(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4685477号
(P4685477)
(45)発行日　平成23年5月18日(2011.5.18)　(24)登録日　平成23年2月18日(2011.2.18)

(51)Int.Cl.　F I
B41N 1/14 (2006.01)　B41N 1/14

請求項の数 1　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願2005-65517(P2005-65517)
(22)出願日　平成17年3月9日(2005.3.9)
(65)公開番号　特開2006-247937(P2006-247937A)
(43)公開日　平成18年9月21日(2006.9.21)
審査請求日　平成19年9月20日(2007.9.20)

(73)特許権者　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号
(72)発明者　馬場　英明
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

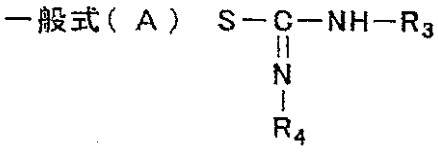
審査官　石井　裕美子

(56)参考文献　特開２００２－３０３９８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２１１６１４（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】平版印刷原版

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に熱により疎水性へ変換する層及び最表層として親水性層を設けてなる平版印刷版において、該平版印刷版は熱が掛かり疎水性に相変換した部分にはインキが、熱が掛かっていない部分には水が受理されて印刷が可能となる平版印刷版であり、該親水性層が化１で示される官能基を含む水溶性ポリマーを含有する事を特徴とする平版印刷原版。
【化１】

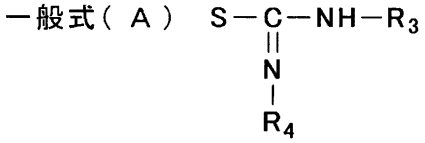


化１中、R_3は水素原子、アミノ基、アミジノ基を表わし、R_4は水素原子またはアミノ基を表わす。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高い解像性を有する画像を得ることが可能で、かつ明室下での取り扱い及び処理液を必要とせず、また、特に製造コストが安価である平版印刷に用いられる印刷版に関する。

【背景技術】
【０００２】
平版印刷版は、油脂性のインキを受理する親油性の画像部分と、インキを受理しない撥油性の非画像部分からなり、一般に非画像部分は水を受け付ける親水性部分から構成されている。通常の平版印刷では、水とインキの両方を版面に供給し、画像部はインキを、非画像部は水を選択的に受け入れ、画像部上のインキを例えば紙等の被印刷体に転写させる事によって印刷がなされる。
【０００３】
現在、平版印刷版は表面を親水化処理したアルミニウム板、亜鉛板、紙等の基材上に親油性のインク受理層を設けることにより製造される。これらの中では、ＰＳ版と呼ばれる表面を親水性処理した金属製支持体上にジアゾ化合物やフォトポリマー等の感光材料を用いたものや、紙やプラスチック支持体上にハロゲン化銀を感光材料として銀錯塩拡散転写法（ＤＴＲ法）を利用し画像形成するものなどが一般的である。
【０００４】
ジアゾ化合物やフォトポリマーによってインク受理層（以降画像層という）を形成する方法は、まず金属板、紙、積層板、絶縁性基板等の基材上にジアゾ化合物やフォトポリマー等の感光材料を塗布する。次いで、光を照射して感光材料に化学変化を生じさせて、現像液に対する溶解性を変化させる。感光材料は化学変化の種類によって二つに分類される。光が照射された部分が重合・硬化して、現像液に対して不溶性になるネガ型と、逆に光が照射された部分の官能基が変化して、現像液に対する溶解性を有するようになるポジ型である。何れの場合にも、現像液による処理後に基材上に残存する、現像液に不溶の感光材料が画像層となる。
【０００５】
一方、ＤＴＲ法を用いた平版印刷版、特にハロゲン化銀乳剤層の上に物理現像核層を有する平版印刷版は、例えば、米国特許第３，７２８，１１４号（特許文献１）等に記載されており、露光されたハロゲン化銀結晶は、ＤＴＲ現像により化学現像を生起し黒色の銀となり親水性の非画像部を形成し、一方、未露光のハロゲン化銀結晶は現像液中の錯化剤により銀塩錯体になって表面の物理現像核層まで拡散し、核の存在により物理現像を生起してインキ受容性の物理現像銀を主体とする画像部を形成する。
【０００６】
上記のような感光材料を用いて画像層を形成する場合に、露光方法が解像性を決定する重要な因子の一つとなっている。従来は、露光用フィルムを作製し、次いで紫外光または白色光を使用した密着露光方法を行うのが主流であった。しかし、コンピュータの進歩に伴って、コンピュータ情報からのディジタル信号を露光装置へと送信（コンピュータ・ツゥ・プレート）し、レーザを用いて直接感光材料を露光するレーザ直接描画方法が行われるようになっている。レーザ直接描画方法は、コストが安い、速度が速い、多品種少ロット品での生産性が高い等の利点がある。
【０００７】
このレーザ直接描画方法に対応するためには、感光材料の光学感度を高くしなければならない。ジアゾ化合物やフォトポリマーでは、光化学反応を伴うために、光学感度は低く、数～数百ｍＪ／ｃｍ^{2}である。そのため、レーザ出力装置が 高出力でなければならず、装置が大きくなったり、コストが高くなるなどの問題があった。
【０００８】
また、ハロゲン化銀を用いたＤＴＲ法により画像形成するものでは、感度は数μＪ／ｃｍ^{2}であり簡便な半導体レーザなどでも十分露光可能であるが、逆に、 露光工程を行う前までの保存、基材への塗布工程等を、暗中もしくはセーフティライト下で行わなければならないという、製造及び製版作業の効率を著しく悪くする欠点があった。また、ジアゾ化合物やフォトポリマーにおいても、室内光や太陽光下でも反応が進行するし、高温下でも反応性に変化が生じる。さらに、酸素が存在すると、反応の阻害剤となる。したがって、露光及び現像前までは同様に暗室処置や低酸素状態化での保存が必要となっていた。

【０００９】
さらに、上述の画像形成方法では、現像液を用いる等の液体処理を行うことが一般的であり、廃液の処理が環境問題となっているという欠点があった。
【００１０】
一方、処理液を使用せずにレーザーにより加熱させるだけで平版印刷版を製版する方法も知られている。アブレーションタイプとして、例えば、特開平８－５０７７２７号（特許文献２）、特開平６－１８６７５０号（特許文献３）がある。ただし、アブレートした表層の飛散物による露光装置内部の汚染が問題となるため、最上層に水溶性の保護層を設けてアブレートした表層の飛散を防止し、印刷機上で保護層と共にアブレートした表層を除去する方法も提案されている。
【００１１】
アブレーションタイプ以外のプロセスレス印刷版としては、熱融着画像層機上現像タイプがあり、例えば特開２００４－４２５３１（特許文献４）に記載されている。本方式では機上現像タイプの為に印刷機上で非画像部が剥離され、インキローラー等への剥離物の堆積が問題となる。
【００１２】
また、その他プロセスレス印刷版としては特許第３５２２４５０号（特許文献５）があり、このタイプは特に製版上の問題は無いものの、印刷時の耐汚れ性が劣る等の不都合が生じる場合があった。
【特許文献１】米国特許第３，７２８，１１４号
【特許文献２】特開平８－５０７７２７号
【特許文献３】特開平６－１８６７５０号
【特許文献４】特開２００４－４２５３１
【特許文献５】特許第３５２２４５０号
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
本発明の目的は、平版印刷版の製版技術において、高解像性を有する画像を得ることができ、かつ熱による直接描画方法に対応し、廃液の発生がなく明室下での作業性に極めて優れ、また印刷性に於いても特に耐汚れ性に優れた平版印刷版の製版方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明の上記目的は鋭意検討した結果、以下の発明によって基本的に達成された。
１）支持体上に熱により疎水性へ変換する層及び最表層として親水性層を設けてなる平版印刷版において、該親水性層が一般式（Ａ）から（Ｃ）で示される官能基を含む水溶性ポリマーを含有する事を特徴とする平版印刷原版。
【００１５】
【化１】

一般式（Ａ）



【００１６】
一般式（Ａ）中、R_3は水素原子、アルキル基、フェニル基、アミノ基、アミジノ基を表わし、R_4は水素原子またはアミノ基を表わす。
【００１７】

【化２】

一般式（Ｂ）



【００１８】

一般式（Ｂ）中、Ｘは炭素原子または燐原子を表わし、Ｙは酸素原子、硫黄原子または窒素原子を表わす。Ｚは硫黄原子、窒素原子またはＮＨ基を表わす。また、R_5 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、メルカプト基、チオセミカルバジド基を表わす。Ｘが燐原子の場合にはR_5はアルコキシ基でありＸに２個置換している。さらにＹとR_5は炭素原子、窒素原子等を 介して環を形成していても良い。また、Ｚが窒素原子またはＮＨ基の場合にはＸ（＝Ｙ）R_5の原子団はジチオカルバミン酸基またはＮ－置換チオウレア残基を表わす。

【００１９】

【化３】

一般式（Ｃ）



【００２０】

一般式（Ｃ）中、Ｗは含窒素複素環を表わし、ｎは１または２を表わす。

２）前記熱により疎水性へ変換する層が熱融着性微粒子または熱溶融性微粒子を含有する上記１）に記載の平版印刷原版。

３）前記平版印刷版の少なくとも一つの層に光吸収剤を含有する上記１）または２）に記載の平版印刷原版。

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、平版印刷版の製版技術において、高解像性を有する画像を得ることができ、かつ熱による直接描画方法に対応し、廃液の発生がなく明室下での作業性に極めて優れ、また印刷性に於いても特に耐汚れ性に優れた平版印刷版を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

本発明に係わる平版印刷原版の一例として、支持体の表面上に熱により疎水性へ相変換する層さらにその上に最表層として親水性層が設けられている。一方、裏面はカールバランスを調整するために裏面層が設けられている。本発明の熱による疎水性へ相変換する層とは、熱が与えられない場合は親水性を維持するが、熱が加わるとその部位の層は溶融し、疎水性へと相変換するものである。一方、その上層に設けられた親水性層については、熱の与えられた部位の下層（熱による疎水性へ相変換する層）が熱により溶融される際にその親水性層が下層に取り込まれることで疎水性になる、若しくはアブレーションなどで親水性層が破壊された際、熱によって溶融した下層は疎水性へと相変換し表面へ露出する。上記原理である本発明の平版印刷版を製版する方法として、まず、平版印刷用原版にサーマル印字ヘッドによる接触やレーザー照射等により所望する画像形成を行う。これら熱が照射された部分は疎水性へ相変換するため親油性となる。一方、熱が照射されていない部位は下層（熱による疎水性へ相変換する層）及び上層（親水性層）共に親水性を維持している。この後に、平版印刷機に装着すれば、熱が掛かり疎水性へ相変換した部分にはインキが、また熱が掛かっていない部分には水がそれぞれ受理され、印刷が可能となる。

【００２３】

平版印刷版の親水性層に一般式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）で示される少なくとも一つの官能基を含む水溶性ポリマーを含有させることにより、印刷中の非画像部の水受理性が保

持され、非画像部の汚れの無い印刷物が得られる。また、本発明に用いられる上記ポリマーの含有量は、０．００１～３ｇ／m^2が適当であり、好ましくは０．０１～２ｇ／m^2の量になるように塗布される。より好ましくは０．１～１ｇ／m^2の範囲である。

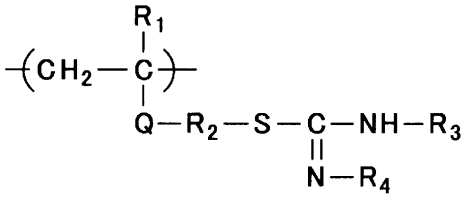
【００２４】

上記一般式（Ａ）、（Ｂ）または（Ｃ）で表わされる官能基を有する水溶性ポリマーの好ましい例としては、それぞれ下記一般式（Ａ－１）、（Ｂ－１）および（Ｃ－１）で示される繰り返し単位を含む水溶性ポリマーが挙げられる。

【００２５】

【化４】

一般式（Ａ－１）



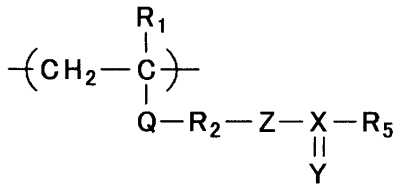
【００２６】

一般式（Ａ－１）中、R_1は水素原子またはメチル基を表わし、Ｑはアルキレ ン基、フェニレン基、ＣＯＯ基、ＮＨＣＯＯ基、ＮＨＣＯＯC_2H_5基、ＣＯＮＨ基等の２価の連結基を表わす。R_2は２価の連結基で、アルキレン基、アルキレ ンオキシ基等を表わし、R_2が含まれない場合もある。R_3は水素原子、アルキル基、フェニル基、アミノ基、アミジノ基を表わす。R_4は水素原子またはアミノ 基を表わす。

【００２７】

【化５】

一般式（Ｂ－１）



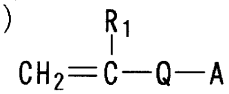
【００２８】

一般式（Ｂ－１）中、R_1は水素原子またはメチル基を表わし、Ｑはアルキレ ン基、フェニレン基、ＣＯＯ基、ＮＨＣＯＯ基、ＮＨＣＯＯC_2H_5基、ＣＯＮＨ基等の２価の連結基を表わす。R_2はアルキレン基、アルキレンオキシ基、アリ ーレン基を表わし、R_2が含まれない場合もある。Ｘは炭素原子または燐原子を 表わし、Ｙは酸素原子、硫黄原子または窒素原子を表わす。Ｚは硫黄原子、窒素原子またはＮＨ基を表わす。また、R_5はアルキル基、アルコキシ基、アリール 基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、メルカプト基、チオセミカルバジド基を表わす。Ｘが燐原子の場合にはR_5はアルコキシ基でありＸに２個置換している。さ らにＹとR_5は炭素原子、窒素原子等を介して環を形成しても良い。また、Ｚが 窒素原子またはＮＨ基の場合にはＸ（＝Ｙ）R_5の原子団はジチオカルバミン酸 基またはＮ－置換チオウレア残基を表わす。

【００２９】

【化６】

一般式（Ｃ－１）



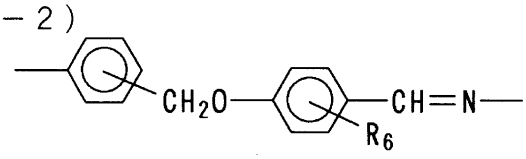
【００３０】

一般式（Ｃ－１）中、R_1は水素原子またはメチル基を表わし、Ｑはアルキレン基、フェニレン基、ベンジル基、ＣＯＯ基、ＮＨＣＯＯ基、$NHCOOC_2H_5$基、ＣＯＮＨ基、または下記一般式（Ｃ－２）で表わされる官能基等の２価の連結基を表わす。Ａはメルカプト基を有する含窒素複素環置換基で、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、セレナジアゾール環、トリアゾール環、トリアジン環等を形成するに必要な原子群を表わし、これらはベンゼン環を介して結合していても良い。

【００３１】

【化７】

一般式（Ｃ－２）



【００３２】

一般式（Ｃ－２）中、R_6は水素原子またはメトキシ基を表わす。

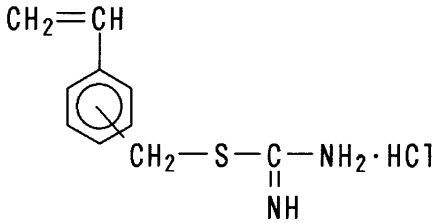
【００３３】

一般式（Ａ－１）で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては下記に示されるようなモノマーを重合させることで得られる繰り返し単位が挙げられる。

【００３４】

【化８】

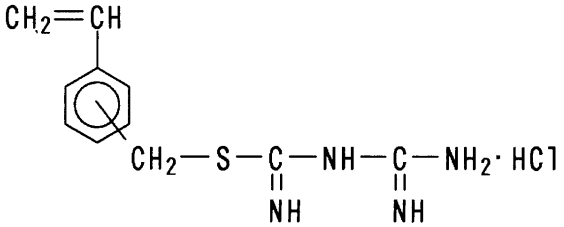
(a-1)



【００３５】

【化９】

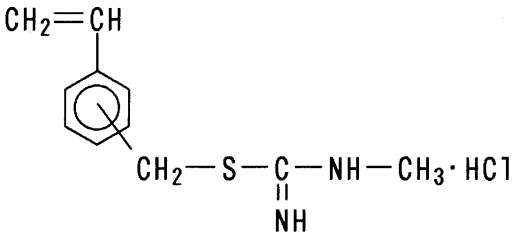
(a-2)



【００３６】

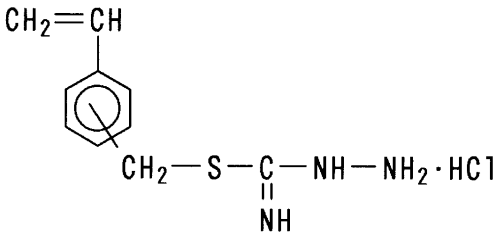
【化１０】

(a-3)



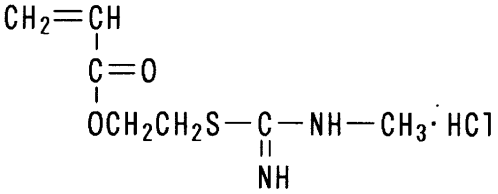
【００３７】
【化１１】

(a-4)



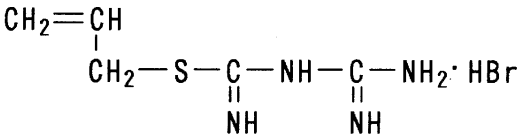
【００３８】
【化１２】

(a-5)



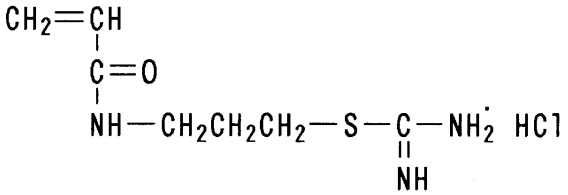
【００３９】
【化１３】

(a-6)



【００４０】
【化１４】

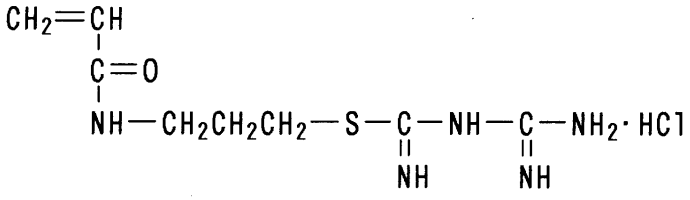
(a-7)



【００４１】

【化１５】

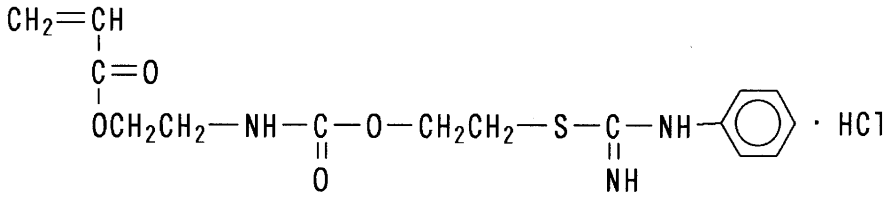
(a-8)



【００４２】

【化１６】

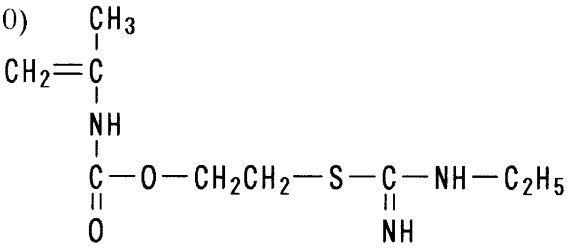
(a-9)



【００４３】

【化１７】

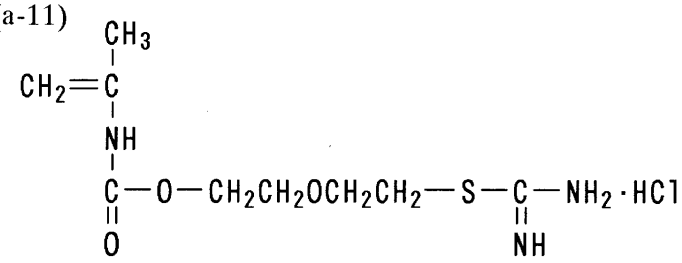
(a-10)



【００４４】

【化１８】

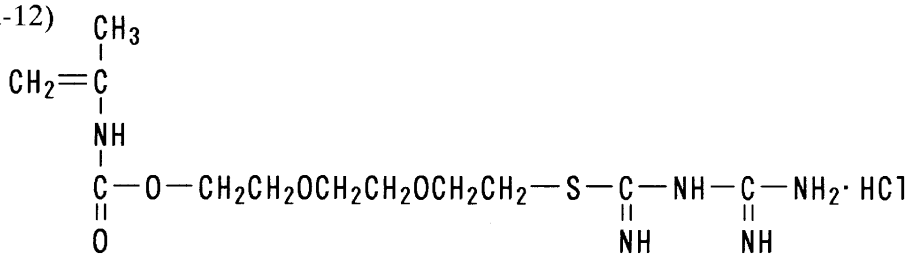
(a-11)



【００４５】

【化１９】

(a-12)



【００４６】

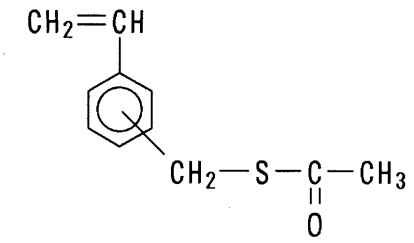
一般式（Ｂ－１）で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては下記（ｂ－１）～

（ｂ－１２）に示されるようなモノマーを重合させることで得られる繰り返し単位が挙げられる。

【００４７】

【化２０】

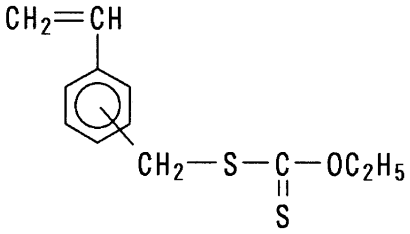
(b-1)



【００４８】

【化２１】

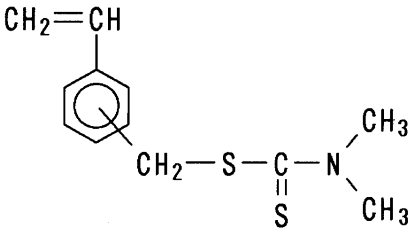
(b-2)



【００４９】

【化２２】

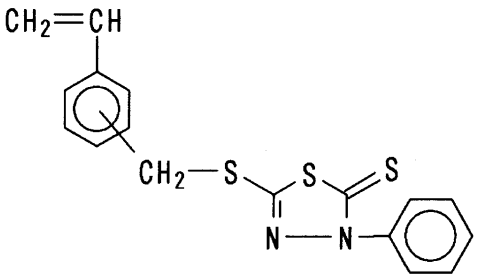
(b-3)



【００５０】

【化２３】

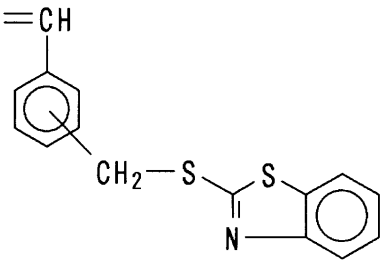
(b-4)



【００５１】

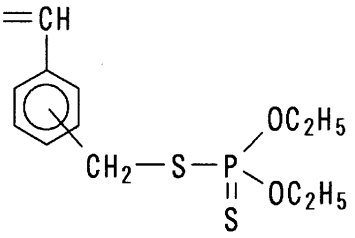
【化２４】

(b-5)



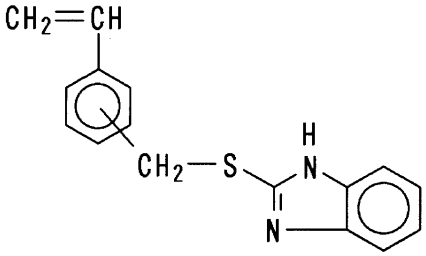
【００５２】
【化２５】

(b-6)



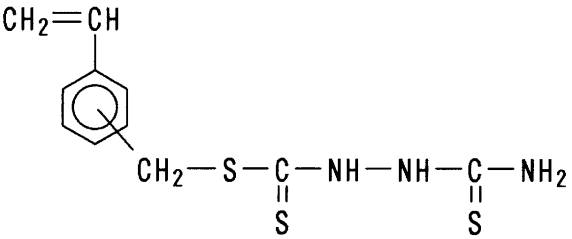
【００５３】
【化２６】

(b-7)



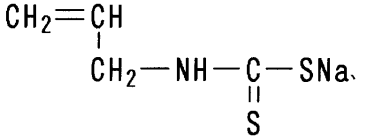
【００５４】
【化２７】

(b-8)

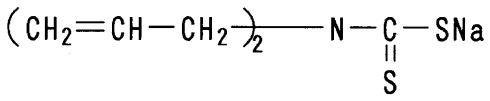


【００５５】
【化２８】

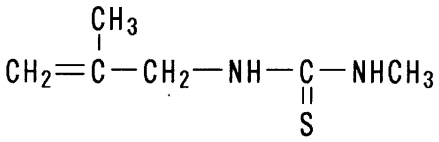
(b-9)



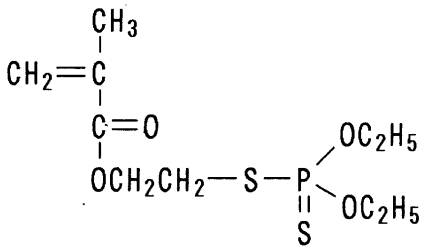
【００５６】
【化２９】

(b-10) 

【００５７】
【化３０】

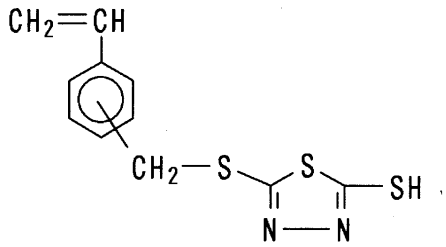
(b-11) 

【００５８】
【化３１】

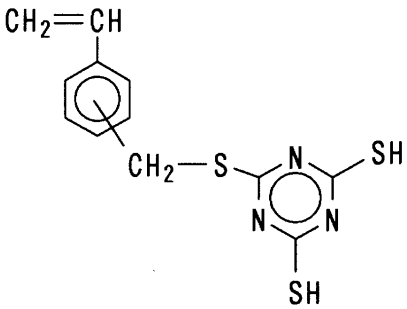
(b-12) 

【００５９】
一般式（Ｃ－１）で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては下記（Ｃ－１）～（Ｃ－１１）に示されるようなモノマーを重合させることで得られる繰り返し単位が挙げられる。

【００６０】
【化３２】

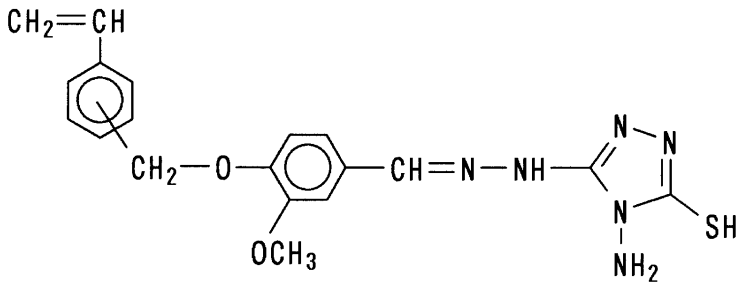
(c-1) 

【００６１】
【化３３】

(c-2) 

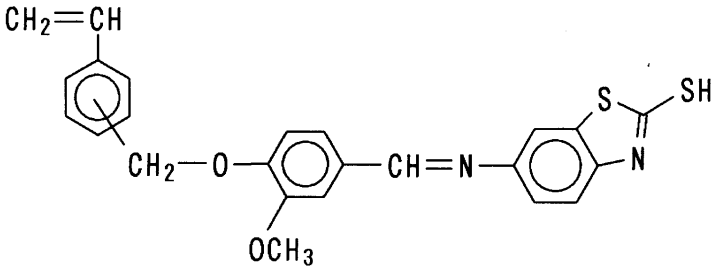
【００６２】
【化３４】

(c-3)



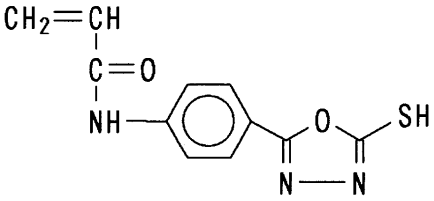
【００６３】
【化３５】

(c-4)



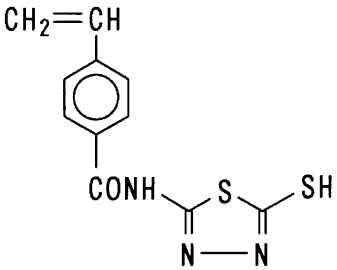
【００６４】
【化３６】

(c-5)



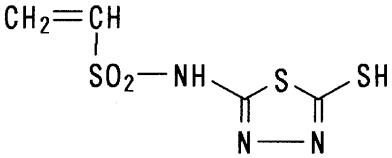
【００６５】
【化３７】

(c-6)



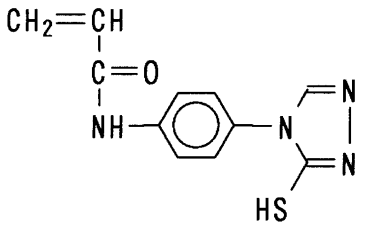
【００６６】
【化３８】

(c-7)



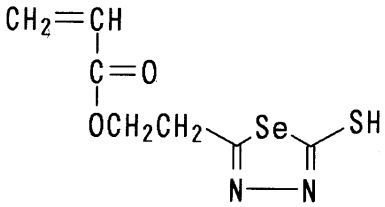
【００６７】
【化３９】

(c-8)



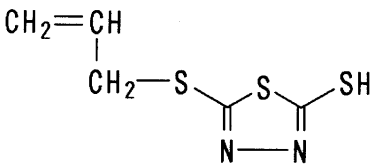
【００６８】
【化４０】

(c-9)



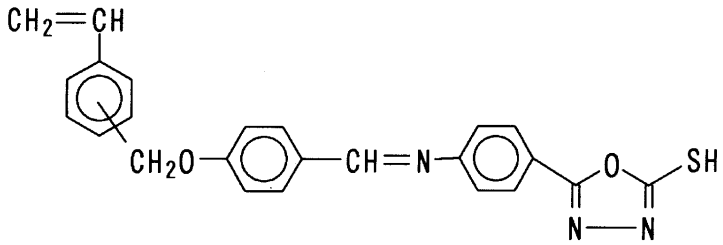
【００６９】
【化４１】

(c-10)



【００７０】
【化４２】

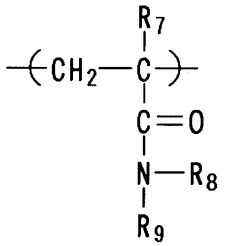
(c-11)



【００７１】
水溶性ポリマーとしては一般式（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）で表わされる官能基を有しておれば本発明の目的とする効果が現われるものであるが、例えば一般式（Ａ－１）、（Ｂ－１）および（Ｃ－１）で示される繰り返し単位からなるホモポリマーであっても良く、あるいはこうした繰り返し単位とともに下記一般式（Ｄ）で表わされるような繰り返し単位を合わせ持つ共重合体を使用することで、塗布性を向上させることが出来る。
【００７２】

【化４３】

一般式（Ｄ）



【００７３】

一般式（Ｄ）において、R_7、R_8は水素原子またはメチル基を表わし、R_9は 水素原子またはアルキル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基を表わす。

【００７４】

一般式（Ａ－１）で表わされる繰り返し単位と一般式（Ｄ）で表わされる繰り返し単位の共重合体中における割合としては、一般式（Ａ－１）の繰り返し単位が０．１重量％以上１００重量％以下である場合に本発明の効果が最も顕著に現れ、一般式（Ａ－１）の繰り返し単位が０．１重量％以下の場合には効果が認められない場合がある。一方、一般式（Ｂ－１）または（Ｃ－１）で表わされる繰り返し単位と一般式（Ｄ）で表わされる繰り返し単位の共重合体中における割合としては、一般式（Ｂ－１）または（Ｃ－１）の繰り返し単位が０．１重量％以上５０重量％以下である場合に本発明の効果が最も顕著に現れ、一般式（Ｂ－１）または（Ｃ－１）の繰り返し単位が０．１重量％以下の場合には効果が認められない場合があり、また５０重量％を越える場合には形成される共重合体の水に対する溶解性が不十分である場合があり、塗布等への支障が起こるため好ましくない場合がある。

【００７５】

一般式（Ｄ）で表わされる繰り返し単位を与えるための好ましいモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド等が挙げられるがこうしたモノマーを共重合成分として該水溶性ポリマー中に導入することで、該ポリマーの粘度を適度に調節し先に述べたように該ポリマーを含む塗布液の塗布性を良好なものとすることが出来る。

【００７６】

本発明は上記のようなホモポリマーあるいは２成分からなる共重合体を使用することで目的は充分に達成されるものであるが、適用しようとする個々の銘柄によってはさらに該水溶性ポリマーの性質を改善することが好ましい場合がある。例えば、画像形成時に画像部の疎水性を高め、印刷時のインキ受理性を向上するなどの目的ではさらに第３、第４等の共重合成分として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（炭素数１から２０までの飽和アルキルエステル）、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、スチレンおよびその誘導体等の種々の疎水性モノマーを共重合成分として該水溶性ポリマー中に導入しても良い。あるいは、種々の目的で、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸のようなカルボキシル基を有するモノマーあるいはこれらの塩や、ビニルスルホン酸ナトリウム、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム、（メタ）アリルスルホン酸ナトリウムのようなスルホン酸基を有するモノマー、さらに２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートのような水酸基を有するモノマーやメトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートのようなメトキシ基およびエチレンオキシ基を有するようなモノマー、あるいは、ビニルイミダゾール、４－ビニルピリジン、２－ビニルピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリル

アミド、アリルアミン、ジアリルアミン等のような塩基性窒素原子を有するモノマーや、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル誘導体、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等種々のモノマーを共重合成分として導入することも出来る。さらに、少量であれば２官能性モノマーとしてジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミドのようなモノマーを導入することも可能である。

【００７７】

しかしながら、上記のようなモノマーを共重合成分として該水溶性ポリマー中に導入する場合には、これら成分の共重合体組成中での割合は５０質量％以下であることが好ましく、これ以上の添加で得られる水溶性ポリマーの水に対する溶解性が低下したり、あるいはこうした場合に作成される印刷版において印刷時のインキ汚れの程度が悪化するなど好ましくない影響が現われることがある。

【００７８】

本発明で与えられるポリマーの分子量としては質量平均分子量として５０００以上１００万以下の範囲にあることが好ましく、これ以上の分子量のポリマーでは溶液粘度が高く塗布が困難となる場合があるため好ましくない。また上記範囲以下の低分子量のポリマーを使用して形成された印刷版では耐汚れ性が低下することがあり好ましくない。

【００７９】

本発明が開示するポリマーの製造方法としては通常のラジカル重合の手法をそのまま適用することが出来る。また重合溶媒としては水以外にも水と混和性の各種アルコール類等も重合度を適度に調節する等の目的で好ましく使用される。重合の際には、複素環を介してメルカプト基と重合性二重結合を有する例えば（Ｃ－１）で示したようなモノマーを重合することが好ましいが、このようなメルカプト基による連鎖移動反応を防止するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウムのような塩基を添加することで、メルカプト基を塩の形に変換した状態で重合を行なうことが好ましい。あるいは、メルカプト基の保護の目的で各種エステル化を施したモノマーを合成しておき、重合の後に脱保護を行なって目的とするポリマーを合成することも可能である、あるいは、こうした方法とは別に、予め前駆体ポリマーを合成しておき、これに結合する形で一般式（Ｃ）にしめすような官能基を有する低分子化合物を結合する方法をとっても良いが、こうした方法では前駆体ポリマーに結合しなかった低分子化合物を除去することが通常必要とされ、さらに定量的に計算量の官能基を前駆体ポリマーに結合することが困難である等の問題が発生する場合がある。

【００８０】

一般式（Ｃ）の水溶性ポリマーは、メルカプト基を有する含窒素複素環置換基を有することを特徴とするが、先に挙げた特許として例えば特開昭５３－２１６０２号公報にはメルカプト基を有するポリマーを同様な目的に使用している例が記載されている。この例ではメルカプト基は複素環を介さずにポリマーに結合していることから、空気中の酸素等による酸化あるいはジスルフィド結合の形成等の反応がポリマー水溶液中および塗膜中で生じることから、印刷版の特性が経時により変化したり、あるいはインキ乗り等の印刷特性も保存中に著しく変化する等の不都合が見られた。これに対し、本発明のようにメルカプト基が含窒素複素環に結合してることで、複素環中の窒素原子とメルカプト基の間でチオール－チオン間の互変異性が生じ、溶液あるいは固体皮膜状体においてはメルカプト基は実質的にチオン形で存在する場合が多く、こうした効果により該メルカプト基の結合したポリマーの経時安定性が飛躍的に向上することが特徴である。さらには、複素環にメルカプト基が結合していることから、メルカプト基の酸性度が増し、例えば水酸化ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等の塩基により容易にナトリウム塩等のメルカプチドに変換出来ることから、先に述べたように重合中に連鎖移動反応が起こる事なく安定に所望のポリマーを合成できるという特徴を有する。これに反し、複素環を経る事なくメルカプト基を導入したポリマーを合成する場合にはこうしたメルカプチドの形成は通常の重合条件で使用するｐＨ範囲では困難であり、合成上の種々の問題点を有する。

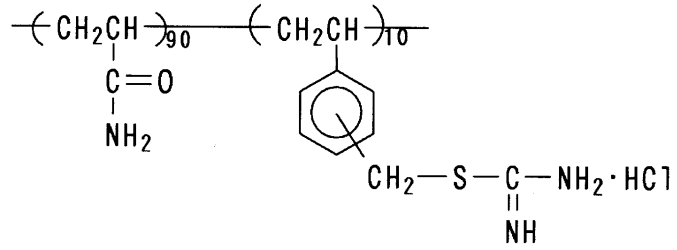
【００８１】

次に本発明に係わる官能基を有するポリマーを例示するが、これらに限定されるものではない。なお、式中の数字はすべて共重合体組成中の各繰り返し単位の質量％を示す。

【００８２】

【化４４】

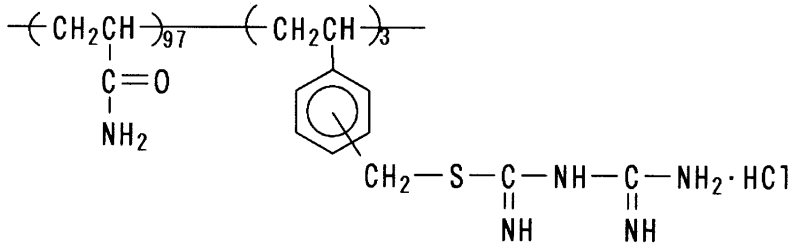
(P-1)



【００８３】

【化４５】

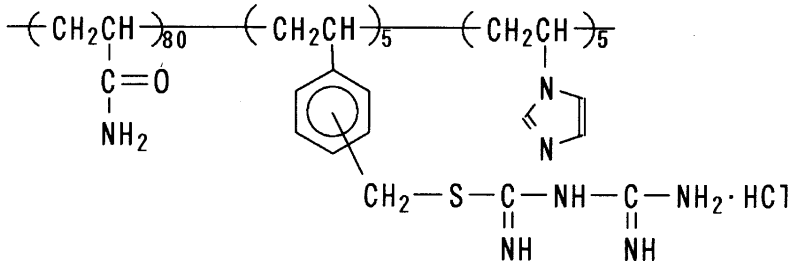
(P-2)



【００８４】

【化４６】

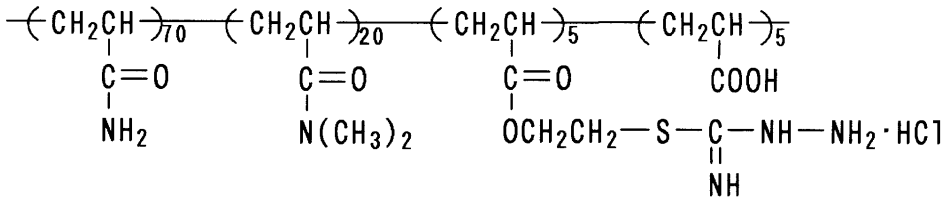
(P-3)



【００８５】

【化４７】

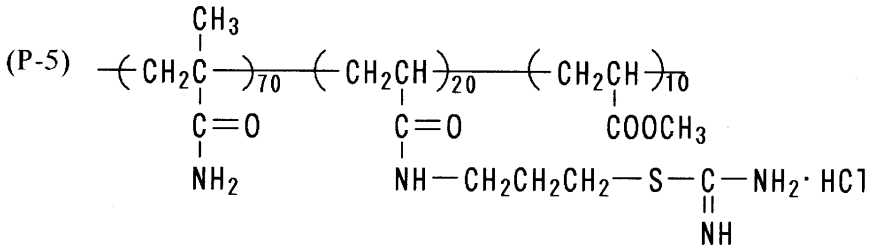
(P-4)



【００８６】

【化４８】

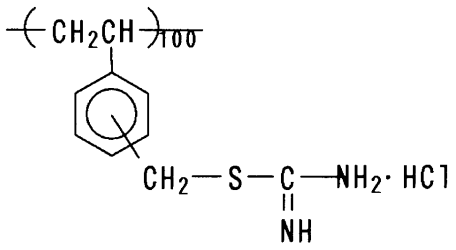
(P-5)



【００８７】

【化４９】

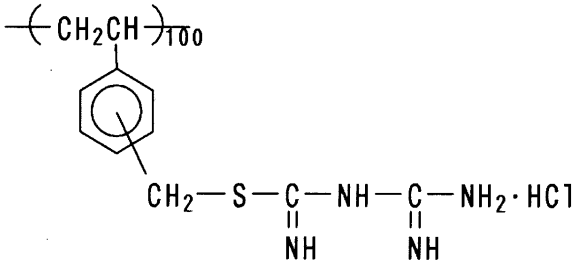
(P-6)



【００８８】

【化５０】

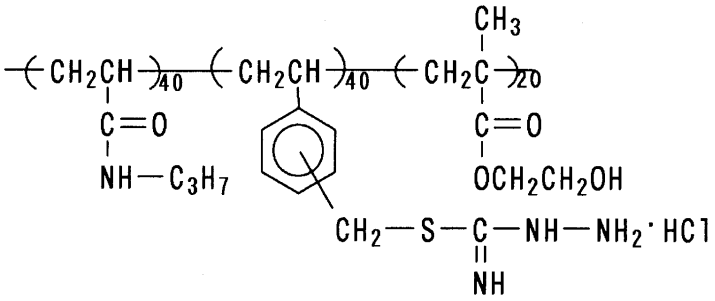
(P-7)



【００８９】

【化５１】

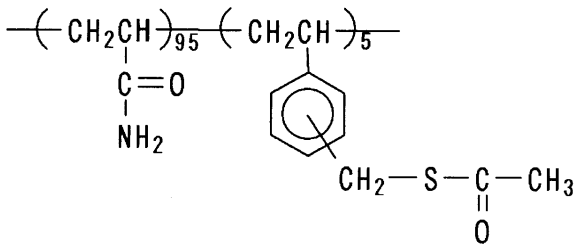
(P-8)



【００９０】

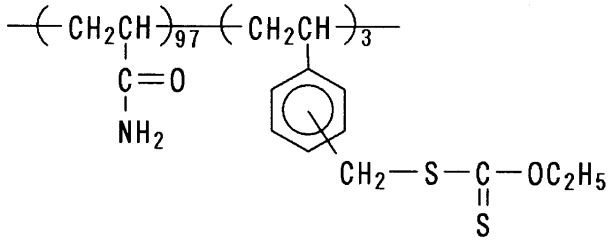
【化５２】

(P-9)



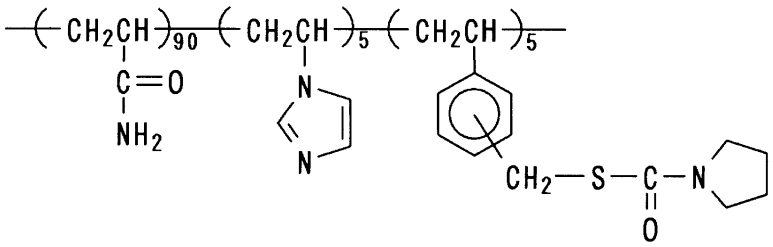
【００９１】
【化５３】

(P-10)



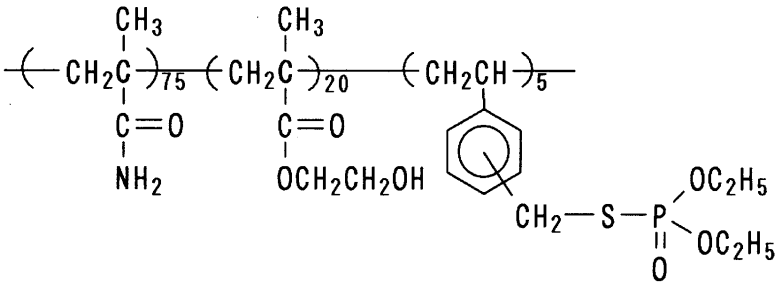
【００９２】
【化５４】

(P-11)



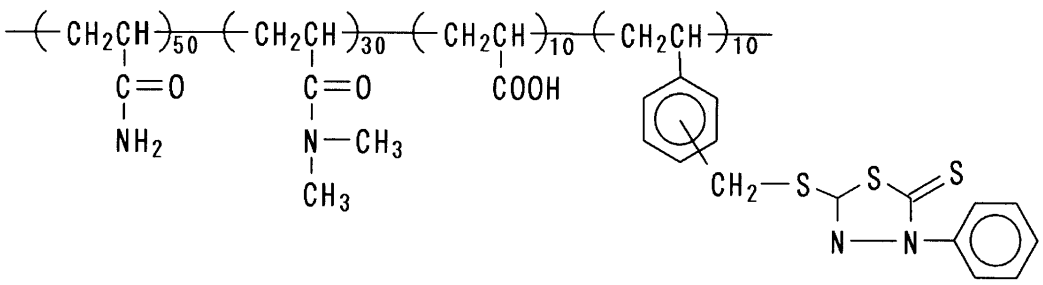
【００９３】
【化５５】

(P-12)



【００９４】
【化５６】

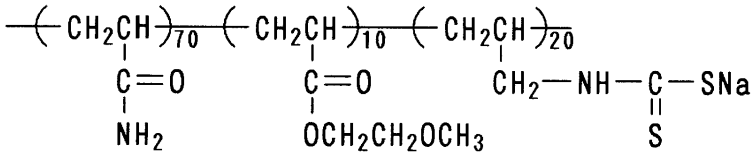
(P-13)



【００９５】

【化５７】

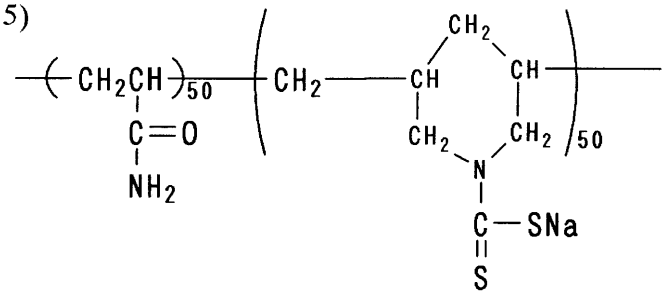
(P-14)



【００９６】

【化５８】

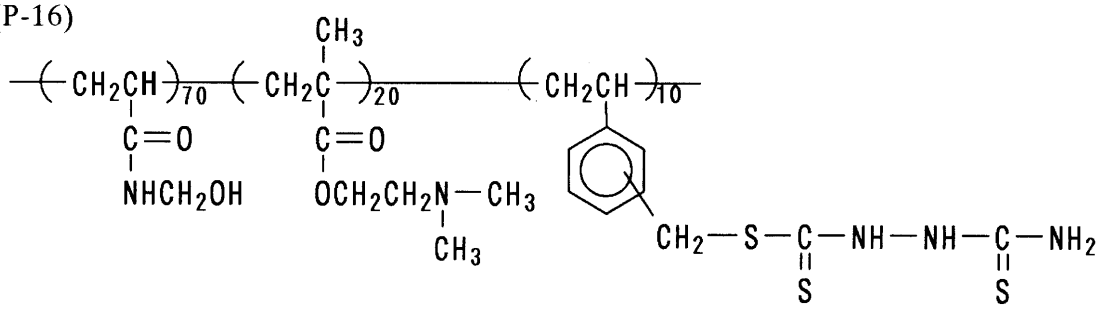
(P-15)



【００９７】

【化５９】

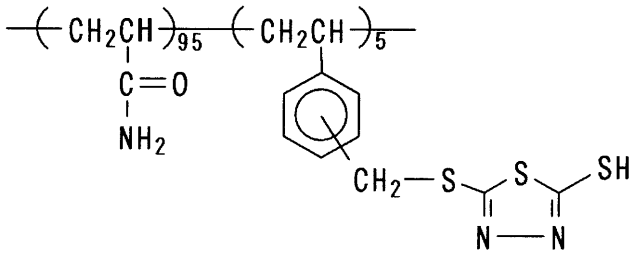
(P-16)



【００９８】

【化６０】

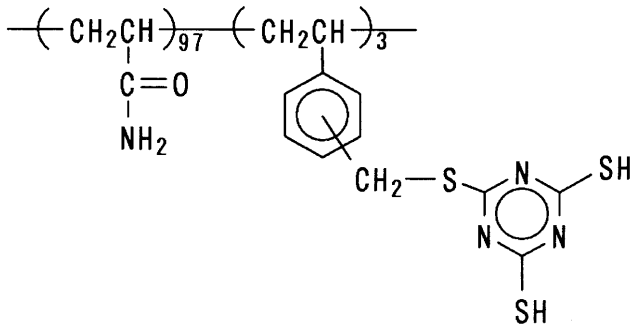
(P-17)



【００９９】

【化６１】

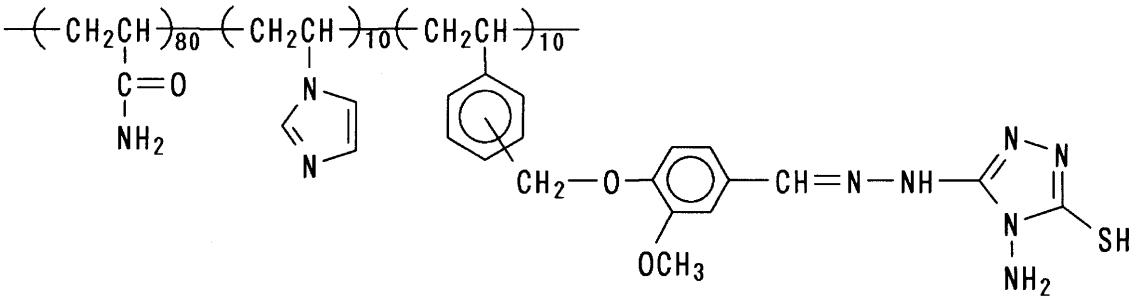
(P-18)



【０１００】

【化６２】

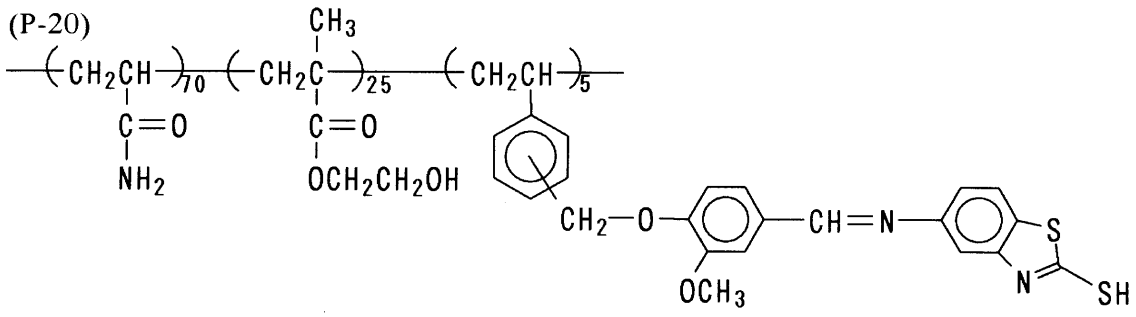
(P-19)



【０１０１】

【化６３】

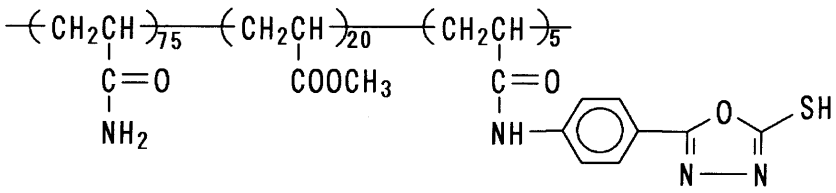
(P-20)



【０１０２】

【化６４】

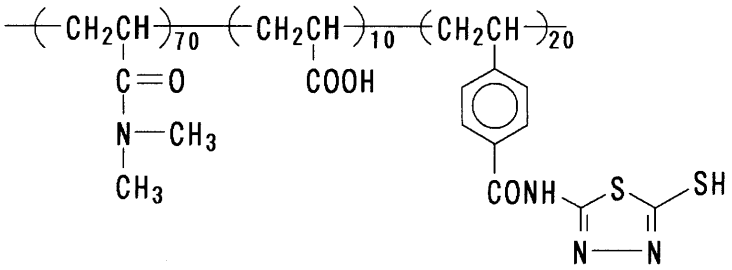
(P-21)



【０１０３】

【化６５】

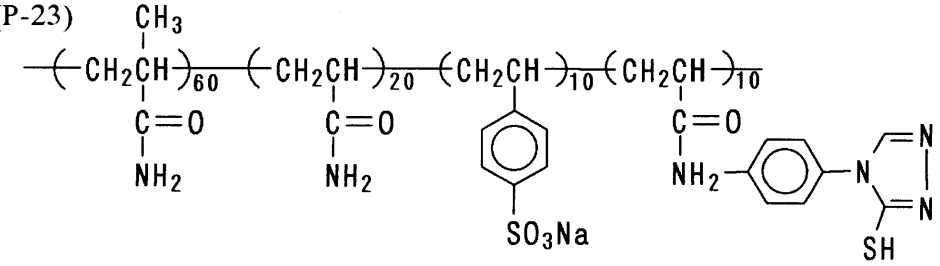
(P-22)



【０１０４】

【化６６】

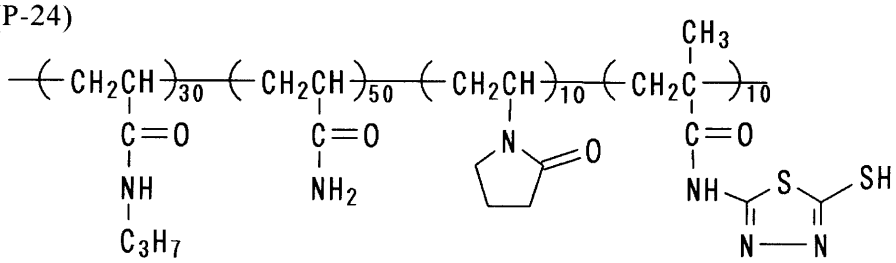
(P-23)



【０１０５】

【化６７】

(P-24)



【０１０６】

Ｐ－１～Ｐ－２４に示されるポリマーは、特開平８－２１１６１４の記載内容に準じて合成することができる。

【０１０７】

本発明に係わる平版印刷原版の親水性層は、上述した本発明のポリマー以外に皮膜形成能を有する親水性ポリマーを併用しても良く、少なくとも最表層が親水性層となるように塗設される。使用量は本発明のポリマーに対して２００質量％以下である。好ましくは、１００質量％以下であり更に好ましくは１０質量％以下である。２００質量％を越えると本発明のポリマーによる効果が少なくなる。また、親水性層を塗布する際は、熱により疎水性へ相変換する層と同時塗布でも良く、または一旦熱により疎水性へ相変換する層を塗布した後に行っても良い。

【０１０８】

本発明の親水性層に併用することができる親水性ポリマーとしては、以下の例が挙げられる。

【０１０９】

天然物では、澱粉類、海藻マンナン、寒天およびアルギン酸ナトリウム等の藻類から得られるもの、マンナン、ペクチン、トラガントガム、カラヤガム、キサンチンガム、グア

ービンガム、ローカストビンガム、アラビアガム等の植物性粘質物、デキストラン、グルカン、キサンタンガム、およびレバンなどのホモ多糖類、サクシノグルカン、プルラン、カードラン、およびザンタンガムなどのヘテロ多糖等の微生物粘質物、にかわ、ゼラチン、カゼインおよびコラーゲン等のタンパク質、キチンおよびその誘導体等が挙げられる。

【０１１０】

また、半天然物（半合成物）類としては、セルロース誘導体、カルボキシメチルグアーガム等の変性ガム、並びにデキストリン等の培焼澱粉類、酸化澱粉類、エステル化澱粉類等の加工澱粉等が挙げられる。

【０１１１】

合成品には、ポリビニルアルコール、部分アセタール化ポリビニルアルコール、アリル変性ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等の変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル部分けん化物、ポリメタクリル酸塩、及びポリアクリルアマイド等のポリアクリル酸誘導体及びポリメタクリル酸誘導体、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合物、カルボキシビニル重合物、スチレン／マレイン酸共重合物、スチレン／クロトン酸共重合物等が挙げられる。

【０１１２】

これらの中でも、特にゼラチン、変性あるいは未変性のポリビニルアルコール、及びセルロース誘導体が有利に使用できる。

【０１１３】

本発明の平版印刷原版に係わる親水性層に用いるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば全て使用できるが、豚皮、牛皮、及び牛骨から得られるコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。また、ゼラチンの種類も特に制限はないが、石灰処理ゼラチン及び酸処理ゼラチンの他、特公昭３８－４８５４号、特公昭３９－５５１４号、特公昭４０－１２２３７号、及び特公昭４２－２６３４５号公報、米国特許第２,５２５,７５３号、同第２,５９４,２９３号、同第２,６１４,９２８号、同第２,７６３,６３９号、同第３,１１８,７６６号、同第３,１３２,９４５号、同第３,１８６,８４６号、同第３,３１２,５５３号明細書、英国特許第１,０３３,１８９号明細書等に記載のゼラチン誘導体等が挙げられ、これらは１種または２種以上を組合わせて用いることができる。

【０１１４】

ゼラチンを親水性層に用いる場合には、ゼラチン硬膜剤で硬化することができる。ゼラチン硬膜剤としては、例えば、クロム明ばんのような無機化合物、ホルマリン、グリオキサール、マレアルデヒド、グルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、尿素やエチレン尿素等のＮ－メチラール化合物、ムコクロル酸、２，３－ジヒドロキシ－１，４－ジオキサンのようなアルデヒド類縁化合物、２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－Ｓ－トリアジン塩や、２，４－ジヒドロキシ－６－クロロ－Ｓ－トリアジン塩のような活性ハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、ジビニルケトンやＮ，Ｎ，Ｎ－トリアクリロイルヘキサヒドロトリアジン、活性な三員環であるエチレンイミノ基やエポキシ基を分子中に二個以上有する化合物類、高分子硬膜剤としてのジアルデヒド澱粉等の種々の化合物の１種もしくは２種以上を用いることができる。

【０１１５】

本発明に係わる平版印刷原版の親水性層には、印刷地汚れ性を防止する目的で酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機物を含有させることができる。含有させる割合は、印刷に用いる印刷インキや湿し水等や印刷速度や印刷圧など各種条件により適宜所望の範囲で決められる。

【０１１６】

また、本発明に係わる平版印刷原版の親水性層を塗設するために、助剤としてアニオン系、カチオン系もしくはノニオン系界面活性剤のいくつかを用いても良いし、マット剤、

増粘剤、帯電防止剤等を用いることもできる。

【０１１７】

本発明に係わる平版印刷原版の支持体としては、樹脂被覆紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートなどの合成もしくは半合成高分子フィルム、アルミニウムや鉄等の金属板で、平版印刷に耐えるものであれば良い。また、これらの支持体の表面は、上層として塗設される層との接着を良くするために表面処理を行うことや、レーザ光吸収性を向上させるため染色処理をすることも可能である。本発明において、好ましい支持体は樹脂被覆紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートなどである。

【０１１８】

本発明に係わる平版印刷原版の熱で疎水性へ相変換する層としては、熱融着性微粒子、または熱溶融性微粒子を含有する構成が好ましく用いられる。

【０１１９】

本発明に係わる熱融着性微粒子とは、熱可塑性微粒子が挙げられる。具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン－ブタジエン共重合体等のジエン（共）重合体類、スチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート－メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート－（Ｎ－メチロールアクリルアミド）共重合体、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル－プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル－エチレン共重合体等のビニルエステル（共）重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、合成ゴム、（メタ）アクリル酸エステル、ポリスチレン等が好ましく用いられる。さらに好ましくはスチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体が挙げられる。
これらの樹脂は必要に応じて２種以上混合して使用することができるし、また複数の層としても良い。また、熱が与えられたときに自己架橋する樹脂が特に好ましい。

【０１２０】

本発明に係わる熱溶融性微粒子とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。具体例としては、例えば、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。

【０１２１】

本発明に係わる平版印刷原版の熱で疎水性へ相変換する層に含有する熱融着性微粒子、または熱溶融性微粒子は０．１～１００ｇ／ｍ^{2}の範囲で有れば良く、好ましくは５～８０ｇ／ｍ^{2}である。更に好ましくは、１０～５０ｇ／ｍ^{2}である。

【０１２２】

本発明に係わる平版印刷原版の熱で疎水性へ相変換する層は、前述した熱融着性微粒子または／および熱溶融性微粒子単独で層を構成しても良いが、支持体への塗布に対しては親水性ポリマーを含有する事が好ましく、熱融着性微粒子または／および熱溶融性微粒子の添加量に対して２００％以下の範囲であれば良い。好ましくは１００％以下であり、さらに好ましくは５０％以下である。親水性ポリマーは下記に代表例を挙げるが、これらに限定されない。

【０１２３】

天然物では、澱粉類、海藻マンナン、寒天およびアルギン酸ナトリウム等の藻類から得られるもの、マンナン、ペクチン、トラガントガム、カラヤガム、キサンチンガム、グアービンガム、ローカストビンガム、アラビアガム等の植物性粘質物、デキストラン、グルカン、キサンタンガム、およびレバンなどのホモ多糖類、サクシノグルカン、プルラン、カードラン、およびザンタンガムなどのヘテロ多糖等の微生物粘質物、にかわ、ゼラチン、カゼインおよびコラーゲン等のタンパク質、キチンおよびその誘導体等が挙げられる。

【０１２４】

また、半天然物（半合成物）類としては、セルロース誘導体、カルボキシメチルグアーガム等の変性ガム、並びにデキストリン等の培焼澱粉類、酸化澱粉類、エステル化澱粉類等の加工澱粉等が挙げられる。

【０１２５】

合成品には、ポリビニルアルコール、部分アセタール化ポリビニルアルコール、アリル変性ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等の変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル部分けん化物、ポリメタクリル酸塩、及びポリアクリルアマイド等のポリアクリル酸誘導体及びポリメタクリル酸誘導体、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合物、カルボキシビニル重合物、スチレン／マレイン酸共重合物、スチレン／クロトン酸共重合物等が挙げられる。

【０１２６】

これらの中でも、特にゼラチン、変性及び無変性のポリビニルアルコール、及びセルロース誘導体が有利に使用できる。

【０１２７】

本発明の平版印刷版の製版方法である熱による直接描画方法としては、例えば、サーマルプリントヘッド、レーザーとして炭酸ガスレーザ、窒素レーザ、Ａｒレーザ、Ｈｅ／Ｎｅレーザ、Ｈｅ／Ｃｄレーザ、Ｋｒレーザ等の気体レーザ、液体（色素）レーザ、ルビーレーザ、Ｎｄ／ＹＡＧレーザ等の固体レーザ、ＧａＡｓ／ＧａＡｌＡｓ、ＩｎＧａＡｓレーザ等の半導体レーザ、ＫｒＦレーザ、ＸｅＣｌレーザ、ＸｅＦレーザ、$Ａｒ_2$等のエキシマレーザ等を挙げることができるが上記に限定されない。

【０１２８】

本発明の平版印刷版の製版方法において、熱による描画効率（即ち本発明の方法における平版印刷原版の感度と言える）を向上させるためには、何れかに層に光吸収剤を含有させることができる。

【０１２９】

光吸収剤としては一般的に染料または顔料であれば良く、例えばカーボンブラック、シアニン、無金属または金属フタロシアニン、金属ジチオレン、アントラキノン等を挙げることができる。

【実施例】

【０１３０】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、無論この記述により本発明が制限されるものではない。

【０１３１】

実施例１

１３５ｇ／$ｍ^2$の両面ポリエチレン被覆紙（ＲＣ紙）をコロナ放電加工した後、次に示す処方からなる層（熱で疎水性へ相変換する層）、その上に親水性層を塗設した。

【０１３２】

（熱で疎水性へ相変換する層の塗液処方）

ゼラチン	３５ｇ
２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－Ｓ－トリアジンナトリウム	５ｇ
カーボンブラック	３０ｇ
スチレン／ブタジエン共重合体（４０％分散液）	４００ｇ
活性剤（塗布助剤）	１０ｇ
水を加えて全量を	５００ｇとした。

上記により得た塗液を５０ｇ／$ｍ^2$（湿分塗布量）で塗布を行った。その後、更に下記親水性層を塗布した。

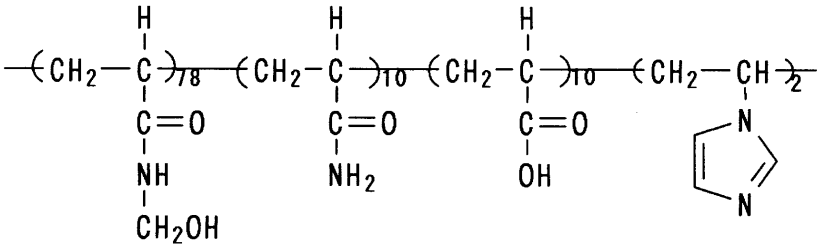
【０１３３】

（親水性層の塗液処方）

本発明のポリマー（Ｐ１～Ｐ８：固形分として）　５ｇ
２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－Ｓ－トリアジンナトリウム　２ｇ
活性剤（塗布助剤）　１０ｇ
水を加えて全量を　２０００ｇとした。
上記により得た塗液を１５ｇ／m^2（湿分塗布量）で塗布を行ない、平版印刷版を作製した。

【０１３４】
比較例としては、本発明のポリマーの代わりにゼラチンと下記に示すポリマーを使用し、それ以外は同条件で平版印刷版を作製した。

【０１３５】
【化６８】



【０１３６】
次いで、半導体レーザ照射装置（８３０ｎｍ）で画像部に相当する部分のレーザ照射を上記原版（熱で疎水性へ相変換する層を有する側）に行い、疎水性表面を露出させて、印刷版を得た。この印刷版を用いて、オフセット印刷機（リョービイマジクス（株）製３２００ＣＤ）にて印刷を行った。

【０１３７】
印刷物の汚れ状態と耐刷性を以下の基準で評価した。
＜印刷物の汚れ状態の評価＞
１：全く汚れない。
２：部分的に薄く汚れる。
３：全面が薄く汚れる。
４：全面が汚れる。
＜印刷物の耐刷状態の評価＞
１：全く印刷画像が変わらない。
２：ほとんど印刷画像は変わらないが、やや細線画像が細る。
３：やや画像部のインキ濃度が低下する。
４：画像部のインキ濃度低下、細線部が細る。

【０１３８】
印刷物の汚れ状態、及び耐刷性を評価するために使用した給湿液及びインキを以下に示す。
＜汚れ状態の評価＞
１：給湿液
日研化学（株）アストロマークIII　１％（上水道を使用し１％にする。）
２：インキ
大日本インキ化学工業（株）製ニューチャンピオン　紫６８Ｎ
＜耐刷性の評価＞
１：給湿液
三菱製紙（株）ＳＬＭ－ＯＤ３０　３％（上水道を使用し３％にする。）
２：インキ
大日本インキ化学工業（株）製ニューチャンピオン　墨８５Ｈ

汚れ状態の評価は、２０００枚目の地汚れ状態で評価。耐刷性は１００００枚印刷した後の印刷物の細線画像部（５０ミクロン細線）の細りと画像部の濃度低下の状態で評価した。これらの結果を表１に示す。
た。保水性は５０００枚目の地汚れの状態で評価した。これらの評価結果を表１に示す。
【０１３９】
【表１】

NO	例示化合物	分子量	耐汚れ性	耐刷性
1	Ｐ１	１０万	1	1
2	Ｐ２	１２万	1	1
3	Ｐ３	９万	2	1
4	Ｐ４	５万	2	1
5	Ｐ５	８万	1	1
6	Ｐ６	１０万	1	1
7	Ｐ７	４万	2	1
8	Ｐ８	３万	2	1
9	Ｒ１比較	１０万	4	1
10	ゼラチン	－	4	1

【０１４０】
上記の結果から明らかなように、本発明の平版印刷版は耐汚れ性について改善している印刷物を得ることが出来た。
【０１４１】
実施例２
厚さ１７５μｍのＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルムの片面に実施例１と同様の塗液を塗布し、平版印刷版を作製した。比較例も同様の条件にて作成した。
【０１４２】
次いで、感熱プリンターで上記原版（熱で疎水性へ相変換する層を有する側）の画像部に相当する部分に熱を与え、疎水性表面を露出させて、印刷版を得た。この印刷版を用いて、オフセット印刷機（リョービイマジクス（株）製３２００ＣＤ）にて印刷を行った。印刷評価項目及び条件については実施例１と同様である。これらの評価結果を表２に示す。
【０１４３】

【表２】

NO	例示化合物	耐汚れ性	耐刷性
1	Ｐ１	1	1
2	Ｐ２	1	1
3	Ｐ３	2	1
4	Ｐ４	2	1
5	Ｐ５	1	1
6	Ｐ６	1	1
7	Ｐ７	2	1
8	Ｐ８	2	1
9	Ｒ１比較	4	1
10	ゼラチン	4	1

【０１４４】

上記の結果から明らかなように、本発明の平版印刷版は耐汚れ性について改善している印刷物を得ることが出来るのみでなく、従来のジアゾ化合物やフォトポリマー、銀塩を用いた平版印刷版とは異なり、明室下でも作業が行え、かつ現像液を使用することがないので環境にも非常に良好である。また、低出力のレーザーや感熱プリンターを用いての直接描画方法に対応することができ、高解像性も優れた低コストで実現可能な印刷版を得ることが出来る。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

Ｂ４１Ｎ　　１／００
Ｇ０３Ｆ　　７／００
Ｂ４１Ｃ　　１／００