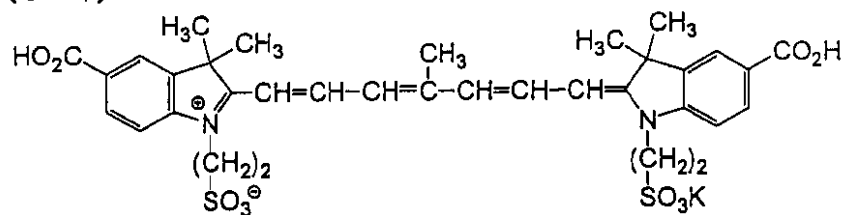
(1-2)



(1-3)

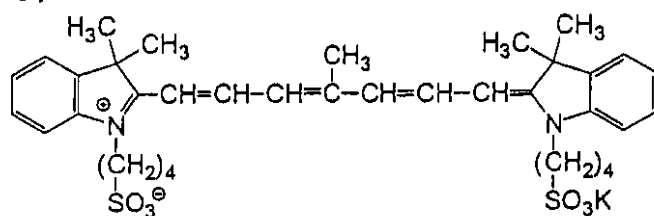


(I - 4)



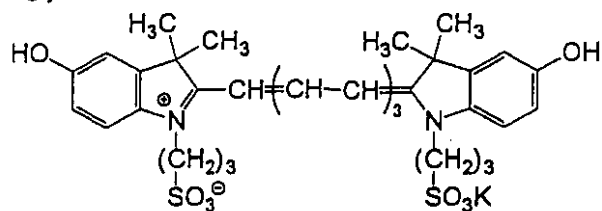
【化 5】

(I-5)



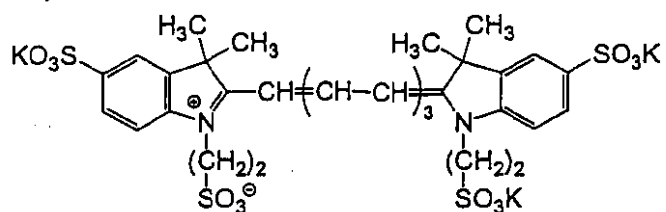
10

(I-6)



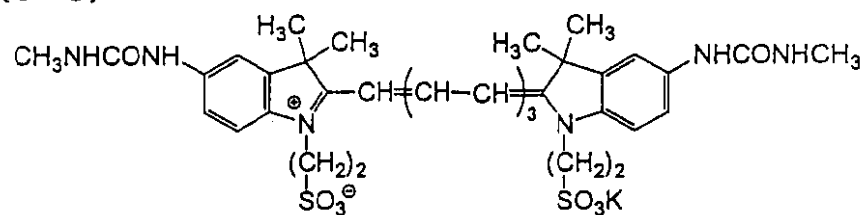
20

(I-7)



30

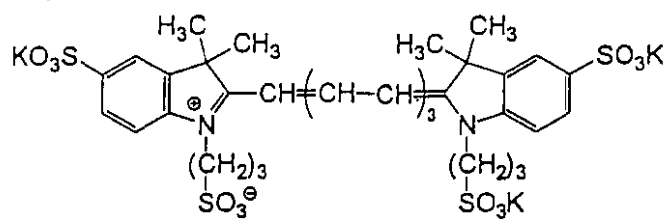
(I-8)



【 0 0 9 6 】

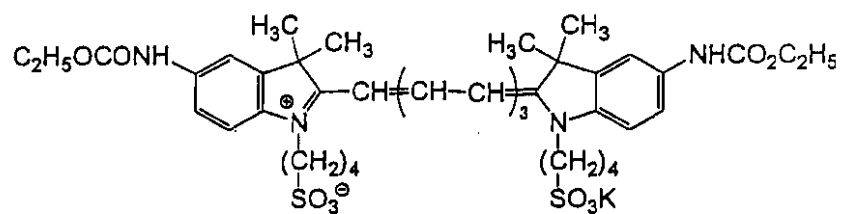
【 化 6 】

(I-9)



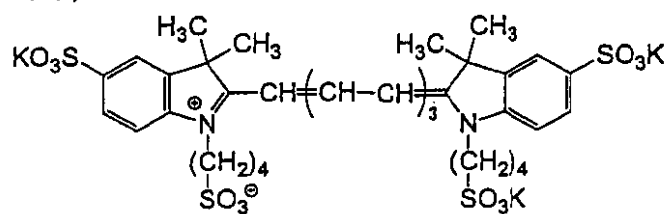
10

(I-10)



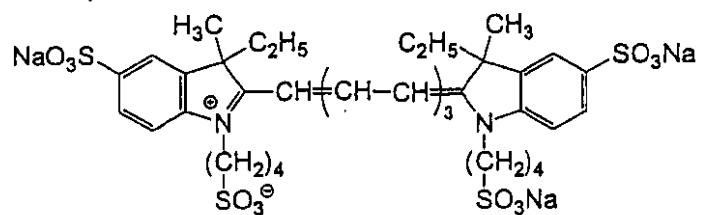
20

(I-11)



30

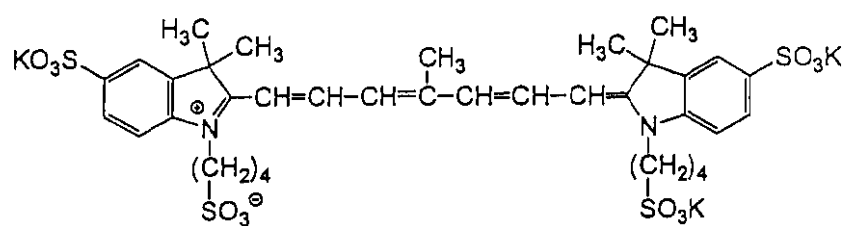
(I-12)



【 0 0 9 7 】

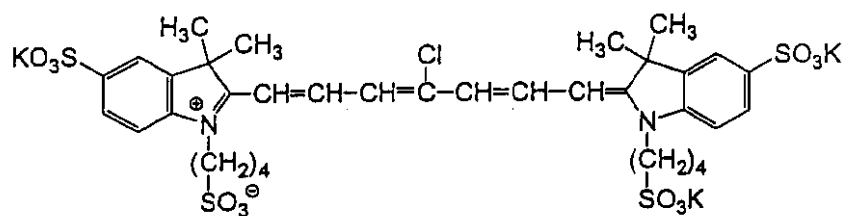
【 化 7 】

(I-13)



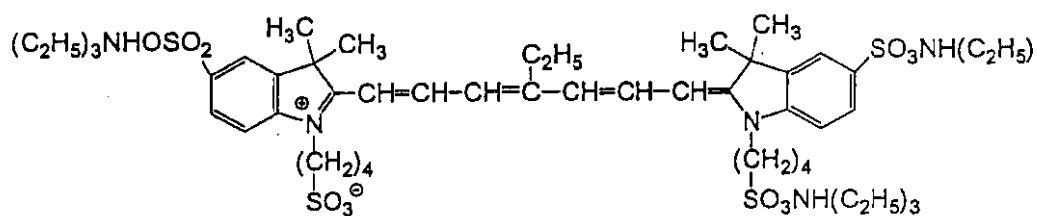
10

(I-14)



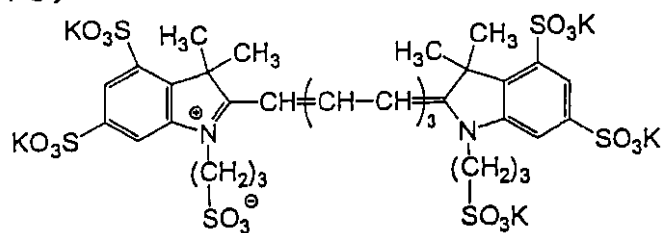
20

(I-15)



30

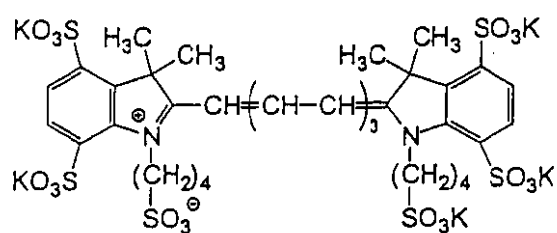
(I-16)



【0098】

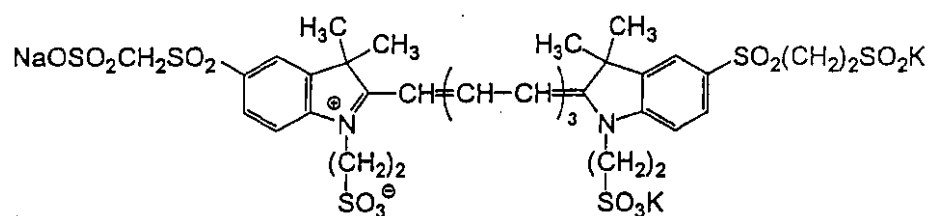
【化8】

(I-17)



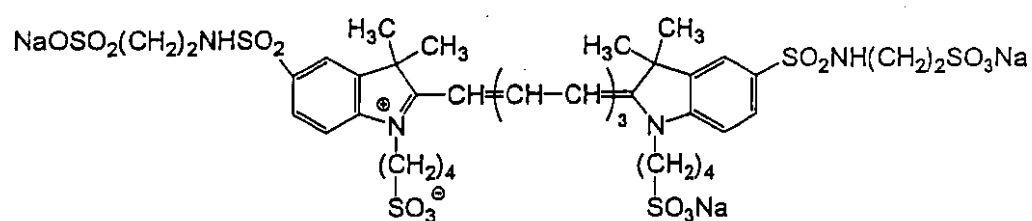
10

(I-18)



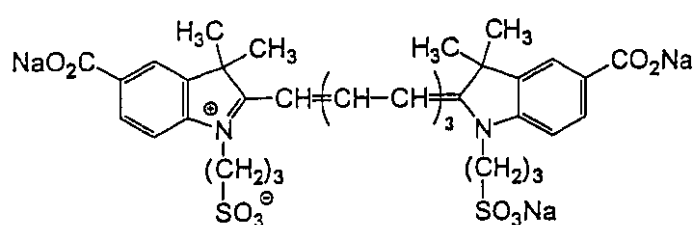
20

(I-19)



30

(I-20)

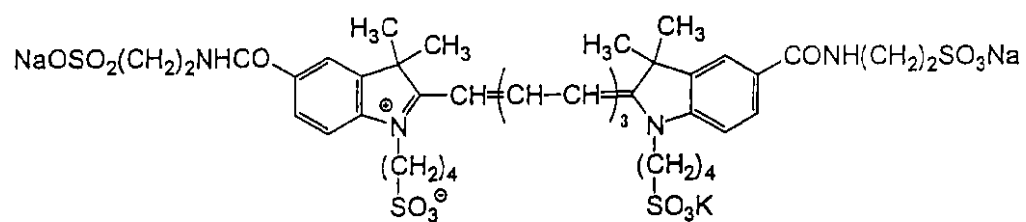


【 0 0 9 9 】

【 化 9 】

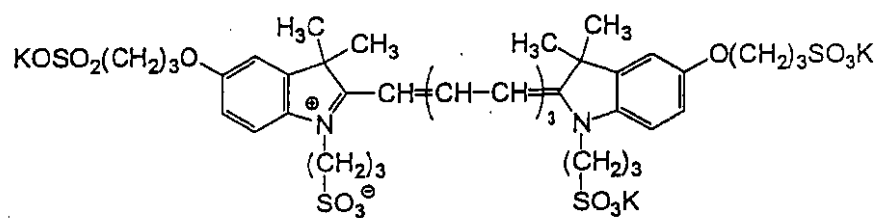
40

(I-21)



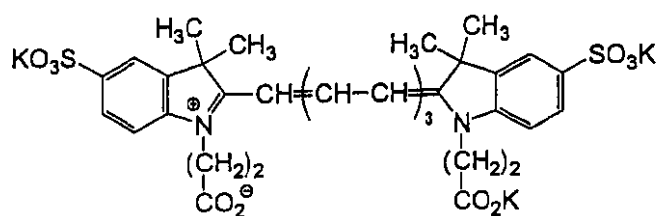
10

(I-22)



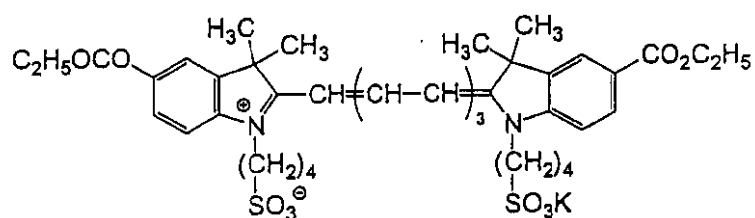
20

(I-23)



30

(I-24)



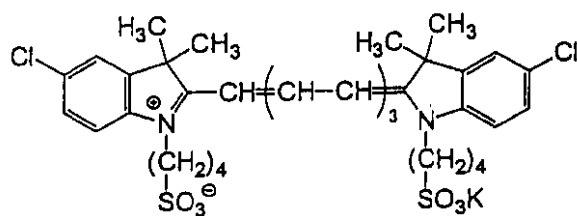
【0100】

【化10】

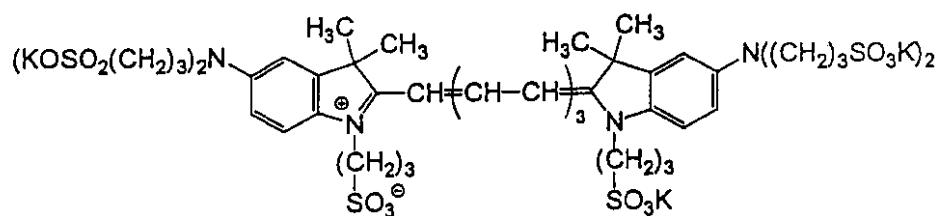
40

[O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)[n+]([C@@H](C2)C(C)(C)C(O)CCOC(=O)C=C(C)C3C(C)(C)N(CC3)Cc4ccccc4)C(C)(C)C

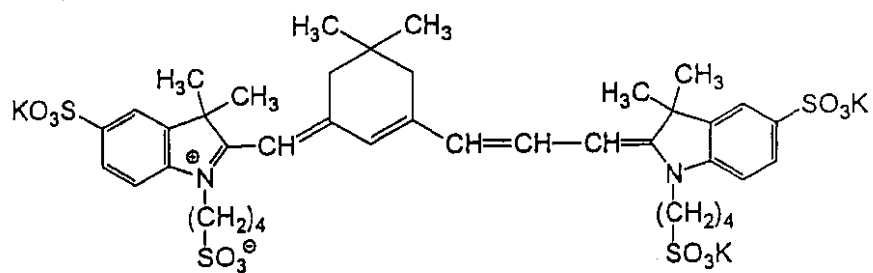
(I - 2 6)



(I-27)



(1-28)

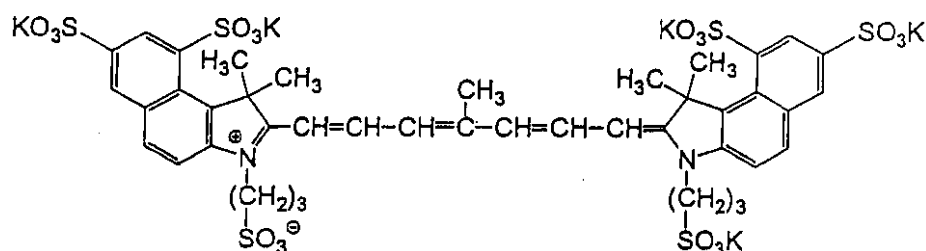


【化 1 1】

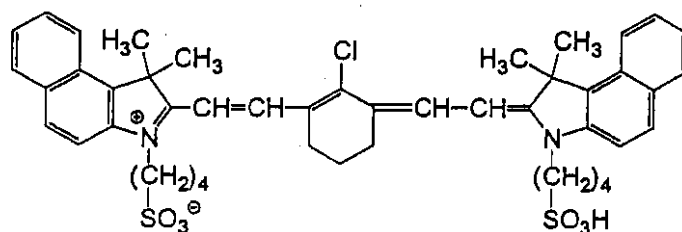
40

KS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)[C-](C)(C)C(S(=O)(=O)[O-])CC(=C)CC(=C)C4(C)C(C)C(S(=O)(=O)K)C5=CC=C(C=C5)C(=C4)S(=O)(=O)K

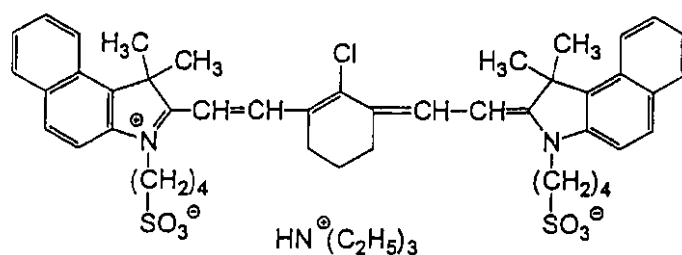
(I - 3 0)



(I - 3 1)



(I - 3 2)



40

【 0 1 0 3 】

これらの金属微粒子を構成する金属の中でも好ましい金属は、光照射時に熱による合体を

50

し易い、融点がおおよそ1000以下で赤外、可視または紫外線領域に吸収をもつ金属、例えば、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、PbおよびSnである。

また、特に好ましいのは、融点も比較的 low、赤外線に対する吸光度も比較的高い金属の微粒子、例えば、Ag、Au、Cu、Sb、GeおよびPbで、最も好ましい元素としては、Ag、AuおよびCuが挙げられる。

【0104】

また、例えばRe、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Snなどの低融点金属の微粒子と、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、W、Geなどの自己発熱性金属の微粒子とを混合使用するなど、2種以上の光熱変換物質で構成されていてもよい。また、Ag、Pt、Pdなど微小片としたときに光吸収が特に大きい金属種の微小片と他の金属微小片を組み合わせることも好ましい。

10

【0105】

これらの粒子の粒径は、好ましくは10μm以下、より好ましくは0.003~5μm、特に好ましくは0.01~3μmである。この範囲内で、良好な感度と解像力が得られる。

【0106】

本発明において、これらの金属微粒子を光熱変換剤として用いる場合、その添加量は、好ましくは感熱層固形分の10重量%以上であり、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上で用いられる。この範囲内で高い感度が得られる。

【0107】

20

(2-d. 低分子化合物)

本発明の感熱層には、上記のような熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーを使用する場合、さらに、上記微粒子ポリマー中の熱反応性官能基と反応することができる官能基およびその保護基を有する低分子化合物を含有することができる。これらの化合物の添加量は、感熱層中5重量%~40重量%が好ましく、特に5重量%~20重量%が好ましい。これより少ないと架橋効果が少なく耐刷性が不十分となり、これより多いと経時後の機上現像性が悪くなってしまう。以下これらに使用可能な化合物について述べる。

【0108】

前記低分子化合物としては、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基、及びブロック化したイソシアナート基を分子内に有する化合物を挙げることができる。

30

【0109】

重合性不飽和基を有する化合物としては、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル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。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸

40

50

の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0110】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

10

【0111】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

20

【0112】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

30

【0113】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0114】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0115】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

40

【0116】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0117】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例として

50

は、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

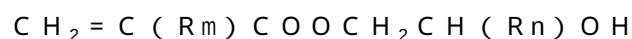
【0118】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54 - 21726号記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48 - 41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0119】

一般式(A)



(ただし、RmおよびRnは、HまたはCH₃を示す。)

【0120】

また、特開昭51 - 37193号、特公平2 - 32293号、特公平2 - 16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58 - 49860号、特公昭56 - 17654号、特公昭62 - 39417号、特公昭62 - 39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

さらに、特開昭63 - 277653号、特開昭63 - 260909号、特開平1 - 105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0121】

その他の例としては、特開昭48 - 64183号、特公昭49 - 43191号、特公昭52 - 30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46 - 43946号、特公平1 - 40337号、特公平1 - 40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2 - 25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61 - 22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0122】

エポキシ化合物としては、好ましくはグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類あるいはポリフェノール類もしくはそれらの水素添加物のポリグリシジルエーテル体などが挙げられる。

イソシアネートを有する化合物としては、好ましくはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネートまたはそれらをアルコールもしくはアミン類でブロックした化合物を挙げることができる。

【0123】

アミン化合物としては、好ましくはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンな

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

ヒドロキシル基を有する化合物としては好ましくは、末端メチロールを有するような化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

カルボキシル基を有する化合物としては、好ましくは、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。

酸無水物としては、好ましくは、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【 0 1 2 4 】

(2 - e . その他の添加剤)

本発明の感熱層には、さらに必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー # 1 0 1、オイルイエロー # 1 0 3、オイルピンク # 3 1 2、オイルグリーン B G、オイルブルー B O S、オイルブルー # 6 0 3、オイルブラック B Y、オイルブラック B S、オイルブラック T - 5 0 5 (以上オリエント化学工業 (株) 製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット (C I 4 2 5 5 5)、メチルバイオレット (C I 4 2 5 3 5)、エチルバイオレット、ローダミン B (C I 1 4 5 1 7 0 B)、マラカイトグリーン (C I 4 2 0 0 0)、メチレンブルー (C I 5 2 0 1 5) 等、及び特開昭 6 2 - 2 9 3 2 4 7 号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。添加量は、感熱層塗布液全固形分に対し 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % が好ましい。

【 0 1 2 5 】

また、本発明においては、感熱層塗布液の調製中又は保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約 0 . 0 1 ~ 5 重量 % が好ましい。

【 0 1 2 6 】

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感熱層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、感熱層固形分の約 0 . 1 ~ 約 1 0 重量 % が好ましい。

【 0 1 2 7 】

さらに、本発明の感熱層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【 0 1 2 8 】

(2 - f . 感熱層の形成)

本発明の感熱層は、必要な上記各成分を溶剤に分散あるいは溶解して塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシエチルアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N ,

10

20

30

40

50

N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ - ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1 ~ 50重量%である。

【0129】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感熱層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.5 ~ 5.0 g / m²が好ましい。この範囲より塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感熱層の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

10

【0130】

感熱層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62 - 170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感熱層全固形分の0.01 ~ 1重量%、さらに好ましくは0.05 ~ 0.5重量%である。

【0131】

（3．感熱性平版印刷版原版のその他の層）

（3 - a．オーバーコート層）

本発明の平版印刷版原版は、感熱層表面の親油性物質による汚染防止や傷防止のため、感熱層上に、オーバーコート層を設けることができる。本発明に使用されるオーバーコート層は印刷時エマルジョンインクにより容易に除去できるものであり、親水性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる親水性の有機高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル / 無水マレイン酸共重合体、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

20

30

【0132】

また、オーバーコート層には、前記の親水性光熱変換剤を添加しても良い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。

40

オーバーコート層の乾燥塗布量は、0.1 ~ 2.0 g / m²が好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による感熱層表面の良好な汚染防止や傷の防止ができる。

【0133】

〔画像形成及び製版〕

本発明の平版印刷版原版は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700 ~ 1200 nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

50

し、エマルジョンインクを用いて印刷することができる。

また、これらの平版印刷版原版は、日本特許 2 9 3 8 3 9 8 号に記載されているように、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光することも可能である。

【 0 1 3 4 】

エマルジョンインクを用いて印刷を開始すると、版上に供給されたエマルジョンインク（特に、親水性成分）により、非画像部分の感熱層が溶解あるいは分散除去され、その部分において親水性表面が露出する。エマルジョンインクの親水性成分は、露出した親水性表面上に付着し、油性インク成分は、画像部（加熱部）の感熱層に着肉し印刷が開始される。

10

【 0 1 3 5 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 6 】

微粒子ポリマーの合成

（合成例 1：微粒子ポリマー 1 の合成）

グリシジルメタクリレート 2 . 0 g、メチルメタクリレート 1 3 . 0 g、ポリオキシエチレンフェノール水溶液（濃度 $9 . 8 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ / リットル）2 0 0 m l を加え、2 5 0 r p m でかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換する。この液を 2 5 にした後、セリウム（IV）アンモニウム塩水溶液（濃度 $0 . 9 8 4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ / リットル）1 0 m l 添加する。この際硝酸アンモニウム水溶液（濃度 $5 . 8 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ / リットル）を加え、p H 1 . 3 ~ 1 . 4 に調整する。その後 8 時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は 9 . 5 % であり、平均粒径は 0 . 4 μm であった。

20

【 0 1 3 7 】

（合成例 2：微粒子ポリマー 2 の合成）

出発物質としてグリシジルメタクリレート 2 . 0 g、メチルメタクリレート 1 3 . 0 g に代えて、アリルメタクリレート 7 . 5 g、スチレン 7 . 5 g を用いた他は合成例 1 と同様の条件で合成を行なった。このようにして得られた液の固形分濃度は 9 . 5 % であり、平均粒径は 0 . 4 μm であった。

30

【 0 1 3 8 】

（合成例 3：微粒子ポリマー 3 の合成）

出発物質としてグリシジルメタクリレート 2 . 0 g、メチルメタクリレート 1 3 . 0 g に代えて、スチレン 1 5 g を用いた他は合成例 1 と同様の条件で合成を行なった。このようにして得られた液の固形分濃度は 9 . 0 % であり、平均粒径は 0 . 3 μm であった。

【 0 1 3 9 】

【実施例 1】

（支持体及び親水性層の形成）

厚さ 1 7 5 μm のポリエチレンテレフタレートの両面に、コロナ処理を施し、さらに、両面に、下記の塗布液を塗布、加熱乾燥（1 8 0 、3 0 秒）し、乾燥膜厚 0 . 5 g / m² の帯電防止層を形成した。

40

- 帯電防止層塗布液 -

・ アクリル樹脂水分散液

（ジュリマー E T - 4 1 0、固形分 2 0 重量%、日本純薬（株）製） 2 0 g

・ 酸化スズ - 酸化アンチモン水分散物

（平均粒径：0 . 1 μm 、1 7 重量%） 3 0 g

・ ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

（ノニポール 1 0 0、三洋化成工業（株）製） 0 . 6 g

・ アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩水溶液

（サンデット B L、濃度 4 0 重量%、三洋化成工業（株）製） 0 . 6 g

50

- ・メラミン化合物
(スミテックスレジン M - 3、有効成分濃度 80 重量%、
住友化学工業(株)製) 0.2 g
- ・シリカゲル 20%水分散液 17 g
(スノーテックス C (日産化学工業(株)製、平均粒子径約 10 nm)
- ・水 42.4 g

【0140】

次いで、上記のポリエチレンテレフタレートの片側に、下記の塗布液を塗布し、加熱乾燥(100、10分)することにより、乾燥重量 2 g/m²の親水性層を形成した。

- 親水性層塗布液 - 10
- ・酸化チタン 20% / ポリビニルアルコール 10%水分散液
(酸化チタン(和光純薬(株)製、ルチル型、平均粒径 200 nm) 8 g
/ PVA 117 (クラレ(株)製) = 2 / 1 重量比)
- ・メタノールシリカ 8 g
(日産化学製: 10 nm ~ 20 nm のシリカ粒子を 30 重量%含有するメタノール溶液からなるコロイド)
- ・ゾル - ゲル調製液(下記組成) 4.7 g
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
ノニポール 100、三洋化成工業(株)製) 0.025 g
- ・水 15 g 20
- ・メタノール 5 g

【0141】

(ゾル - ゲル調製液の作成)

下記組成の液を室温において、1時間熟成してゾル - ゲル調製液を作成した。

- ・テトラエトキシシラン 8.5 g
- ・メタノール 1.8 g
- ・水 15.0 g
- ・リン酸 0.015 g

【0142】

(感熱層の形成)

上記親水性層上に、下記組成の塗布液を塗布、乾燥(100、1分)することにより、乾燥塗布重量 0.6 g/m²の感熱層を形成して平版印刷版用原版を得た。

- 感熱層塗布液 1 -
- ・前記合成例 1 で得た微粒子ポリマー 1 の分散液 52.6 g
- ・ポリヒドロキシエチルアクリレート
(重量平均分子量 2.5 万) 0.5 g
- ・光熱変換剤(前記例示化合物 I - 32) 0.3 g
- ・水 100 g

【0143】

このようにして得た平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザーを搭載した C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3244 V F S にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 r p m、版面エネルギー 100 m J / c m²、解像度 2400 d p i の条件で露光した後、処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M (ローラー冷却温度 15) のシリンダーに装着し、下記組成のエマルジョンインクを用いて印刷したところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

このように本発明の方法によれば、平版印刷版原版を、多数の損紙を出すこともなく、残膜に起因する非画像部の汚れもなく、容易に機上現像することができ、さらに、少なくとも 2 万枚の非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られることから、得られた平版印刷版

10

20

30

40

50

の耐刷性も実用上問題のない良好なレベルであることが確認された。

【 0 1 4 4 】

(エマルジョンインク組成 1)

[エマルジョンインクの調製]

(1) ワニスの調製

(以下、部は、重量部を示す。)

ワニス A : マレイン化石油樹脂

(ネオポリマー 1 2 0 : 日本石油 (株) 製) 4 7 部

スピンドル油 5 3 部

ゲルワニス B : ロジン変性フェノール樹脂

(タマノール 3 5 4 : 荒川化学工業 (株) 製) 3 4 部

マシ油 3 1 部

スピンドル油 3 1 部

アルミニウムステアレート 4 部

ワニス C : ギルソナイト 2 5 部

マシ油 7 5 部

(2) 油性インク成分の調製 :

カーボンブラック 1 4 部

炭酸カルシウム (白艶華 D D : 白石工業 (株) 製) 5 部

ワニス A 2 7 部

ゲルワニス B 7 部

ワニス C 1 1 部

アマニ油 4 部

マシ油 6 部

スピンドル油 2 4 部

シアニンプルー 1 部

(3) 親水性成分の調製 :

精製水 1 0 部

プロピレングリコール 5 5 部

グリセリン 3 4 部

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、

リポノックス N C E : ライオン油脂 (株) 製) 1 部

(2) 項の油性インク成分 1 0 0 重量部と (3) 項の親水性成分 7 0 重量部、を攪拌混合して W / O 型エマルジョンインクを調製した。

【 0 1 4 5 】

[実施例 2]

前記実施例 1 において用いた感熱層塗布液 1 に変えて以下の感熱層塗布液 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例 1 と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

【 0 1 4 6 】

- 感熱層塗布液 2 -

・ 前記合成例 2 で得た微粒子ポリマー 2 の分散液 5 2 . 6 g

・ ポリアクリル酸

(重量平均分子量 2 . 5 万) 0 . 5 g

・ ソルビトールトリアクリレート 1 . 0 g

・ 光熱変換剤 (例示化合物 I - 3 1) 0 . 3 g

・ 水 1 0 0 g

【 0 1 4 7 】

[実施例 3]

実施例 1 の感熱層の形成において、感熱層塗布液 1 の微粒子ポリマー 1 の分散液 52.6 g を、上記合成例 3 で得られた微粒子ポリマー 3 の分散液 55.6 g に変える以外は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例 1 と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

【0148】

〔実施例 4 ~ 6〕

実施例 1 ~ 3 で用いた支持体上の親水性層に変えて、支持体上に下記の方法により金属酸化物薄膜からなる親水性層を形成したものをを用いた以外は、各々実施例 1 ~ 3 と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例 1 と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

【0149】

（親水性層の形成）

帯電防止層上に、バッチ式スパッタ成膜装置（芝浦エレクトック製 CFS-10-EP70）を用い下記条件で厚さ 100 nm になるよう酸化ケイ素を成膜し、親水性層を形成した。

ターゲット材：酸化ケイ素

雰囲気：アルゴン

成膜時圧力：5 mtorr

パワー：RF 1 kW（電源は日本電子製 JRF-3000）

なお、成膜前には帯電防止層表面を下記条件でグロー処理した。

雰囲気：アルゴン

処理時圧力：5.0 mtorr

パワー：RF 3 kW（電源は日本電子製 JRF-3000）

時間：2.5 分

【0150】

〔実施例 7 ~ 9〕

支持体として、親水性層を形成した非導電性支持体に変えて、下記のように表面を親水化処理したアルミニウム支持体を用い、その上に感熱層を形成する以外は、各々実施例 1 ~ 3 と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例 1 と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

【0151】

（アルミニウム支持体の作成）

99.5 重量% アルミニウムに、銅を 0.01 重量%、チタンを 0.03 重量%、鉄を 0.3 重量%、ケイ素を 0.1 重量% 含有する JIS A1050 アルミニウム材（熱伝導率 0.48 cal/cm・sec・°C）の厚み 0.24 mm 圧延板を、400 メッシュのパミストン（共立窯業製）の 20 重量% 水性懸濁液と、回転ナイロnbrラシ（6, 10 - ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。

これを 15 重量% 水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4.5 重量% 含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が 5 g/m² になるようにエッチングした後、流水で水洗した。

更に、1 重量% 硝酸で中和し、次に 0.7 重量% 硝酸水溶液（アルミニウム 0.5 重量% 含有）中で、陽極時電圧 10.5 ボルト、陰極時電圧 9.3 ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比 r = 0.90、特公昭 58-5796 号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて 160 クロウン/dm² の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、3

5 の 10 重量% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が 1 g/m

10

20

30

40

50

²になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50、30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。さらに、35の硫酸20重量%水溶液（アルミニウム0.8重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度13 A/dm²で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量2.7 g/m²とした。この支持体を水洗後、70のケイ酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。

【0152】

〔実施例10〕

親水性層上に、下記の下塗層を形成する以外は、実施例1と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例1と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない2万枚の良好な印刷物が得られた。

10

（下塗り層の形成）

親水性層上に、下記の下塗層塗布液を塗布、加熱乾燥（100，1分）することにより、乾燥塗布量0.05 g/m²の下塗層を形成した。

- 下塗層塗布液 -

- ・アラビアガム 1 g
- ・水 1000 g

【0153】

〔実施例11〕

感熱層上に、下記のオーバーコート層を形成する以外は、実施例1と同様にして、平版印刷版原版を得た。次いで、実施例1と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、オーバーコート層及び非画像部の感熱層は、速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない2万枚の良好な印刷物が得られた。

20

【0154】

（オーバーコート層の形成）

感熱層上に、下記オーバーコート層塗布液を塗布、加熱乾燥（100，2分）することにより、乾燥塗布重量0.3 g/m²のオーバーコート層を形成し、平版印刷版原版を得た。

30

- オーバーコート層塗布液 -

- ・アラビアガム 1 g
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.025 g
- ・水 19 g

【0155】

〔実施例12〕

ポリエチレンテレフタレートの両面に、中心線平均粗さRaが0.3 μmとなるようにサンドブラスト処理を施した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を得た。次いで、実施例1と同様にして、画像露光及び印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない2万枚の良好な印刷物が得られた。

40

以上の各実施例にも明らかなように、本発明の平版印刷方法によれば、支持体や親水性表面の構成、或いは、感光層の任意成分などによらず、湿し水を用いることなく、容易に機上現像することが可能であり、良好な印刷物が多数得られ、安定した印刷が可能であることがわかった。

【0156】

〔実施例13～24〕

エマルジョンインクの組成を下記に変える以外は、各々実施例1～12と同様にして、印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない2万枚の

50

良好な印刷物が得られた。

【 0 1 5 7 】

(エマルジョンインク組成 2)

[エマルジョンインクの調製]

(1) ワニスの調製 (以下、部は、重量部を示す。)

以下の配合により、200、1時間加熱ゲル化し、ゲルワニスDを得た。

ロジン変性フェノール樹脂

(ヒタノール 270T : 日立化成 (株) 製) 42部

低粘度アマニ油重合ワニス (2 ポイズ) 30部

スピンドル油 27部 10

エチルアセトアセト・アルミニウム・ジイソプロピレート 1部

(2) 油性インク成分の調製 :

ゲルワニスD 66部

フタロシアニンプルー 20部

低粘度アマニ油重合ワニス (2 ポイズ) 5部

ポリエチレンワックスコンパウンド 3部

コバルトドライヤ 1部

スピンドル油 5部

(3) 親水性成分の調製 :

エチレングリコール 100部 20

(2) 項の油性インク成分100重量部と(3) 項の親水性成分45重量部、を攪拌混合してW/O型エマルジョンインクを調製した。

【 0 1 5 8 】

[実施例 25 ~ 30]

エマルジョンインクの親水性成分を下記表1の組成に変更した以外は、実施例13と同様に、印刷を行ったところ、刷り出し初期に、レーザー非露光部の感熱層は速やかに印刷機上において、版面より除去され、非画像部の汚れがなく、画像部の耐刷性も問題のない2万枚の良好な印刷物が得られた。

本発明の方法によれば、エマルジョンインク中に含まれる親水性成分の組成を変えても、同様の効果が得られることがわかった。 30

【 0 1 5 9 】

【 表 1 】

	エマルジョンインクの親水性成分の組成	(重量部)
実施例 25	エチレングリコール／ジプロピレングリコール／グリセリン	(40／10／30)
実施例 26	エチレングリコール／ジエチレングリコール	(50／50)
実施例 27	エチレングリコール／グリセリン／水	(45／20／35)
実施例 28	エチレングリコール／水／ジエタノールアミン	(50／45／5)
実施例 29	エチレングリコール／水／ポリビニルピロリドン	(80／15／5)
実施例 30	エチレングリコール／グリセリン／水／ヘキサメタリン酸ナトリウム／クエン酸	(45／20／25／5／5)

【0160】

〔比較例 1〕

印刷時に前記のエマルジョンインク 1 を用いる代わりに、湿し水不要平版印刷用インクであるアクアレスエコー墨 L Z (東洋インキ製造 (株) 製) を印刷インクとして用いた以外は、実施例 1 と同様にして印刷を行ったところ、レーザー非露光部の感熱層は印刷機上において、版面より除去されず、非画像部が汚れ、良好な印刷物を得ることができなかった。親水性成分を含まないインクを用いた場合、良好な機上現像性は達成できなかった。

【 0 1 6 1 】

〔 比較例 2 〕

印刷時に前記のエマルジョンインク 1 を用いる代わりに、湿し水として、E U - 3（富士写真フイルム（株）製）を 1 体積 %、イソプロパノールを 1 0 体積 % 添加した水溶液を使用し、インクとして、G E O S - G 墨（大日本インキ化学工業（株）製）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして印刷を行ったところ、エマルジョンインク 1 の親水性成分に比べ、湿し水によるレーザー非露光部の感熱層の分散除去性が劣るため、印刷機上において、刷り出し初期にレーザー非露光部の感熱層を版面より除去するのに時間を要し、実施例 1 に比較して損紙が増大した。

【 0 1 6 2 】

10

【 発明の 効果 】

本発明によれば、ヒートモード記録を利用した機上現像方式の平版印刷版原版を、湿し水を用いることなく、良好に機上現像することが可能であり、簡易に、安定した印刷が可能である。

フロントページの続き

審査官 石井 裕美子

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 0 4 4 3 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 1 4 9 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41N 1/00

B41C 1/00

B41M 1/00

G03F 7/00