

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5244518号
(P5244518)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.	F 1
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503
G03F 7/09 (2006.01)	G03F 7/09 501
G03F 7/032 (2006.01)	G03F 7/032
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40

請求項の数 39 (全 143 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-243376 (P2008-243376)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成20年9月22日 (2008. 9. 22)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2009-151275 (P2009-151275A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成21年7月9日 (2009. 7. 9)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成23年1月24日 (2011. 1. 24)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2007-256775 (P2007-256775)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成19年9月28日 (2007. 9. 28)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100164758
(31) 優先権主張番号	特願2007-306335 (P2007-306335)		弁理士 長谷川 博道
(32) 優先日	平成19年11月27日 (2007. 11. 27)	(72) 発明者	大橋 秀和
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社社内
		審査官	中村 博之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及び平版印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空中水滴接触角が70°以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基Xを有する化合物 (a1) を有し、この官能基Xは、これと置換することができる官能基Yを有する化合物 (b1) と接触することにより、当該官能基Yと置き換わり、当該官能基Yを前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を30°以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基Xを有する化合物 (a1) が、正電荷を有する化合物と官能基Xに相当する総炭素原子数8以上のカウンターアニオンからなる化合物であり、前記官能基Yを有する化合物 (b1) が、官能基Yに相当するアニオンとカウンターカチオンからなる化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

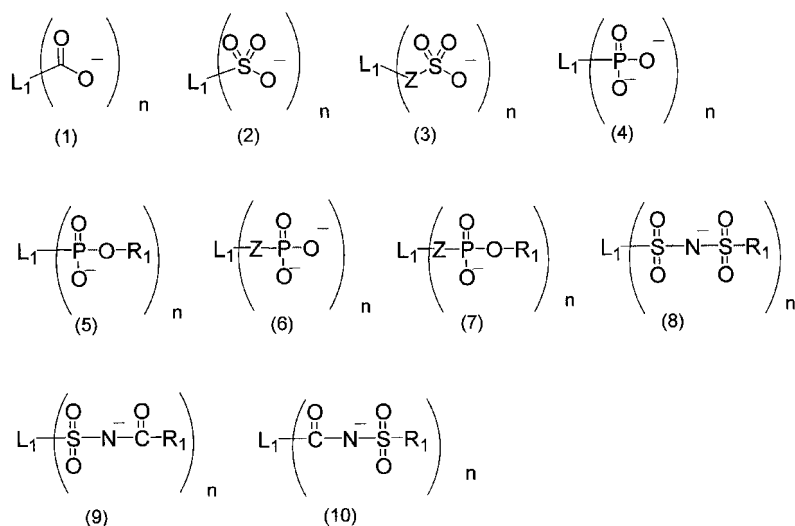
【請求項 2】

前記化合物 (a1) 中の正電荷を有する化合物が、アンモニウム基又はホスホニウム基を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記化合物 (a1) 中の総炭素原子数8以上のカウンターアニオンが、以下の一般式 (1) ~ (10) のいずれかで表される少なくとも1種のアニオンであることを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版原版。

【化 1】



10

式中、 L_1 は n 価のカウンターアニオンを構成する有機残基を表し、 R_1 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 n は自然数を表し、 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{S}-$ を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。

20

【請求項 4】

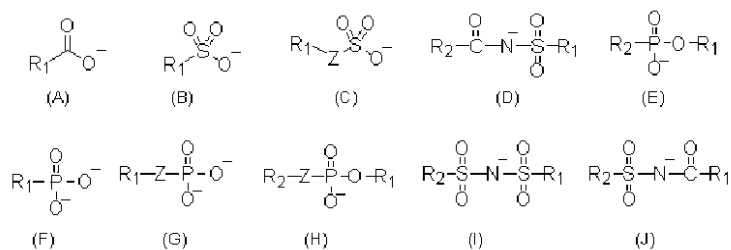
前記化合物 (a 1) 中の総炭素原子数 8 以上のカウンターアニオンが、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数 8 ~ 20 の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機アニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記化合物 (b 1) 中のアニオンが、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、次亜ハロゲン酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び以下の一般式 (A) ~ (J) のいずれかで表されるいずれかのアニオンであること特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

30

【化 2】



40

式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表し、 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表す。

【請求項 6】

前記化合物 (b 1) 中のアニオンが、総炭素原子数 6 以下のアニオンであることを特徴

50

とする、請求項 1 又は 5 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

空中水滴接触角が 70 ° 以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基 X を有する化合物 (a 2) を有し、この官能基 X は、これと置換することができる官能基 Y を有する化合物 (b 2) と接触することにより、当該官能基 Y と置き換わり、当該官能基 Y を前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を 30 ° 以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基 X を有する化合物 (a 2) が、負電荷を有する化合物と官能基 X に相当する総炭素原子数 8 以上のカウンターカチオンからなる化合物であり、前記官能基 Y を有する化合物 (b 2) が、官能基 Y に相当するカチオンとカウンターアニオンからなる化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

10

【請求項 8】

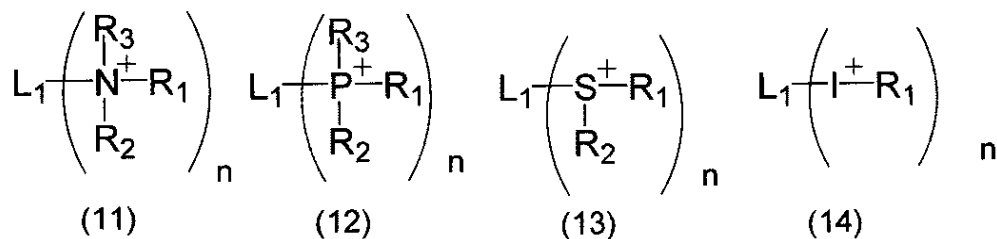
前記化合物 (a 2) 中の負電荷を有する化合物が、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基、リン酸アニオン基又はホスホン酸アニオン基を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

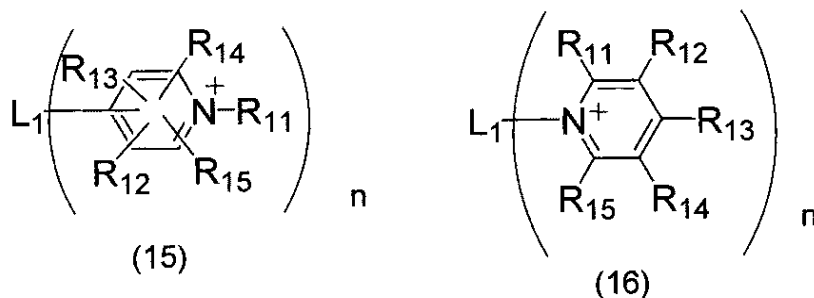
前記化合物 (a 2) 中の総炭素原子数 8 以上のカウンターカチオンが、以下の一般式 (11) ~ (16) のいずれかで表される少なくとも 1 種のカチオンであることを特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版原版。

【化 3】

20



30



40

式中、 L_1 は n 価のカウンターカチオンを構成する有機残基を表し、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $R_{11} \sim R_{15}$ は 1 価の有機残基を表し、 n は自然数を表す。

【請求項 10】

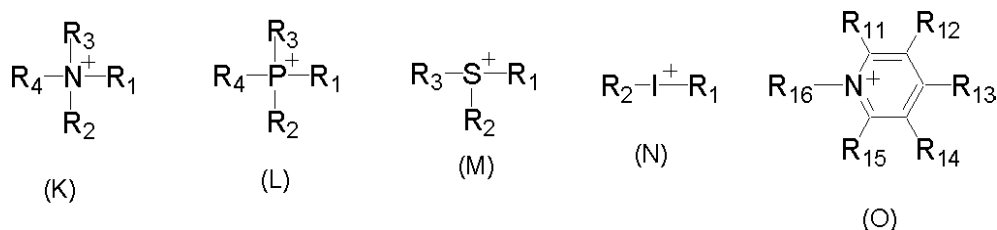
前記化合物 (a 2) 中の総炭素原子数 8 以上のカウンターカチオンが、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数 8 ~ 20 の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機カチオンであることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 11】

50

前記化合物 (b 2) 中のカチオンが、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、3 A 族金属カチオン、4 A 族金属カチオン、5 A 族金属カチオン、6 A 族金属カチオン、7 A 族金属カチオン、8 族金属カチオン、1 B 族金属カチオン、2 B 族金属カチオン、3 B 族金属カチオン、4 B 族金属カチオンおよび以下の一般式 (K) ~ (O) で表されるいずれかのカチオンであることを特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版原版。

【化 4】



10

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は 1 価の有機残基を表す。

【請求項 1 2】

前記化合物 (b 2) 中のカチオンが、総炭素原子数 7 以下のカチオンであることを特徴とする請求項 7 又は 1 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 3】

20

空中水滴接触角が 70° 以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基 X を有する化合物 (a 3) を有し、この官能基 X は、これと置換することができる官能基 Y を有する化合物 (b 3) と接触することにより、当該官能基 Y と置き換わり、当該官能基 Y を前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を 30° 以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基 X を有する化合物 (a 3) が、求電子性官能基を有する化合物であり、前記官能基 Y を有する化合物 (b 3) が、求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 1 4】

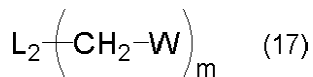
前記求電子性官能基を有する化合物が、高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の平版印刷版原版。

30

【請求項 1 5】

前記求電子性官能基を有する化合物が、以下の一般式 (1 7) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載の平版印刷版原版。

【化 5】



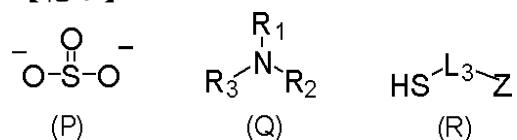
式中、W は塩素原子、臭素原子、沃素原子、または $-\text{OSO}_2\text{R}_1$ を表し、 R_1 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはアルキニル基を表し、 L_2 は m 価の有機残基を表し、m は自然数を表す。

40

【請求項 1 6】

前記求核性官能基を有する化合物が、以下の一般式 (P) ~ (R) で表されるいずれかの求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の平版印刷版原版。

【化 6】



50

式中、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、Zは親水基を表す。

【請求項17】

前記親水基が、カルボン酸基とその塩基、スルホン酸基とその塩基、硫酸モノエステル基とその塩基、硫酸モノアミド基とその塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基、ポリアルキレンオキサイド基およびアンモニウム基から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項16に記載の平版印刷版原版。

【請求項18】

前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項19】

前記感光層が、350～1200nmに吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする請求項1～6及び18のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項20】

前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする請求項1～6、18及び19のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項21】

前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項22】

前記感光層が、350～1200nmに吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする請求項7～12及び21のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項23】

前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする請求項7～12、21及び22のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項24】

前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする請求項13～17のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項25】

30

前記感光層が、350～1200nmに吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする請求項13～17及び24のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項26】

前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする請求項13～17、24及び25のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項27】

請求項1～6及び18～20のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

40

【請求項28】

請求項19又は20に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項29】

請求項19又は20に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有するpHが2～10の水溶液で処理

50

して空中水滴接触角が 30° 以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項30】

請求項1～6及び18～20のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有する湿し水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31】

請求項7～12及び21～23のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を 30° 以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

10

【請求項32】

請求項22又は23に記載の平版印刷版原版を、 $350\sim1200\text{nm}$ に発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が 30° 以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項33】

請求項22又は23に記載の平版印刷版原版を、 $350\sim1200\text{nm}$ に発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有するpHが2～10の水溶液で処理して空中水滴接触角が 30° 以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

20

【請求項34】

請求項7～12及び21～23のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有する湿し水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35】

請求項13～17及び24～26のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を 30° 以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

30

【請求項36】

請求項25又は26に記載の平版印刷版原版を、 $350\sim1200\text{nm}$ に発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が 30° 以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【請求項37】

請求項25又は26に記載の平版印刷版原版を、 $350\sim1200\text{nm}$ に発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有するpHが2～10の水溶液で処理して空中水滴接触角が 30° 以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

40

【請求項38】

請求項13～17及び24～26のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有する湿し水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39】

前記画像露光から現像までの間に、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特

50

徴とする請求項 27～29、31～33及び35～37 のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンピューター等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版、特にアルカリ現像を必要としない簡易処理型の平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

波長300nm～1200nmの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー、半導体レーザー、ガスレーザーは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザーはコンピューター等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザー光に感応する記録材料については種々研究されており、代表的なものとして、第一に、感光波長760nm以上の赤外線レーザーで記録可能な材料として特許文献1に記載のポジ型記録材料、特許文献2に記載されている酸触媒架橋型のネガ型記録材料等がある。第二に、300nm～700nmの紫外光または可視光レーザー対応型の記録材料として特許文献3及び特許文献4に記載されているラジカル重合型のネガ型記録材料等が多数ある。

【0003】

また、従来の平版印刷版原版(以下、PS版ともいう)では、露光の後、非画像部を溶解除去する工程(現像処理)が不可欠であり、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程も必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のPS版の大きな検討課題となっている。前記のデジタル処理によって製版工程の前半(画像形成処理)が簡素化されても、後半(現像処理)が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不充分である。特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。環境への配慮からも、より中性域に近い現像液での処理や少ない廃液が課題として挙げられている。更に湿式の後処理は、簡素化するか、乾式処理に変更することが望ましい。

【0004】

このような観点から、処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶性画像形成層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。しかしながら、従来のPS版では、このような要求を満足することは、実質的に不可能であった。

そこで、このような要求を満足するために、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた画像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が提案されている(例えば、特許文献5参照)。その製版に際しては、赤外線レーザーで露光して、光熱変換により生じた熱で熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体(融着)させて画像形成した後、印刷機のシリンダー上に版を取り付け、湿し水及びインキの少なくともいずれかを供給することにより機上現像できる。この平版印刷版原版は感光域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

【0005】

しかし、熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体(融着)させて形成する画像は、強度が不充分で、印刷版としての耐刷性に問題がある。

また、熱可塑性微粒子に代えて、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献6～11参照）。このような提案にかかる原版では、重合性化合物の反応により形成されるポリマー画像が微粒子の融着により形成される画像よりも強度に優れているという利点がある。

また、重合性化合物は反応性が高いため、マイクロカプセルを用いて隔離しておく方法が多く提案されている。そして、マイクロカプセルのシェルには、熱分解性のポリマーを使用することが提案されている。

【0006】

しかしながら、上記特許文献5～11に記載の従来の平版印刷版原版では、レーザー露光により形成される画像の耐刷性が十分ではなく、更なる改良が求められている。即ち、これら簡易処理型の平版印刷版原版においては、pH10以下の水溶液や印刷機上の湿し水（通常はほぼ中性）による現像を可能にするため、親水性の高い表面を有する支持体を使用しており、その結果、印刷中の湿し水により画像部が支持体から剥離しやすく十分な耐刷が得られなかった。逆に、支持体表面を疎水性にすると、印刷中に非画像部にもインクが付着するようになり、印刷汚れが発生してしまう。このように、耐刷性と耐汚れ性の両立は極めて難しく、耐汚れ性が良好であり、且つ十分な耐刷性を有する簡易処理型の平版印刷版原版はこれまでに知られていない。

【0007】

一方、特許文献12には、イオン性化合物とイオンの結合した親水性有機化合物を表面に固定した平版印刷版用支持体が記載されている。この平版印刷版支持体は、その表面にグラフト重合方法によりスチレンスルホン酸ナトリウムを重合して固定し、そのナトリウム塩を赤外線吸収色素等のイオン性化合物により変換した構造を有している。しかし、水溶液により処理することで支持体表面の接触角が変化することについては何ら記載されていない。

また、特許文献13には、赤外線吸収染料を含有し、赤外線レーザー露光によりアルカリ可溶性が変化する平版印刷版原版の現像に用いる、還元性化合物を含有するアルカリ現像液組成物が記載されている。還元性化合物として、含硫黄化合物やアミン化合物が記載されている。しかし現像液で処理することにより支持体表面の接触角が変化することについては何ら記載されていない。

【特許文献1】 米国特許4708925号明細書

【特許文献2】 特開平8-276558号公報

【特許文献3】 米国特許2850445号明細書

【特許文献4】 特公昭44-20189号公報

【特許文献5】 特許第2938397号公報

【特許文献6】 特開2000-211262号公報

【特許文献7】 特開2001-277740号公報

【特許文献8】 特開2002-29162号公報

【特許文献9】 特開2002-46361号公報

【特許文献10】 特開2002-137562号公報

【特許文献11】 特開2002-326470号公報

【特許文献12】 特開2002-166673号公報

【特許文献13】 特開2002-244308号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、紫外光、可視光あるいは赤外光を放射する固体レーザー又は半導体レーザー光を用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版可能な平版印刷版原版、特に、pH10以下の水溶液や印刷機上において現像可能な高耐刷かつ耐汚れ性良好な簡易処理型平版印刷版原版及びこれを用いる平版印刷版の作製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は鋭意検討した結果、空中水滴接触角が70°以上の値を示す表面を有する平版印刷版用支持体を、pHが2～10の水溶液で処理することで空中水滴接触角の値が30°以下に低下するような平版印刷版用支持体を使用することによって、上記課題を解決できることを見出した。

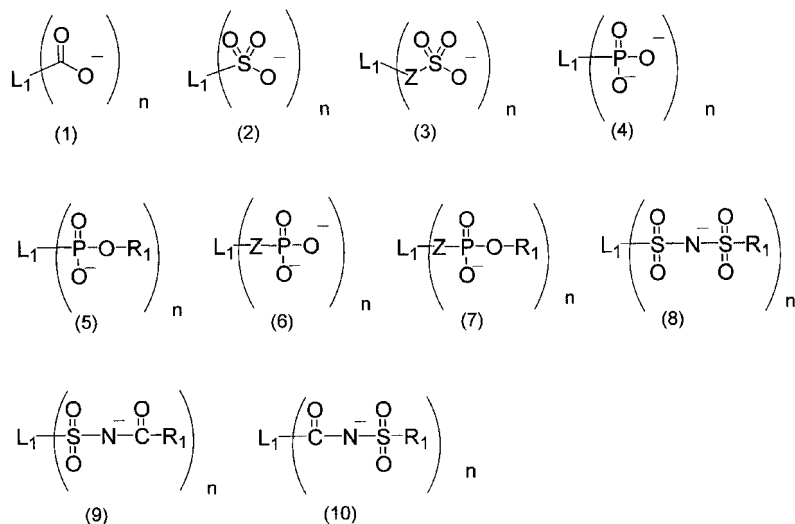
即ち、本発明は以下の通りである。

<1> 空中水滴接触角が70°以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基Xを有する化合物(a1)を有し、この官能基Xは、これと置換することができる官能基Yを有する化合物(b1)と接触することにより、当該官能基Yと置き換わり、当該官能基Yを前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を30°以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基Xを有する化合物(a1)が、正電荷を有する化合物と官能基Xに相当する総炭素原子数8以上のカウンターアニオンからなる化合物であり、前記官能基Yを有する化合物(b1)が、官能基Yに相当するアニオンとカウンターカチオンからなる化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

<2> 前記化合物(a1)中の正電荷を有する化合物が、アンモニウム基又はホスホニウム基を有する高分子化合物であることを特徴とする上記<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 前記化合物(a1)中の総炭素原子数8以上のカウンターアニオンが、以下の一般式(1)～(10)のいずれかで表される少なくとも1種のアニオンであることを特徴とする上記<2>に記載の平版印刷版原版。

【化101】



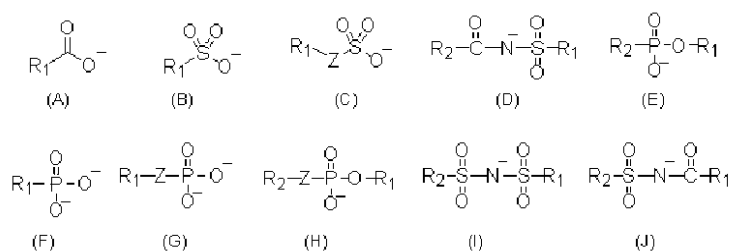
式中、L₁はn価のカウンターアニオンを構成する有機残基を表し、R₁は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、nは自然数を表し、Zは-O-、-NR₂-、-S-を表し、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。

<4> 前記化合物(a1)中の総炭素原子数8以上のカウンターアニオンが、炭素数8～20の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数8～20の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数8～20の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機アニオンであることを特徴とする上記<1>～<3>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

<5> 前記化合物(b1)中のアニオンが、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、過ハロゲン

酸イオン、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、次亜ハロゲン酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び以下の一般式（A）～（J）のいずれかで表されるいずれかのアニオンであること特徴とする上記＜1＞に記載の平版印刷版原版。

【化102】



10

式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数7以下のアルキル基、炭素数7以下のアリール基、炭素数7以下のアルケニル基、炭素数7以下のアルキニル基を表し、 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数7以下のアルキル基、炭素数7以下のアリール基、炭素数7以下のアルケニル基、炭素数7以下のアルキニル基を表す。

＜6＞ 前記化合物（b1）中のアニオンが、総炭素原子数6以下のアニオンであることを特徴とする、上記＜1＞又は＜5＞に記載の平版印刷版原版。

＜7＞ 空中水滴接触角が 70° 以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基 X を有する化合物（a2）を有し、この官能基 X は、これと置換することができる官能基 Y を有する化合物（b2）と接触することにより、当該官能基 Y と置き換わり、当該官能基 Y を前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を 30° 以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基 X を有する化合物（a2）が、負電荷を有する化合物と官能基 X に相当する総炭素原子数8以上のカウンターカチオンからなる化合物であり、前記官能基 Y を有する化合物（b2）が、官能基 Y に相当するカチオンとカウンターアニオンからなる化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

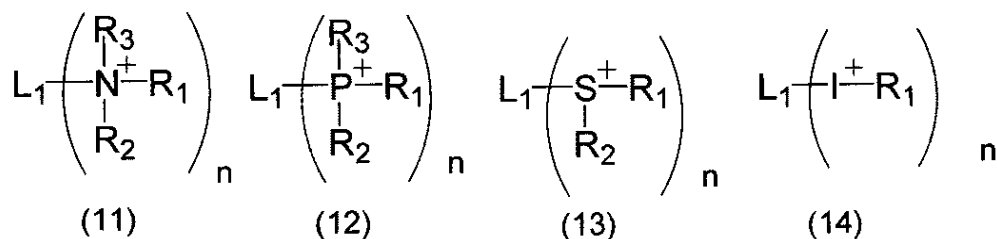
20

＜8＞ 前記化合物（a2）中の負電荷を有する化合物が、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基、リン酸アニオン基又はホスホン酸アニオン基を有する高分子化合物であることを特徴とする上記＜7＞に記載の平版印刷版原版。

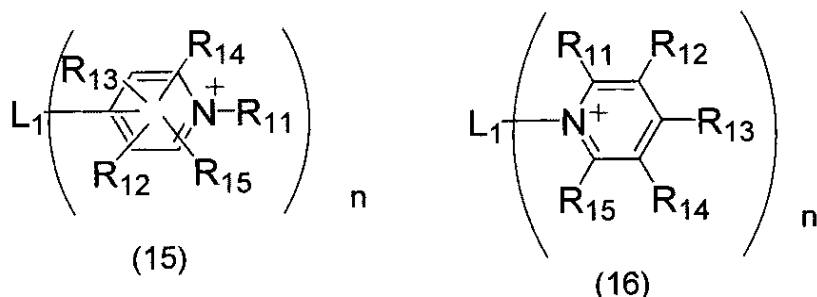
30

＜9＞ 前記化合物（a2）中の総炭素原子数8以上のカウンターカチオンが、以下の一般式（11）～（16）のいずれかで表される少なくとも1種のカチオンであることを特徴とする上記＜7＞に記載の平版印刷版原版。

【化 1 0 3】



10



20

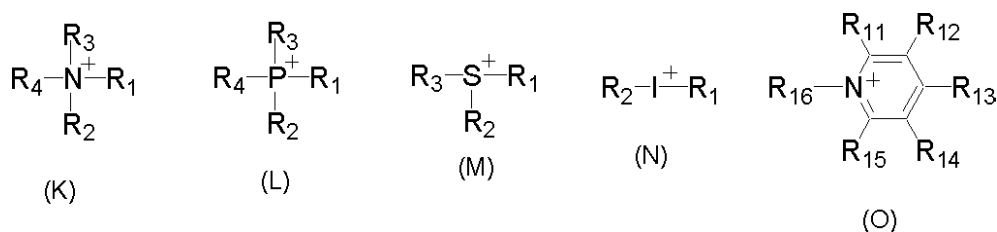
式中、 L_1 は n 価のカウンターカチオンを構成する有機残基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ は 1 価の有機残基を表し、 n は自然数を表す。

< 1 0 > 前記化合物 (a 2) 中の総炭素原子数 8 以上のカウンターカチオンが、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数 8 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数 8 ~ 20 の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機カチオンであることを特徴とする上記 < 7 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 1 1 > 前記化合物 (b 2) 中のカチオンが、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、3 A 族金属カチオン、4 A 族金属カチオン、5 A 族金属カチオン、6 A 族金属カチオン、7 A 族金属カチオン、8 族金属カチオン、1 B 族金属カチオン、2 B 族金属カチオン、3 B 族金属カチオン、4 B 族金属カチオンおよび以下の一般式 (K) ~ (O) で表されるいずれかのカチオンであることを特徴とする上記 < 7 > に記載の平版印刷版原版。

30

【化 1 0 4】



40

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は 1 価の有機残基を表す。

< 1 2 > 前記化合物 (b 2) 中のカチオンが、総炭素原子数 7 以下のカチオンであることを特徴とする上記 < 7 > 又は < 1 1 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 3 > 空中水滴接触角が 70° 以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基 X を有する化合物 (a 3) を有し、この官能基 X は、これと置換することができる官能基 Y を有する化合物 (b 3) と接触す

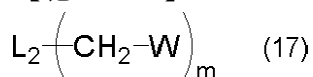
50

ることにより、当該官能基 Y と置き換わり、当該官能基 Y を前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を 30 ° 以下に低下させることができる官能基であって、前記官能基 X を有する化合物 (a 3) が、求電子性官能基を有する化合物であり、前記官能基 Y を有する化合物 (b 3) が、求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

< 1 4 > 前記求電子性官能基を有する化合物が、高分子化合物であることを特徴とする上記 < 1 3 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 5 > 前記求電子性官能基を有する化合物が、以下の一般式 (17) で表される化合物であることを特徴とする上記 < 1 3 > 又は < 1 4 > に記載の平版印刷版原版。

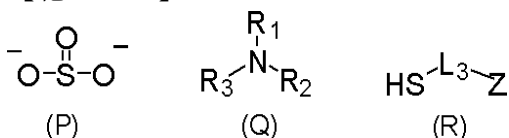
【化 1 0 5】



式中、W は塩素原子、臭素原子、沃素原子、または $-OSO_2R_1$ を表し、 R_1 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはアルキニル基を表し、 L_2 は m 価の有機残基を表し、m は自然数を表す。

< 1 6 > 前記求核性官能基を有する化合物が、以下の一般式 (P) ~ (R) で表されるいずれかの求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする上記 < 1 3 > に記載の平版印刷版原版。

【化 1 0 6】



式中、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 L_3 は 2 価の連結基を表し、Z は親水基を表す。

< 1 7 > 前記親水基が、カルボン酸基とその塩基、スルホン酸基とその塩基、硫酸モノエステル基とその塩基、硫酸モノアミド基とその塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基、ポリアルキレンオキサイド基およびアンモニウム基から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする上記 < 1 6 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 8 > 前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 1 9 > 前記感光層が、350 ~ 1200 nm に吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 6 > 及び < 1 8 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 0 > 前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 6 >、< 1 8 > 及び < 1 9 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 1 > 前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする上記 < 7 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 2 > 前記感光層が、350 ~ 1200 nm に吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする上記 < 7 > ~ < 1 2 > 及び < 2 1 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 3 > 前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする上記 < 7 > ~ < 1 2 >、< 2 1 > 及び < 2 2 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 4 > 前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする上記 < 1 3 > ~ < 1 7 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 5 > 前記感光層が、350 ~ 1200 nm に吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする上記 < 1 3 > ~ < 1 7 > 及び < 2 4 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

< 2 6 > 前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする上記 < 1 3 > ~ < 1 7 >

10

20

30

40

50

、<24>及び<25>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

<27> 上記<1>～<6>及び<18>～<20>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

<28> 上記<19>又は<20>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

10

<29> 上記<19>又は<20>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有するpHが2～10の水溶液で処理して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

<30> 上記<1>～<6>及び<18>～<20>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物(b1)を含有する湿し水を用いて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

<31> 上記<7>～<12>及び<21>～<23>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

20

<32> 上記<22>又は<23>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

<33> 上記<23>又は<23>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有するpHが2～10の水溶液で処理して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

30

<34> 上記<7>～<12>及び<21>～<23>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物(b2)を含有する湿し水を用いて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

<35> 上記<13>～<17>及び<24>～<26>のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

40

<36> 上記<25>又は<26>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有するpHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

<37> 上記<25>又は<26>に記載の平版印刷版原版を、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物(b3)を含有するpHが2～10の水溶液で処理して空中水滴接触角が30°以下の非画像部表面を形成することを特徴と

50

する平版印刷版の作製方法。

< 3 8 > 上記< 1 3 >～< 1 7 >及び< 2 4 >～< 2 6 >のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基 Y を有する化合物 (b 3) を含有する湿し水を用いて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

< 3 9 > 前記画像露光から現像までの間に、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする上記< 2 7 >～< 2 9 >、< 3 1 >～< 3 3 >及び< 3 5 >～< 3 7 >のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

本発明は、上記< 1 >～< 3 9 >に記載の平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、平版印刷方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

10

【 0 0 1 0 】

(1) 空中水滴接触角が 7 0 ° 以上の表面を有する支持体及び感光層からなる平版印刷版原版であって、前記支持体が、その表面に官能基 X を有する化合物を有し、この官能基 X は、これと置換することができる官能基 Y を有する化合物と接触することにより、当該官能基 Y と置き換わり、当該官能基 Y を前記支持体表面に固着させ、前記支持体表面の空中接触角を 3 0 ° 以下に低下させることができる官能基であることを特徴とする平版印刷版原版。

(2) 前記官能基 X を有する化合物が、正電荷を有する化合物と官能基 X に相当するカウンターアニオンからなる化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載の平版印刷版原版。

20

(3) 前記正電荷を有する化合物が、アンモニウム基又はホスホニウム基を有する高分子化合物であることを特徴とする上記 (2) に記載の平版印刷版原版。

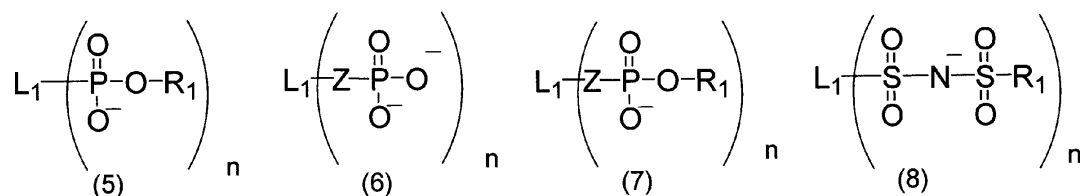
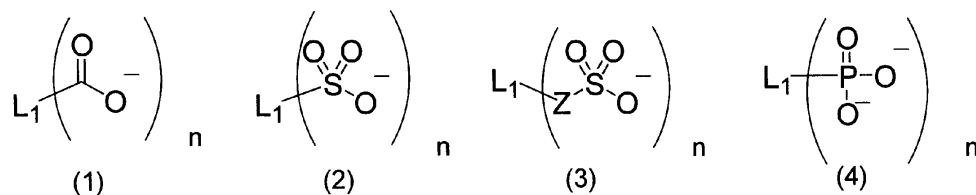
(4) 前記カウンターアニオンが、総炭素原子数 8 以上のアニオンであることを特徴とする上記 (2) に記載の平版印刷版原版。

(5) 前記カウンターアニオンが、以下の一般式 (1) ～ (1 0) で表される少なくとも 1 種のアニオンであることを特徴とする上記 (4) に記載の平版印刷版原版。

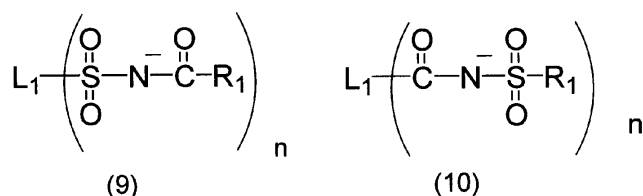
【 0 0 1 1 】

【 化 1 】

30



40



50

【0012】

式中、 L_1 は n 価のカウンターアニオンを構成する有機残基を表し、 R_1 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 n は自然数を表し、 Z は $-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-S-$ を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。

(6) 前記カウンターアニオンが、炭素数 8～20 の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数 8～20 の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数 8～20 の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機アニオンであることを特徴とする上記 (4) 又は (5) に記載の平版印刷版原版。

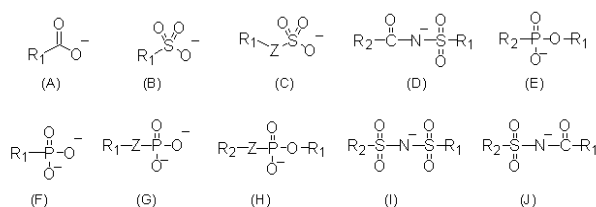
(7) 前記官能基 Y を有する化合物が、官能基 Y に相当するアニオンとカウンターカチオンからなる化合物であることを特徴とする上記 (1)～(6) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

10

(8) 前記アニオンが、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、次亜ハロゲン酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び以下の一般式 (A)～(J) で表されるいずれかのアニオンであることを特徴とする上記 (7) に記載の平版印刷版原版。

【0013】

【化 2】



20

【0014】

式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表し、 Z は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表す。

30

(9) 前記アニオンが、総炭素原子数 6 以下のアニオンであることを特徴とする、上記 (7) 又は (8) に記載の平版印刷版原版。

(10) 前記官能基 X を有する化合物が、負電荷を有する化合物と官能基 X に相当するカウンターカチオンからなる化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載の平版印刷版原版。

(11) 前記負電荷を有する化合物が、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基、リン酸アニオン基又はホスホン酸アニオン基を有する高分子化合物であることを特徴とする上記 (10) に記載の平版印刷版原版。

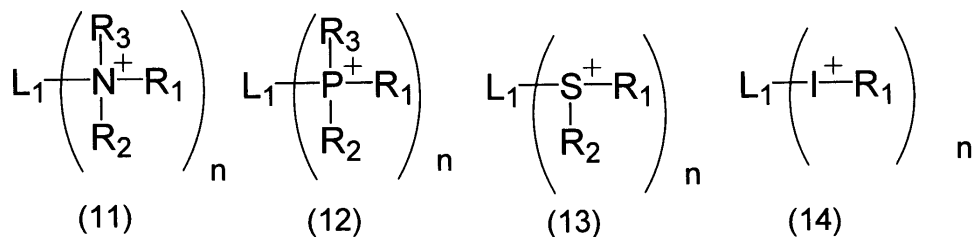
(12) 前記カウンターカチオンが、総炭素原子数 8 以上のカチオンであることを特徴とする上記 (10) に記載の平版印刷版原版。

40

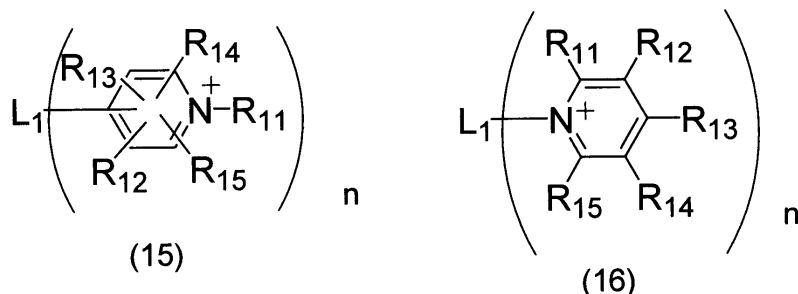
(13) 前記カウンターカチオンが、以下の一般式 (11)～(16) で表される少なくとも 1 種のカチオンであることを特徴とする上記 (10) に記載の平版印刷版原版。

【0015】

【化 3】



10



20

【0016】

式中、 L_1 は n 価のカウンターカチオンを構成する有機残基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ は 1 価の有機残基を表し、 n は自然数を表す。

(14) 前記カウンターカチオンが、炭素数 8 ～ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル鎖、炭素数 8 ～ 20 の直鎖もしくは分岐アルキレン鎖、炭素数 8 ～ 20 の置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機カチオンであることを特徴とする上記 (12) 又は (13) に記載の平版印刷版原版。

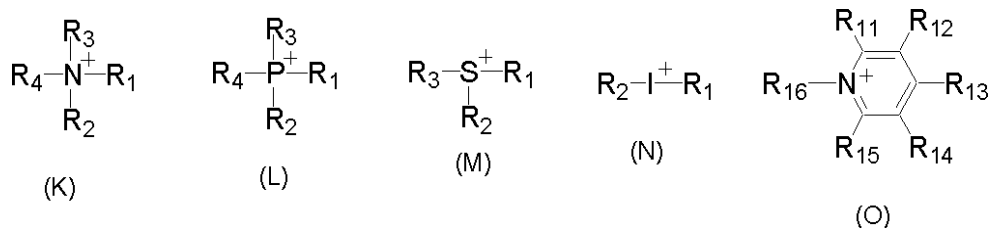
(15) 前記官能基 Y を有する化合物が、官能基 Y に相当するカチオンとカウンターアニオンからなる化合物であることを特徴とする上記 (10) ～ (14) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

30

(16) 前記カチオンが、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、3A 族金属カチオン、4A 族金属カチオン、5A 族金属カチオン、6A 族金属カチオン、7A 族金属カチオン、8 族金属カチオン、1B 族金属カチオン、2B 族金属カチオン、3B 族金属カチオン、4B 族金属カチオンおよび以下の一般式 (K) ～ (O) で表されるいずれかのカチオンであることを特徴とする上記 (15) に記載の平版印刷版原版。

【0017】

【化 4】



40

【0018】

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は 1 価の有機残基を表す。

(17) 前記カチオンが、総炭素原子数 7 以下のカチオンであることを特徴とする上記 (15) 又は (16) に記載の平版印刷版原版。

(18) 前記官能基 X を有する化合物が、求電子性官能基を有する化合物であることを

50

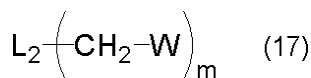
特徴とする上記（１）に記載の平版印刷版原版。

（１９）前記求電子性官能基を有する化合物が、高分子化合物であることを特徴とする上記（１８）に記載の平版印刷版原版。

（２０）前記求電子性官能基を有する化合物が、以下の一般式（１７）で表される化合物であることを特徴とする上記（１８）又は（１９）に記載の平版印刷版原版。

【００１９】

【化５】



【００２０】

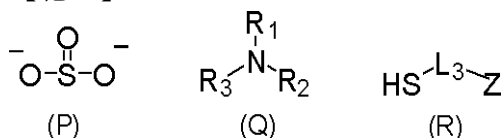
式中、Wは塩素原子、臭素原子、沃素原子、または $-OSO_2R_1$ を表し、 R_1 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはアルキニル基を表し、 L_2 はm価の有機残基を表し、mは自然数を表す。

（２１）前記官能基Yを有する化合物が、求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする上記（１）及び（１８）～（２０）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（２２）前記求核性官能基を有する化合物が、以下の一般式（P）～（R）で表されるいずれかの求核性官能基を有する化合物であることを特徴とする上記（２１）に記載の平版印刷版原版。

【００２１】

【化６】



【００２２】

式中、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 L_3 は２価の連結基を表し、Zは親水基を表す。

（２３）前記親水基が、カルボン酸基とその塩基、スルホン酸基とその塩基、硫酸モノエステル基とその塩基、硫酸モノアミド基とその塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基、ポリアルキレンオキサイド基およびアンモニウム基から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする上記（２２）に記載の平版印刷版原版。

（２４）前記感光層が、親水性基を有するバインダーポリマーを含有することを特徴とする上記（１）～（２３）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（２５）前記感光層が、３５０～１２００nmに吸収を有する増感色素を含有することを特徴とする上記（１）～（２４）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（２６）前記感光層の上に、保護層を有することを特徴とする上記（１）～（２５）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（２７）上記（１）～（２６）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を画像露光後、pHが２～１０の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法において、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を３０°以下に低下させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

（２８）上記（１）～（２６）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を、３５０～１２００nmに発振波長を有するレーザーで画像露光した後、前記官能基Yを有する化合物を含有するpHが２～１０の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去して空中水滴接触角が３０°以下の非画像部表面を形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

（２９）上記（１）～（２６）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を、３５０～１２００nmに発振波長を有するレーザーで画像露光し、pHが２～１０の水溶液で現像して非露光部の感光層を除去した後、前記官能基Yを有する化合物を含有するpHが２～１０の水溶液で処理して空中水滴接触角が３０°以下の非画像部表面を形成することを特徴

10

20

30

40

50

とする平版印刷版の作製方法。

(30) 前記画像露光から現像までの間に、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする上記(27)～(29)のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

(31) 上記(1)～(26)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像露光後、何ら処理することなく印刷機に装着し、印刷インクと前記官能基Yを有する化合物を含有する湿し水を用いて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、コンピューター等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な高い耐刷性と優れた耐汚れ性を有する平版印刷版、特にアルカリ水溶液による現像が不要な簡易処理型の平版印刷版原版及びこれを用いる平版印刷版の作製方法が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明に係る平版印刷版原版は、空中水滴接触角が70°以上の表面を有する支持体上に感光層を有し、支持体はその表面に官能基Xを有する化合物を有し、この官能基Xは、これと置換することができる官能基Yを有する化合物と接触することにより、当該官能基Yと置き換わり、当該官能基Yを支持体表面に固着させ、支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることができる官能基であることを特徴とする。

【0025】

〔支持体〕

初めに、本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体について詳細に説明する。

本発明に用いられる支持体は、その表面が空中水滴接触角70°以上の値を示し、その表面に官能基Xを有する化合物を有している。この官能基Xは、これと置換することができる官能基Yを有する化合物と接触することにより、当該官能基Yと置き換わり、当該官能基Yを支持体表面に固着させ、支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることができる官能基であることを特徴とする。

以下に、官能基Xを有する化合物を表面に有する支持体を具体的に説明する。

〔平版印刷版原版用支持体1〕

【0026】

本発明に係る平版印刷版原版用支持体に用いられる官能基Xを有する化合物の好ましい1つの例は、正電荷を有する化合物と官能基Xに該当するカウンターアニオンからなる化合物である。官能基Xに該当するカウンターアニオンは、総炭素原子数が8以上のアニオンであることが好ましい。カウンターアニオンの総炭素原子数は8～50が好ましく、10～40がより好ましく、12～30が更に好ましい。

官能基Xに該当するカウンターアニオンとしては、炭素数8～20の、直鎖あるいは分岐のアルキル鎖、直鎖あるいは分岐のアルキレン鎖、置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機アニオンが好ましい。直鎖あるいは分岐のアルキル鎖、直鎖あるいは分岐のアルキレン鎖、置換芳香族環又は置換芳香族複素環の炭素数は、8～18がより好ましく、8～15が更に好ましい。

【0027】

カウンターアニオン(官能基X)としては、以下の一般式(1)～(10)で表されるアニオンが好ましい。これらの中で、一般式(1)～(3)で表されるアニオンがより好ましく、一般式(1)、(2)で表されるアニオンが特に好ましい。

【0028】

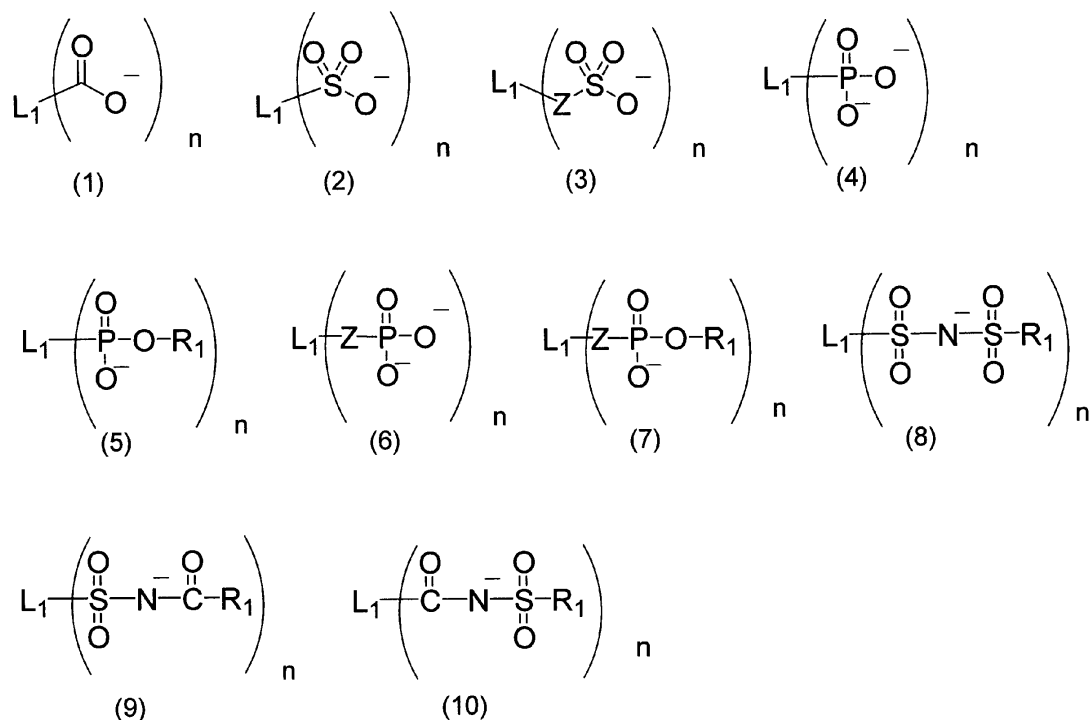
10

20

30

40

【化 7】



【0029】

式中、 L_1 は n 価のカウンターアニオンを構成する有機残基を表し、 R_1 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 n は自然数を表し、 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{S}-$ を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。

【0030】

一般式(1)～(10)において、 R_1 、 R_2 で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、*N*-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、*N*-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、*N*-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、*N*-メチルカルバモイルエチル基、*N*，*N*-ジプロピルカルバモイルメチル基、*N*-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、*N*-メチル-*N*-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、*N*-エチルスルファモイルメチル基、*N*，*N*-ジプロピルスルファモイルプロピル基、*N*-トリルスルファモイルプロピル基、*N*-メチル-*N*-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチル

ホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等が挙げらる。

【0031】

アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等が挙げられる。

【0032】

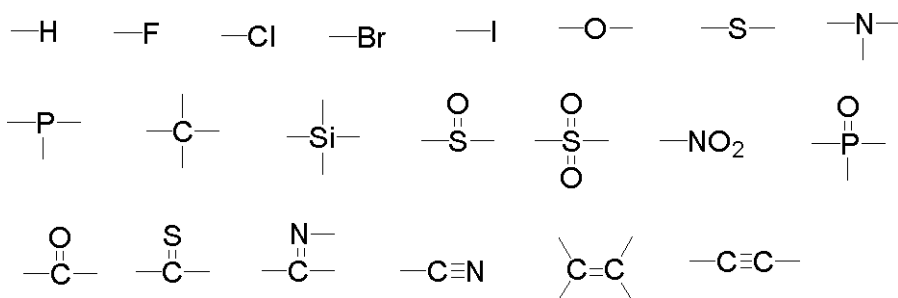
アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられる。アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

【0033】

L_1 で表される n 個の有機残基は、炭素を必須元素として含み、水素、酸素、窒素、ハロゲン、リン、硫黄、珪素から構成される n 個の有機残基であれば何れも好適に使用することができるが、以下の具体例で表される構成要素を組み合わせることで形成できる有機残基が好ましい。

【0034】

【化8】



【0035】

n は自然数を表し、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

【0036】

上記一般式(1)～(10)で表される官能基Xは、 L_1 、 R_1 及び R_2 に含まれる炭素原子の総数が8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることが特に好ましい。

【0037】

一般式(1)～(10)で表されるの何れかの官能基Xをカウンターアニオンとして有するカチオン性化合物は、低分子化合物でも高分子化合物でも好適に使用することができるが、高分子化合物であることが好ましい。カチオン性高分子化合物の質量平均分子量は、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、100万以下が好ましく、50万以下がより好ましい。

カチオン性高分子化合物は、分子内にカチオン性基を有する限りいずれの高分子化合物

も好適に使用することができる。カチオン性基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基、ヨードニウム基、ピリジニウム基が好ましく、アンモニウム基、ホスホニウム基がより好ましく、アンモニウム基が特に好ましい。高分子化合物主鎖としては従来公知の高分子化合物主鎖であれば何れも好適に使用することができるが、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂であることがより好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂であることが特に好ましい。

10

【0038】

上記カチオン性化合物中の、一般式(1)～(10)で表される官能基Xの量としては、 0.01 mmol/g 以上 50 mmol/g 以下が好ましく、 0.05 mmol/g 以上 25 mmol/g 以下がより好ましく、 0.1 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下が特に好ましい。一般式(1)～(10)で表される官能基Xは、化合物中に2種類以上含まれていてもよい。

【0039】

本発明に用いられる一般式(1)～(10)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、更に支持体表面と相互作用する官能基を有することが好ましい。支持体表面と相互作用する官能基を有することで、画像部の耐刷性と、非画像部の耐汚れ性が向上する。かかる相互作用官能基は、用いる支持体によって適宜選択することができる。中でも平版印刷版用支持体として従来から用いられているアルミ支持体を使用する場合は、その表面処理によって具体的な官能基は異なるが、リン酸基及びその塩基、ホスホン酸基及びその塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸基及びその塩基等の官能基が挙げられる。好ましくは、リン酸塩基、ホスホン酸塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸塩基である。これら官能基は併用することができる。本発明に用いられる上記化合物における、支持体表面と相互作用する官能基の導入量としては、 0.01 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下が好ましく、 0.05 mmol/g 以上 5 mmol/g 以下がより好ましく、 0.1 mmol/g 以上 3 mmol/g 以下が特に好ましい。

20

30

【0040】

本発明に用いられる一般式(1)～(10)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、更に感光層と相互作用する官能基を有することが好ましい。感光層と相互作用する官能基を有することで耐刷性が更に向上する。かかる相互作用官能基は、用いる感光層によって適宜選択することができる。ラジカル重合型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ラジカル重合性の不飽和結合が挙げられる。また、ノボラック樹脂を用いたポジ型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ポリエチレンオキサイド鎖、フェノール性水酸基、ピリジン基等の水素結合に関与する水素受容性官能基が挙げられる。これら官能基は併用することができる。感光層と相互作用する官能基の導入量としては、 0.01 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下が好ましく、 0.05 mmol/g 以上 5 mmol/g 以下がより好ましく、 0.1 mmol/g 以上 3 mmol/g 以下が特に好ましい。

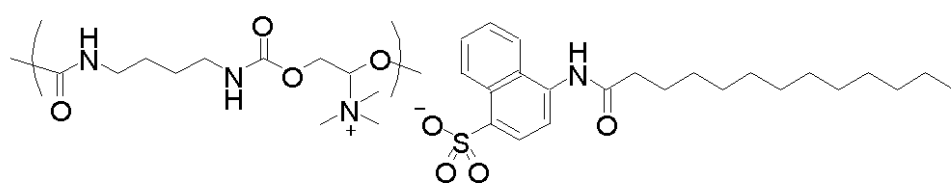
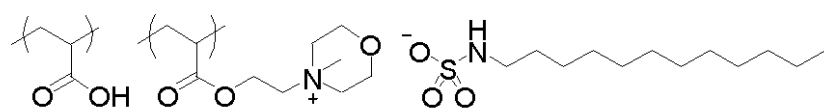
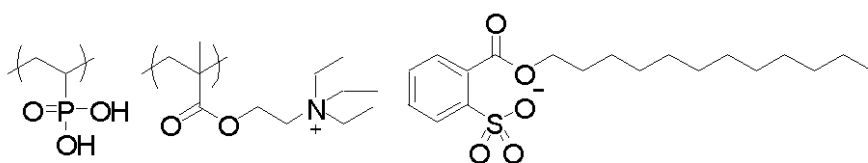
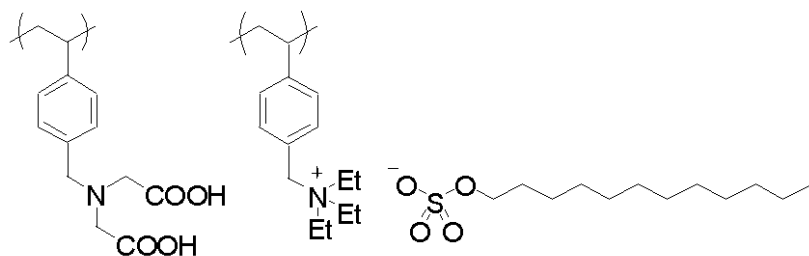
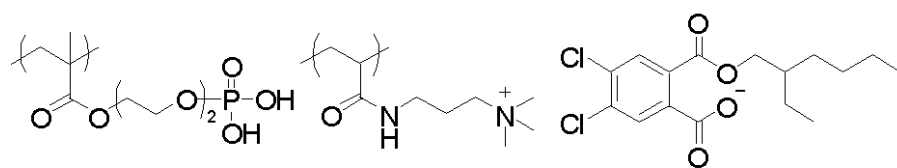
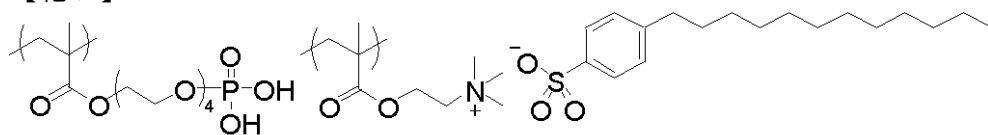
40

【0041】

本発明に用いられる一般式(1)～(10)で表される官能基Xを有する化合物の具体例を以下に示す。本発明は、これらに限定されるものではない。

【0042】

【化 9】



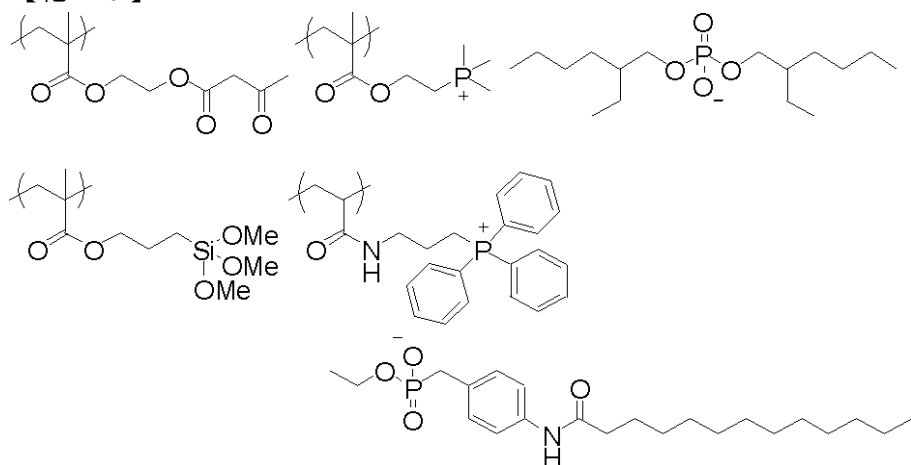
【 0 0 4 3 】

10

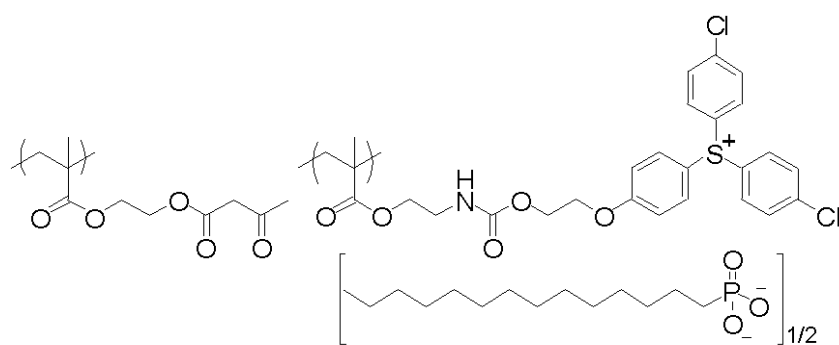
20

30

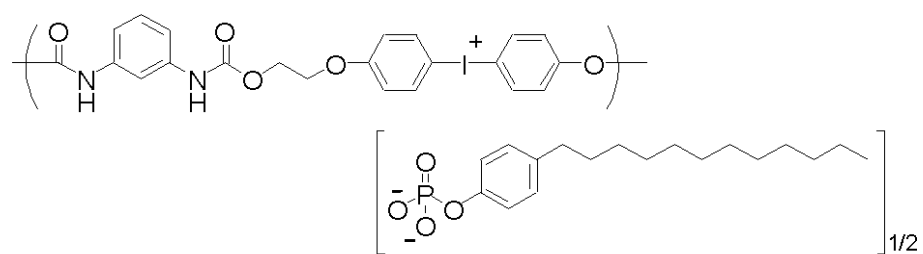
【化 10】



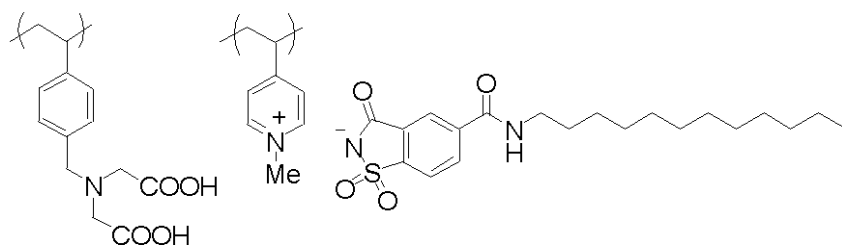
10



20

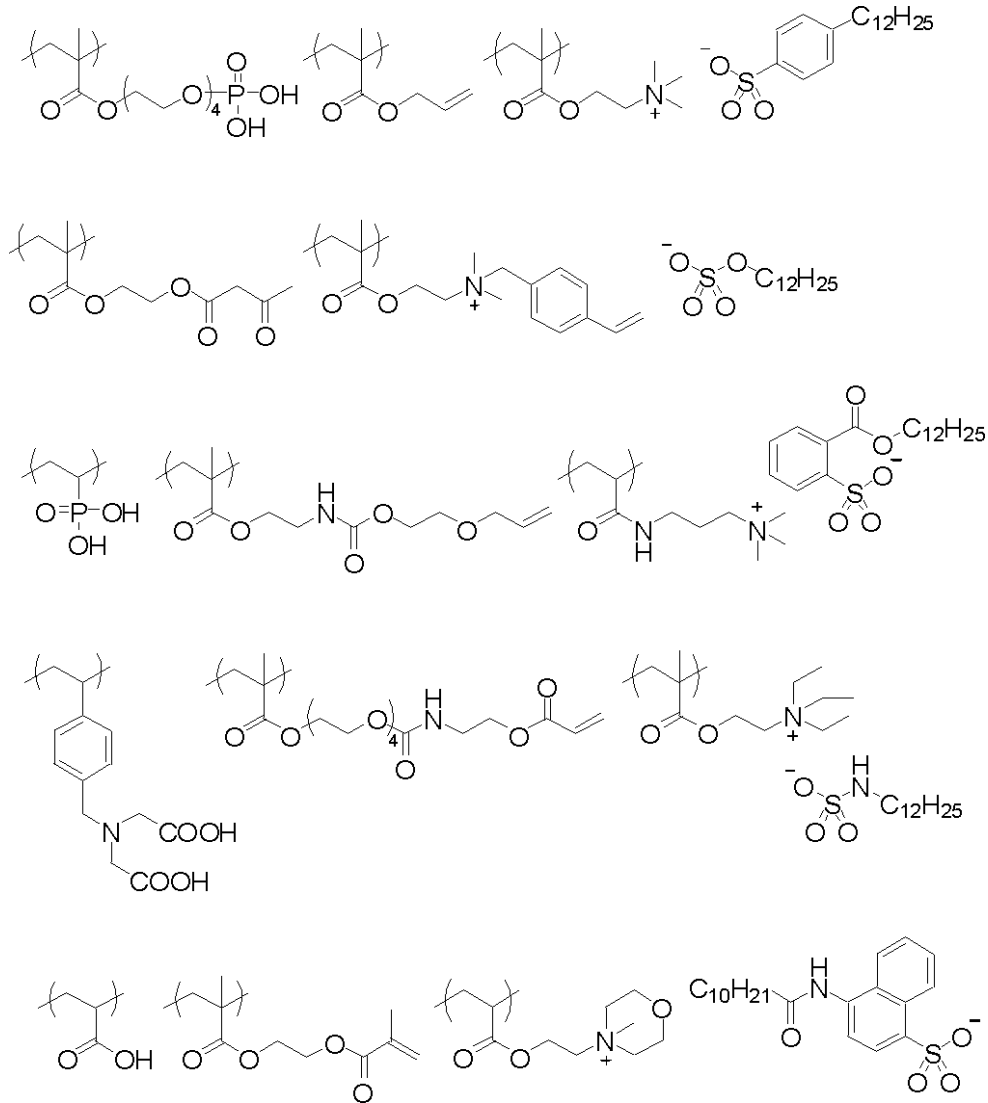


30



【 0 0 4 4 】

【化 1 1】



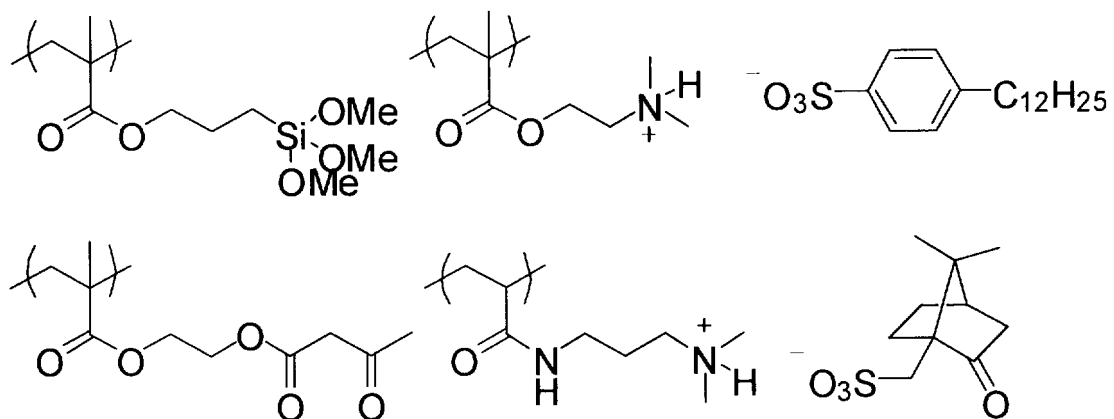
10

20

30

【0045】

【化 1 2】



40

【0046】

本発明に用いられる一般式(1)～(10)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に用いられる一般式(1)～(10)で表される何れかの官能基Xを有する化合物の支持体上での量は、耐刷性及び耐汚れ性の改良の観点から1mg/m²以上100mg/m²以下が好ましく、2mg/m²以上80mg/m²以下がより好ましく、3mg

50

／ m^2 以上50 mg/m^2 以下が特に好ましい。

【0047】

〔平版印刷版原版用支持体2〕

本発明に係る平版印刷版原版用支持体に用いられる官能基Xを有する化合物の好ましい他の1つの例は、負電荷を有する化合物と官能基Xに該当するカウンターカチオンからなる化合物である。官能基Xに該当するカウンターカチオンは、総炭素原子数が8以上のカチオンであることが好ましい。カウンターカチオンの総炭素原子数は8～50が好ましく、10～40がより好ましく、12～30が更に好ましい。

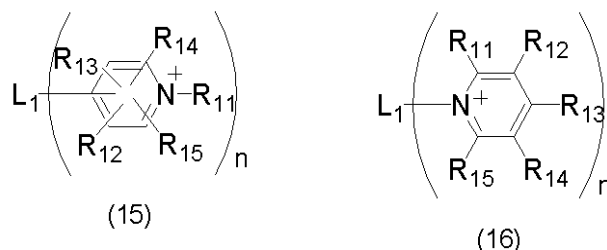
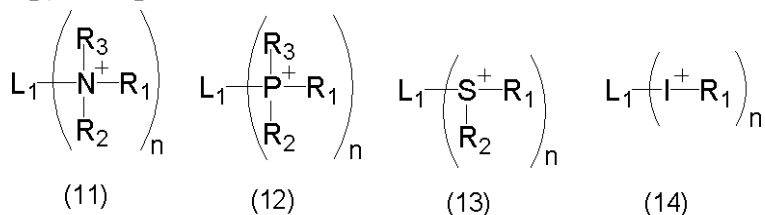
官能基Xに該当するカウンターカチオンとしては、炭素数8～20の、直鎖あるいは分岐のアルキル鎖、直鎖あるいは分岐のアルキレン鎖、置換芳香族環又は置換芳香族複素環を有する有機カチオンが好ましい。直鎖あるいは分岐のアルキル鎖、直鎖あるいは分岐のアルキレン鎖、置換芳香族環又は置換芳香族複素環の炭素数は、8～18がより好ましく、8～15が更に好ましい。

【0048】

カウンターカチオン(官能基X)としては以下の一般式(11)～(16)で表されるカチオンが好ましい。これらの中で、一般式(11)～(12)で表されるカチオンがより好ましく、一般式(11)で表されるカチオンが特に好ましい。

【0049】

【化13】



【0050】

式中、 L_1 はn個のカウンターカチオンを構成する有機残基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ は1個の有機残基を表し、nは自然数を表す。

【0051】

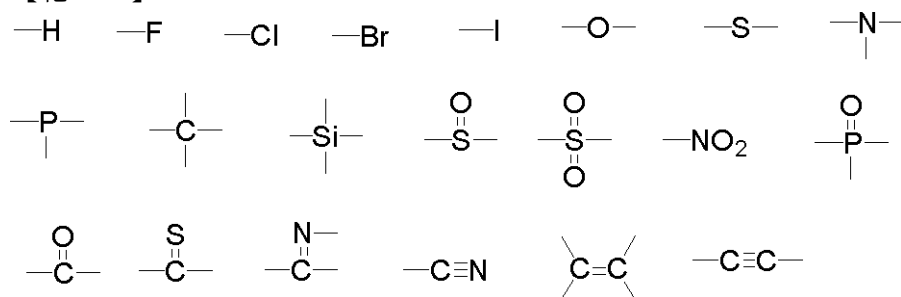
一般式(11)～(16)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の具体例は、前記一般式(1)～(10)の $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ に関して記載したものと同様である。

【0052】

L_1 で表されるn個の有機残基は、炭素を必須元素として含み、水素、酸素、窒素、ハロゲン、リン、硫黄、珪素から構成されるn個の有機残基であれば何れも好適に使用することができるが、以下の具体例で表される構成要素を組み合わせることで形成できる有機残基が好ましい。

【0053】

【化 1 4】



【0054】

10

R₁₁～R₁₅で表される1価の有機残基は、炭素、水素、酸素、窒素、ハロゲン、リン、硫黄、珪素から構成される1価の有機残基であれば何れも好適に使用することができるが、上記具体例で表される構成要素を組み合わせることで形成できる有機残基が好ましい。

【0055】

nは自然数を表し、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

【0056】

上記一般式(11)～(16)で表される官能基Xは、L₁、R₁～R₃、R₁₁～R₁₅に含まれる炭素原子の総数が8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることが特に好ましい。

20

【0057】

一般式(11)～(16)で表されるの何れかの官能基Xをカウンターカチオンとして有するアニオン性化合物は、低分子化合物でも高分子化合物でも好適に使用することができるが、高分子化合物であることが好ましい。アニオン性高分子化合物の質量平均分子量は、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、100万以下が好ましく、50万以下がより好ましい。

アニオン性高分子化合物は、分子内にアニオン性基を有する限りいずれの高分子化合物も好適に使用することができる。アニオン性基としては、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、リン酸、ホスホン酸等の各種酸のアニオンが好ましく、カルボン酸、スルホン酸、硫酸のアニオンがより好ましく、カルボン酸、スルホン酸のアニオンが特に好ましい。高分子化合物主鎖としては従来公知の高分子化合物主鎖であれば何れも好適に使用することができるが、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂であることがより好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂であることが特に好ましい。

30

【0058】

上記アニオン性化合物中の、一般式(11)～(16)で表される官能基Xの量としては、0.01mmol/g以上50mmol/g以下が好ましく、0.05mmol/g以上25mmol/g以下がより好ましく、0.1mmol/g以上10mmol/g以下が特に好ましい。一般式(11)～(16)で表される官能基Xは、化合物中に2種類以上含まれていてもよい。

40

【0059】

本発明に用いられる一般式(11)～(16)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、更に支持体表面と相互作用する官能基を有することが好ましい。支持体表面と相互作用する官能基を有することで、画像部の耐刷性と、非画像部の耐汚れ性が向上する。かかる相互作用官能基は、用いる支持体によって適宜選択することができる。中でも平版印刷版用支持体として従来から用いられているアルミ支持体を使用する場合は、その表面処理によって具体的な官能基は異なるが、リン酸基及びその塩基、ホスホン酸基及びその

50

塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸基及びその塩基等の官能基が挙げられる。好ましくは、リン酸塩基、ホスホン酸塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸塩基である。これら官能基は併用することができる。本発明に用いられる上記化合物における、支持体表面と相互作用しうる官能基の導入量としては、 0.01 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下が好ましく、 0.05 mmol/g 以上 5 mmol/g 以下がより好ましく、 0.1 mmol/g 以上 3 mmol/g 以下が特に好ましい。

【0060】

本発明に用いられる一般式(11)～(16)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、更に感光層と相互作用する官能基を有することが好ましい。感光層と相互作用する官能基を有することで耐刷性が更に向上する。かかる相互作用官能基は、用いる感光層によって適宜選択することができる。ラジカル重合型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ラジカル重合性の不飽和結合が挙げられる。また、ノボラック樹脂を用いたポジ型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ポリエチレンオキサイド鎖、フェノール性水酸基、ピリジン基等の水素結合に関与する水素受容性官能基が挙げられる。これら官能基は併用することができる。感光層と相互作用する官能基の導入量としては、 0.01 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下が好ましく、 0.05 mmol/g 以上 5 mmol/g 以下がより好ましく、 0.1 mmol/g 以上 3 mmol/g 以下が特に好ましい。

【0061】

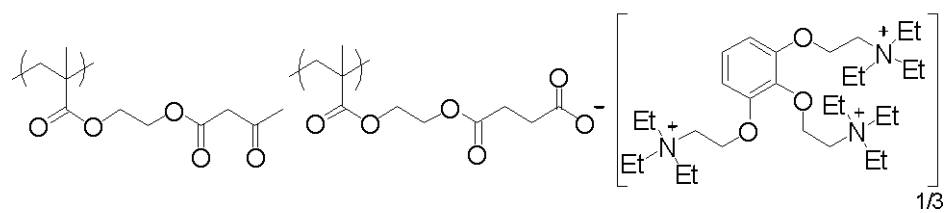
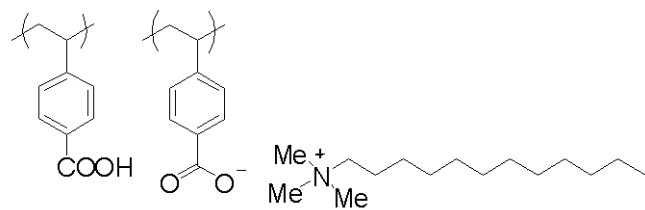
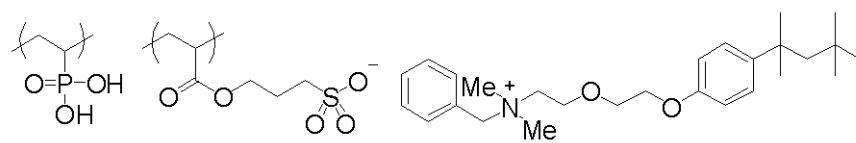
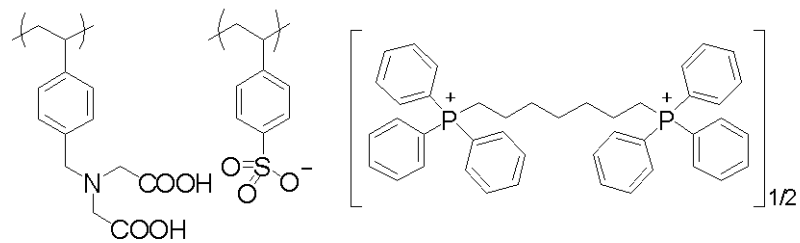
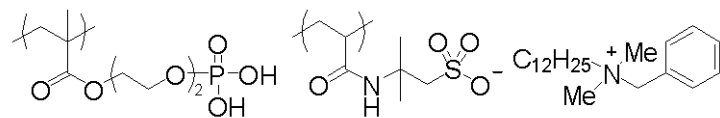
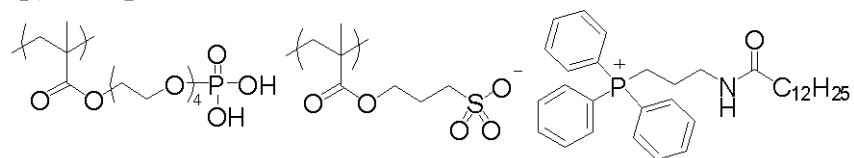
本発明に用いられる一般式(11)～(16)で表される官能基Xを有する化合物の具体例を以下に示す。本発明は、これらに限定されるものではない。

【0062】

10

20

【化 1 5】



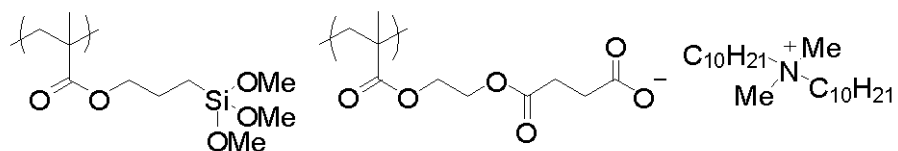
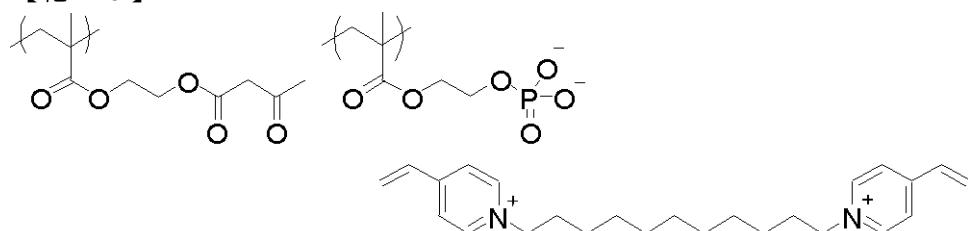
【0 0 6 3】

10

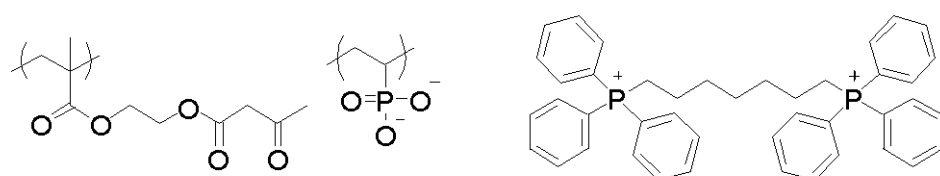
20

30

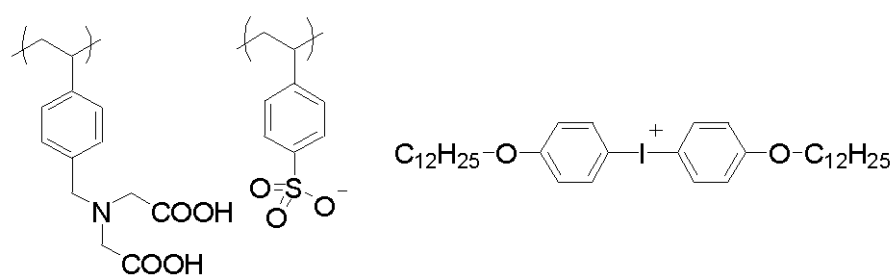
【化 1 6】



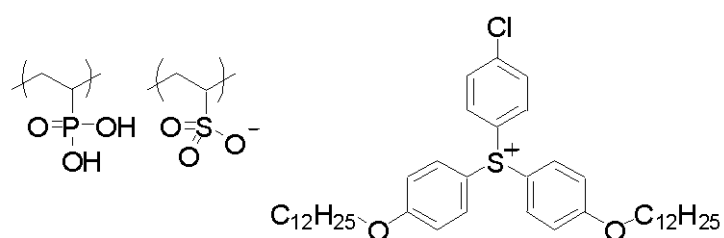
10



20

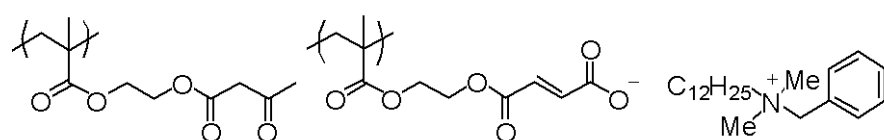
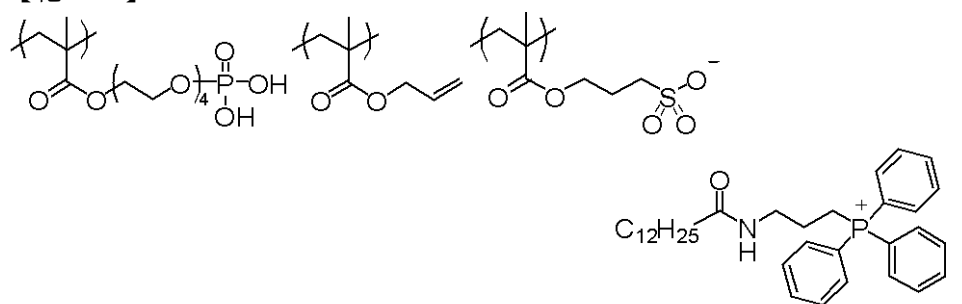


30

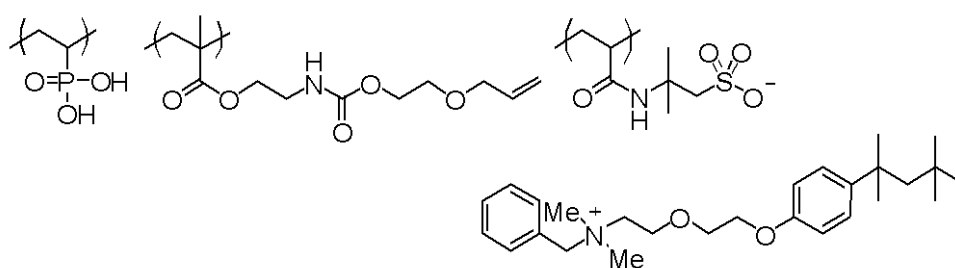


【 0 0 6 4】

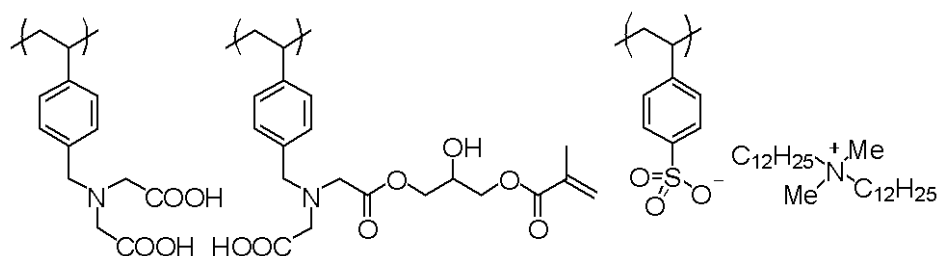
【化 1 7】



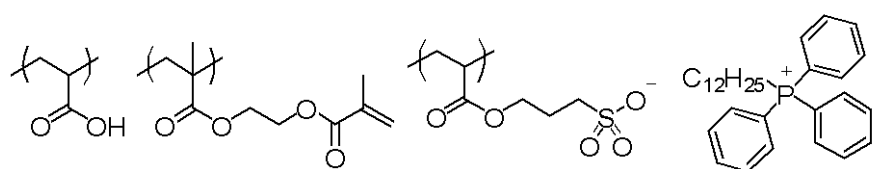
10



20

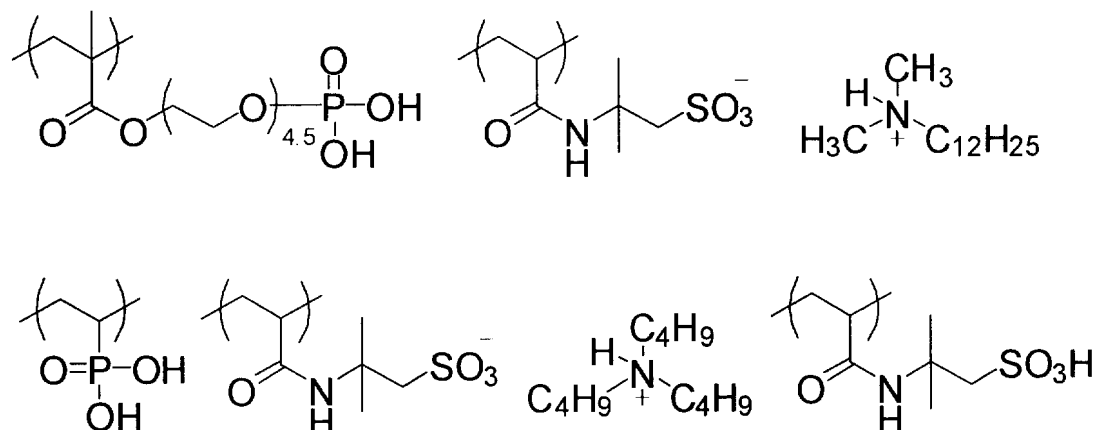


30



【 0 0 6 5】

【化 18】



10

【0066】

本発明に用いられる一般式(11)～(16)で表される何れかの官能基Xを有する化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に用いられる一般式(11)～(16)で表される何れかの官能基Xを有する化合物の支持体上での量は、耐刷性及び耐汚れ性の改良の観点から 1 mg/m^2 以上 100 mg/m^2 以下が好ましく、 2 mg/m^2 以上 80 mg/m^2 以下がより好ましく、 3 mg/m^2 以上 50 mg/m^2 以下が特に好ましい。

20

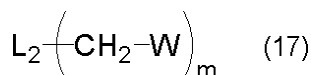
【0067】

〔平版印刷版原版用支持体3〕

本発明に係る平版印刷版原版用支持体に用いられる官能基Xを有する化合物の好ましい更に他の例は、求電子性官能基を有する化合物である。求電子性官能基を有する化合物としては、以下の一般式(17)で表される求電子性官能基を含む化合物が好ましい。

【0068】

【化 19】



30

【0069】

式中、Wは塩素原子、臭素原子、沃素原子、または $-\text{OSO}_2\text{R}_1$ を表し、 R_1 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはアルキニル基を表し、 L_2 はm価の有機残基を表し、mは自然数を表す。

【0070】

上記一般式(17)で表される化合物においては、Wで表される求電子性官能基が、本発明に係る官能基Xに該当する。

一般式(17)において、 R_1 で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の具体例は、前記一般式(1)～(10)の R_1 ～ R_2 に関して記載したものと同様である。 R_1 で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の炭素数としては、6～20が好ましく、8～18がより好ましく、10～16が特に好ましい。

40

【0071】

L_2 で表されるm価の有機残基の具体例は、前記一般式(11)～(16)における L_1 で表されるn価の有機残基に関して記載したものと同様である。

mは自然数を表し、官能基Xを有する化合物が低分子化合物である場合は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

【0072】

上記一般式(17)で表される化合物は、低分子化合物でも高分子化合物でも好適に使用することができるが、高分子化合物であることが好ましい。高分子化合物の質量平均

50

分子量は、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、100万以下が好ましく、50万以下がより好ましい。

高分子化合物主鎖としては従来公知の高分子化合物主鎖であれば何れも好適に使用することができるが、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂であることがより好ましく、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂であることが特に好ましい。

【0073】

10

一般式(17)で表される化合物中の、官能基Xの量としては、0.01mmol/g以上50mmol/g以下が好ましく、0.05mmol/g以上25mmol/g以下がより好ましく、0.1mmol/g以上10mmol/g以下が特に好ましい。官能基Xは、化合物中に2種類以上含まれていてもよい。

【0074】

本発明に用いられる一般式(17)で表される化合物は、更に支持体表面と相互作用する官能基を有することが好ましい。支持体表面と相互作用する官能基を有することで、画像部の耐刷性と、非画像部の耐汚れ性が向上する。かかる相互作用官能基は、用いる支持体によって適宜選択することができる。中でも平版印刷版用支持体として従来から用いられているアルミ支持体を使用する場合は、その表面処理によって具体的な官能基は異なるが、リン酸基及びその塩基、ホスホン酸基及びその塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸基及びその塩基等の官能基が挙げられる。好ましくは、リン酸塩基、ホスホン酸塩基、アンモニウム基、シロキサン基、 β -ジカルボニル基、カルボン酸塩基である。これら官能基は併用することができる。本発明に用いられる上記化合物における、支持体表面と相互作用しうる官能基の導入量としては、0.01mmol/g以上10mmol/g以下が好ましく、0.05mmol/g以上5mmol/g以下がより好ましく、0.1mmol/g以上3mmol/g以下が特に好ましい。

20

【0075】

本発明に用いられる一般式(17)で表される化合物は、更に感光層と相互作用する官能基を有することが好ましい。感光層と相互作用する官能基を有することで耐刷性が更に向上する。かかる相互作用官能基は、用いる感光層によって適宜選択することができる。ラジカル重合型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ラジカル重合性の不飽和結合が挙げられる。また、ノボラック樹脂を用いたポジ型の感光層を使用する場合、相互作用官能基としては、ポリエチレンオキサイド鎖、フェノール性水酸基、ピリジン基等の水素結合に関与する水素受容性官能基が挙げられる。これら官能基は併用することができる。感光層と相互作用する官能基の導入量としては、0.01mmol/g以上10mmol/g以下が好ましく、0.05mmol/g以上5mmol/g以下がより好ましく、0.1mmol/g以上3mmol/g以下が特に好ましい。

30

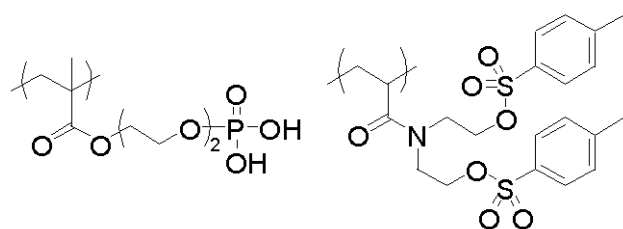
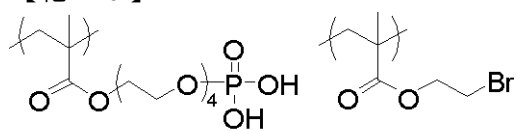
【0076】

本発明に用いられる一般式(17)で表される官能基Xを有する化合物の具体例を以下に示す。本発明は、これらに限定されるものではない。

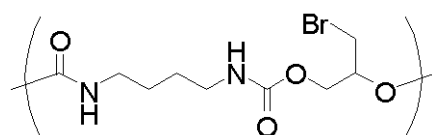
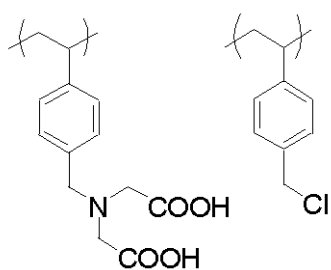
40

【0077】

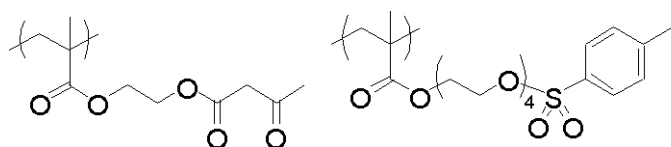
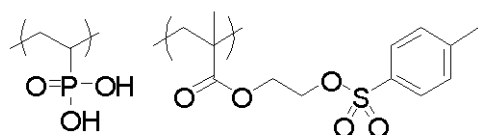
【化 2 0】



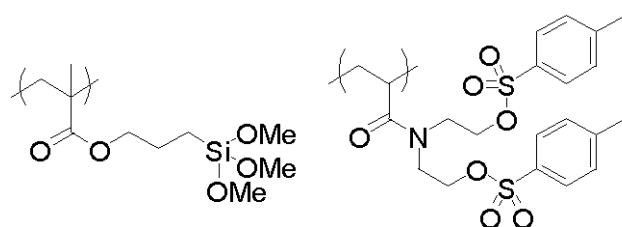
10



20

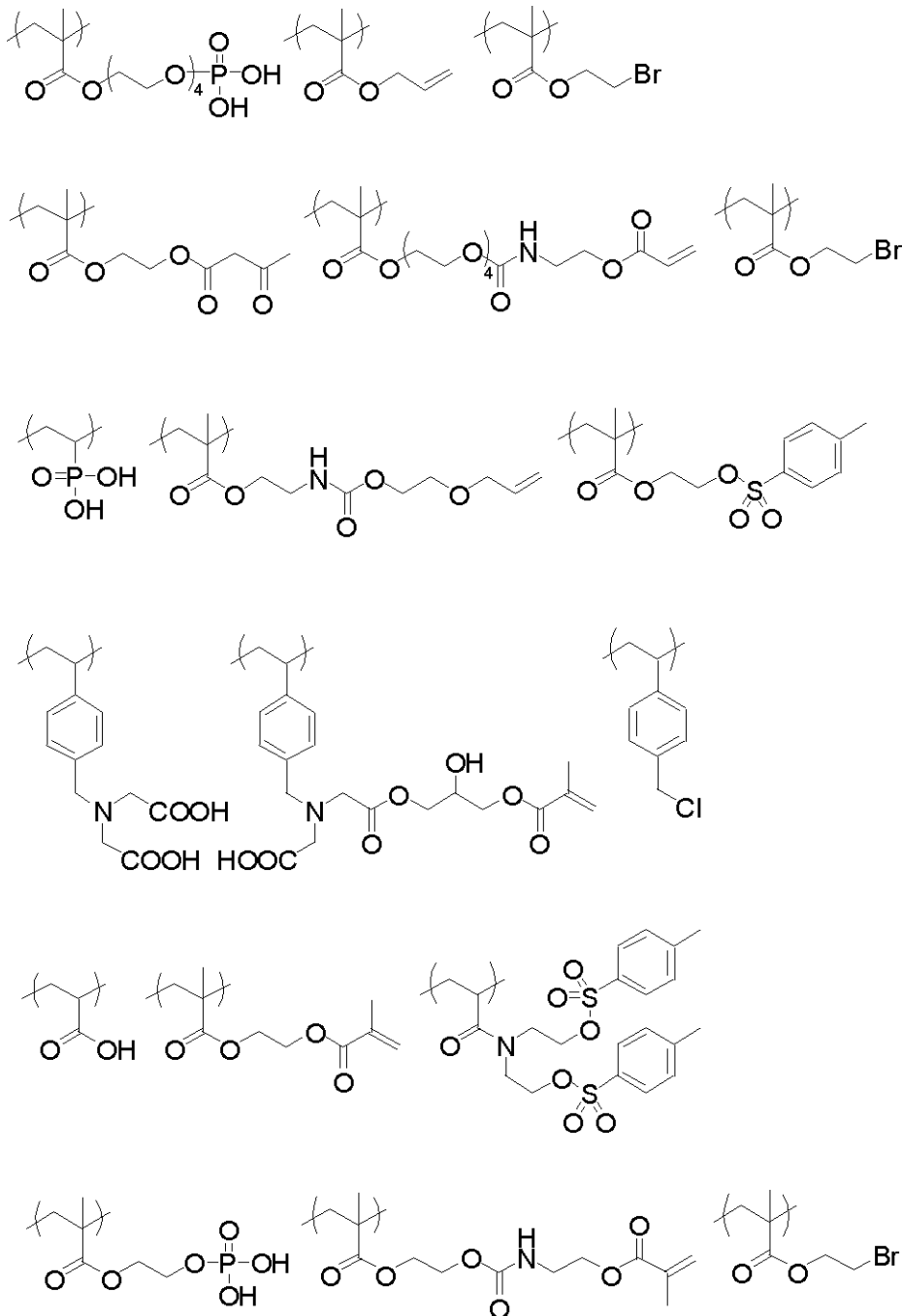


30



【 0 0 7 8】

【化 2 1】



10

20

30

【0079】

本発明に用いられる一般式(17)で表される化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に用いられる一般式(17)で表される化合物の支持体上での量は、耐刷性及び耐汚れ性の改良の観点から 1 mg/m^2 以上 100 mg/m^2 以下が好ましく、 2 mg/m^2 以上 80 mg/m^2 以下がより好ましく、 3 mg/m^2 以上 50 mg/m^2 以下が特に好ましい。

40

【0080】

官能基Xを有する化合物を表面に有する支持体の作製は、例えば、支持体基板上に官能基Xを有する化合物を塗設する、支持体基板上に官能基Xを有する化合物を含有する溶液に浸漬するなど、常法により行うことができる。具体的には、官能基Xを有する化合物を、適当な溶剤、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、アニソール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロリド、クロロベンゼ

50

ン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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、N,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、水等に溶解あるいは分散し、必要により、界面活性剤等の成分を加えて塗布液や浸漬液を調製し、これを支持体に塗布あるいはこれに支持体を浸漬し、乾燥する等の方法が用いられる。塗布液や浸漬液の調製方法、塗布方法、浸漬方法、乾燥方法等は、当業者が適宜選択することができる。

【0081】

官能基Xを有する化合物を表面に有する支持体は、その表面の空中水滴接触角が 70° 以上である。支持体表面の空中水滴接触角の測定は、以下のようにして行うことができる。即ち、 25°C の雰囲気下において、測定すべき支持体上に、蒸留水 $1\sim 3\mu\text{L}$ を着滴し、安定させるために60秒間経過した後、協和界面科学(株)製の接触角計DAC-VZ型を用いて、一般的な $\theta/2$ 法に基づき空中水滴接触角を測定する。 $\theta/2$ 法とは図6に示すように水滴表面と支持体表面の接点Aと水滴の頂点Bを結んだ線が支持体表面となす角を θ_1 、点Aにおける水滴の接線と支持体表面がなす角を θ (=接触角)とすると $\theta = 2\theta_1$ が成り立つことから接触角を求める方法である。

支持体表面の空中水滴接触角は、 75° 以上が好ましく、 80° 以上がより好ましい。

【0082】

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、上記の特性以外は、特に限定されず、寸度的に安定な板状の支持体であればよい。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、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)、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。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が好ましい。

【0083】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。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、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、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、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0084】

アルミニウム支持体の厚さは $0.1\sim 0.6\text{mm}$ であるのが好ましく、 $0.15\sim 0.4\text{mm}$ であるのがより好ましく、 $0.2\sim 0.3\text{mm}$ であるのが更に好ましい。

【0085】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、本発明の接触角変化の幅が大きくなり、感光層と支持体との密着性の確保が容易になり、耐汚れ性が良好になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0086】

アルミニウム板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、機械的粗

10

20

30

40

50

面化处理、電気化学的粗面化处理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理）、化学的粗面化处理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理）が挙げられる。

機械的粗面化处理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化处理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0087】

粗面化处理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、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を施される。

10

【0088】

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させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸また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。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変るので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温度5~70℃、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5~4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

20

【0089】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでもよいが、上層との接着性、本発明のpH2~10の水溶液による処理後の親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化处理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。

30

【0090】

封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。

【0091】

親水化处理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の明細書に記載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等が挙げられる。

40

【0092】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、片側あるいは両側に、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官能基Xを有する化合物を含有する層との間に設けた場合には、官能基Xを有する化合物を含有する層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、

50

金属酸化物微粒子やマット剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0093】

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2 μmであるのが好ましい。この範囲内で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15～0.65であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0094】

本発明に係る支持体は、その上に感光層を形成することで平版印刷版原版とすることができる。中でも、pH2～10の水溶液により現像することが可能な感光層を用いた簡易現像型平版印刷版の支持体として用いた場合、優れた耐刷性と汚れ防止性能を発揮する平版印刷版原版を提供することができる。

10

【0095】

[平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、上記空中水滴接触角が70°以上の表面を有する支持体上に感光層を有することを特徴とする。平版印刷版原版は、主としてその感光層(以下、画像形成層ともいう)の特性により、(1)ラジカル重合型平版印刷版原版、(2)熱融着型平版印刷版原版、(3)極性変換型平版印刷版原版等があり、本発明の平版印刷版原版はこのいずれでもよい。

最初に、ラジカル重合型平版印刷版原版について記載する。

20

[感光層]

ラジカル重合型平版印刷版原版における感光層は、重合性化合物、重合開始剤、バインダーポリマー、増感色素、その他の成分を含む。以下に、感光層を構成する各成分について説明する。

【0096】

(重合性化合物)

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。こ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ことができる。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、またはそれらの共重合体ならびにそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と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あるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、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、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

30

40

【0097】

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のモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、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

50

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（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

10

【0098】

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、ヘキサン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-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

20

【0099】

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。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。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。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。

30

【0100】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に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号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0101】

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。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号公報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。

40

【0102】

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

50

に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される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。

【0103】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0104】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報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。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0105】

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、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号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報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号公報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。更に日本接着協会誌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。

【0106】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体や後述の保護層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0107】

上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施する。

【0108】

(重合開始剤)

本発明に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルを発生し、重

10

20

30

40

50

合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このような重合開始剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

【0109】

上記の重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物が挙げられる。

【0110】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry", 1 (No. 3) (1970)に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

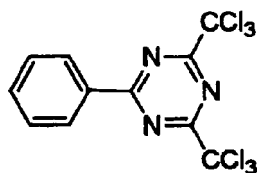
【0111】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（ α , α , β -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブタジエニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

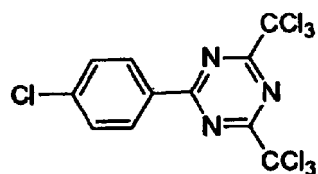
【0112】

【化 2 2】

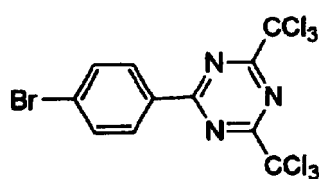
(I)-1



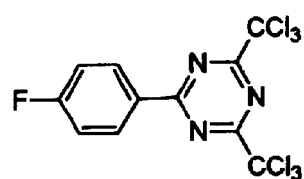
(I)-2



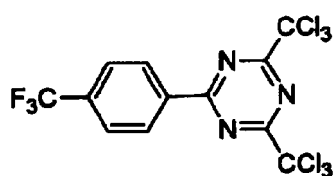
(I)-3



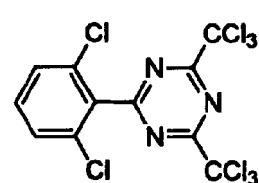
(I)-4



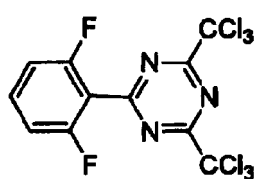
(I)-5



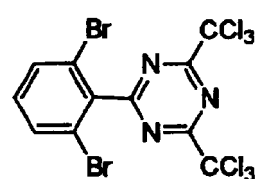
(I)-6



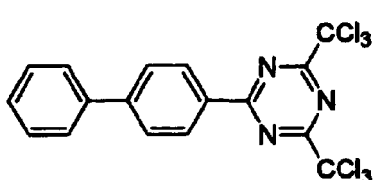
(I)-7



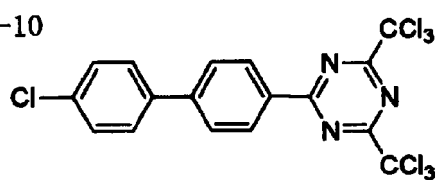
(I)-8



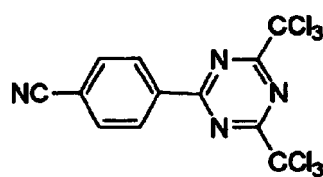
(I)-9



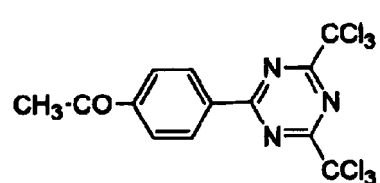
(I)-10



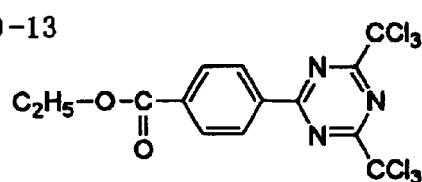
(I)-11



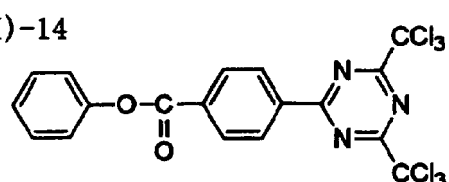
(I)-12



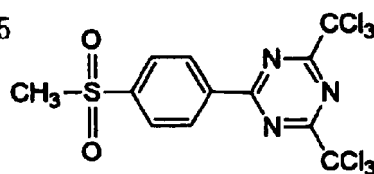
(I)-13



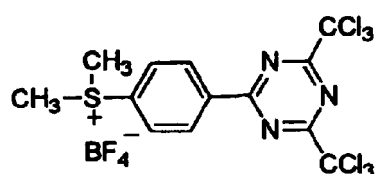
(I)-14



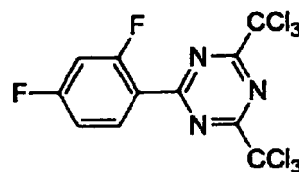
(I)-15



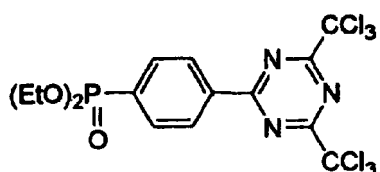
(I)-16



(I)-17

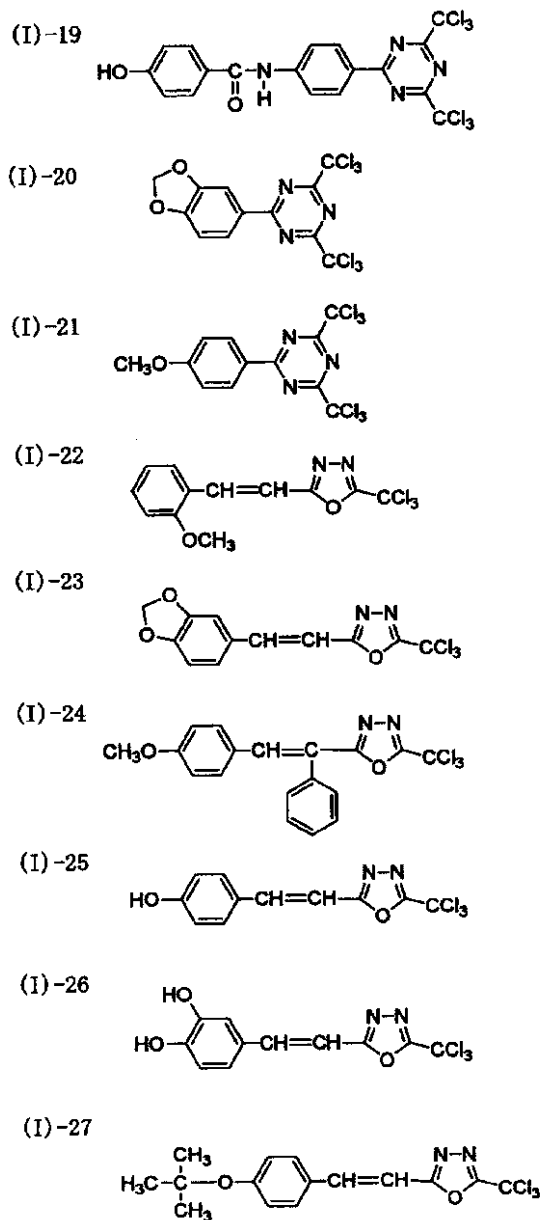


(I)-18



【 0 1 1 3】

【化 2 3】



10

20

30

【0114】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドトキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

40

50

【0115】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0116】

上記有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2, 5-オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (tert-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (tert-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ(tert-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(tert-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

【0117】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)フェニル)チタニウム、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

【0118】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル

）ビイジダゾール、2，2'-ビス（o，o'-ジクロロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール、2，2'-ビス（o-ニトロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール、2，2'-ビス（o-メチルフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール、2，2'-ビス（o-トリフルオロメチルフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0119】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

10

【0120】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

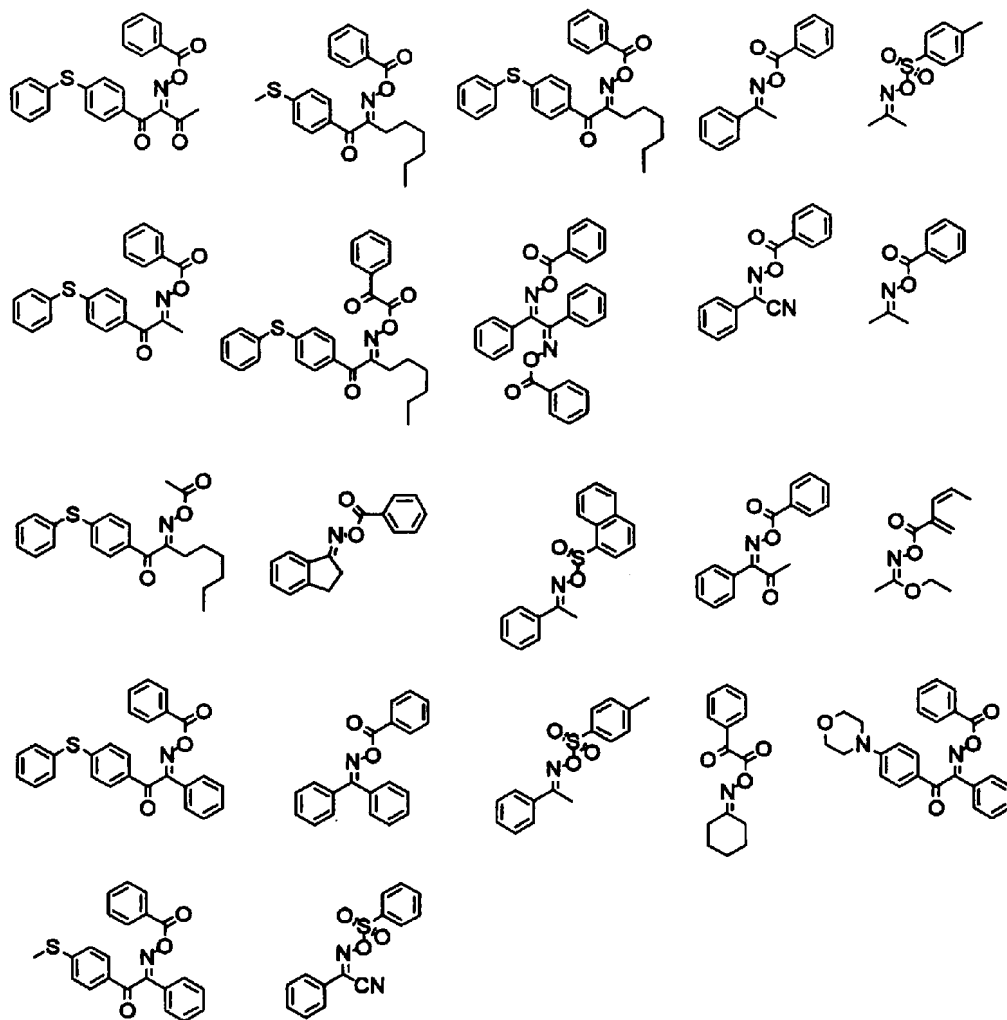
20

【0121】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物が挙げられる。具体例としては、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0122】

【化 2 4】



10

20

【0123】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同第4, 069, 056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同第390, 214号、同第233, 567号、同第297, 443号、同第297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同第161, 811号、同第410, 201号、同第339, 049号、同第4, 760, 013号、同第4, 734, 444号、同第2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同第3, 604, 580号、同第3, 604, 581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

30

40

【0124】

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開

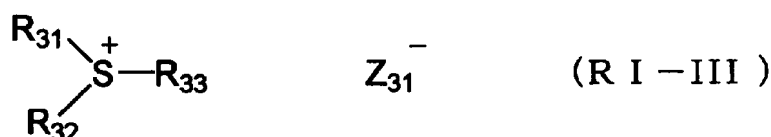
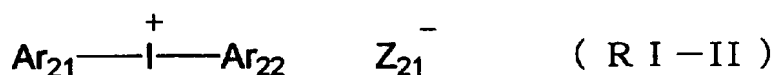
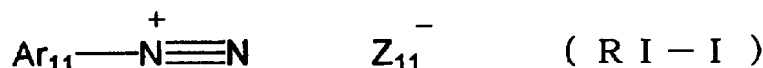
50

始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I)～(R I - I I I)で表されるオニウム塩である。

【0125】

【化25】



【0126】

式(R I - I)中、 Ar_{11} は置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数12以下のアルキル基、炭素数12以下のアルケニル基、炭素数12以下のアルキニル基、炭素数12以下のアリール基、炭素数12以下のアルコキシ基、炭素数12以下のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数12以下のアルキルアミノ基、炭素数12以下のジアルキルアミノ基、炭素数12以下のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数12以下のチオアルキル基、炭素数12以下のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11}^{-} は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0127】

式(R I - I I)中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数12以下のアルキル基、炭素数12以下のアルケニル基、炭素数12以下のアルキニル基、炭素数12以下のアリール基、炭素数12以下のアルコキシ基、炭素数12以下のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数12以下のアルキルアミノ基、炭素数12以下のジアルキルアミノ基、炭素数12以下のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数12以下のチオアルキル基、炭素数12以下のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^{-} は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

【0128】

式(R I - I I I)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル

10

20

30

40

50

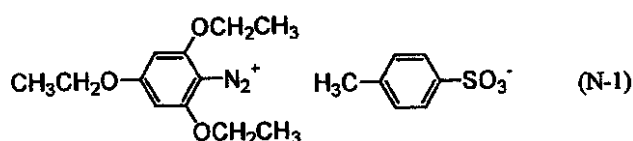
基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数 12 以下のアルキル基、炭素数 12 以下のアルケニル基、炭素数 12 以下のアルキニル基、炭素数 12 以下のアリール基、炭素数 12 以下のアルコキシ基、炭素数 12 以下のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 12 以下のアルキルアミノ基、炭素数 12 以下のジアルキルアミノ基、炭素数 12 以下のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 12 以下のチオアルキル基、炭素数 12 以下のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は 1 価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開 2001-343742 号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

10

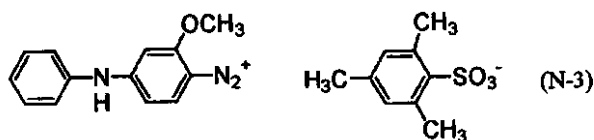
以下に、オニウム塩の具体例を示す。

【0129】

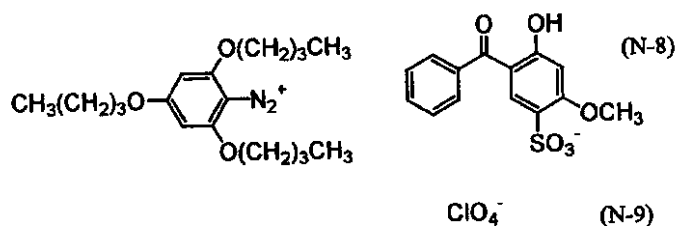
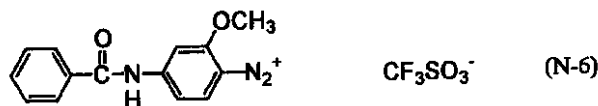
【化 26】



20



30

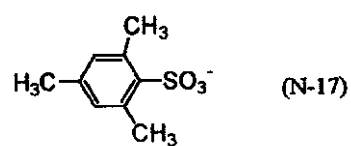
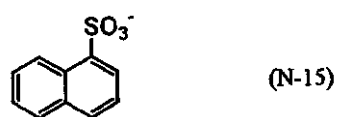
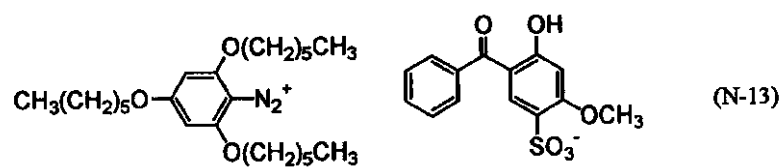
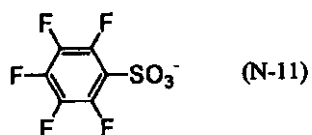
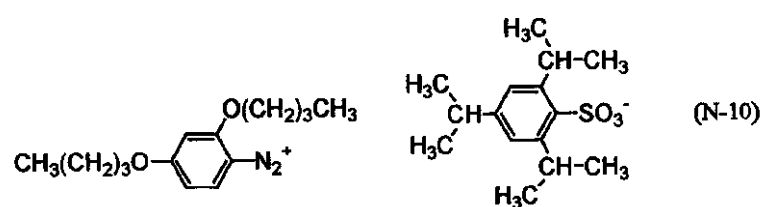


40



【0130】

【化 2 7】



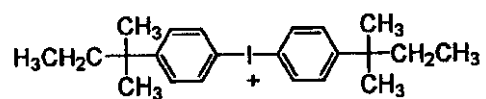
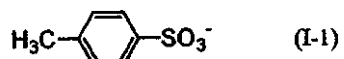
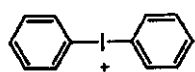
【 0 1 3 1】

10

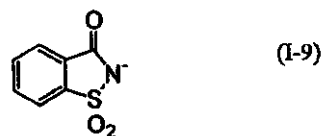
20

30

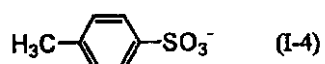
【化 2 8】



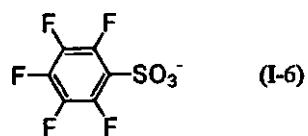
10



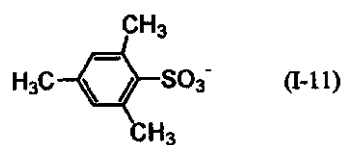
(I-9)



(I-10)



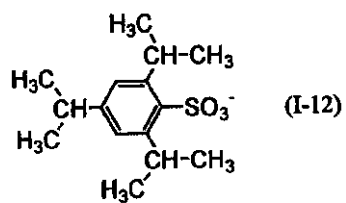
(I-6)



(I-11)



(I-7)

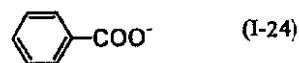
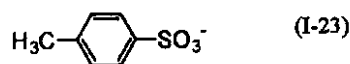
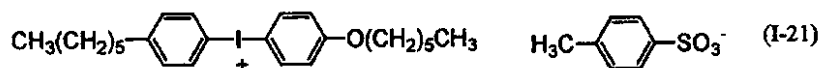
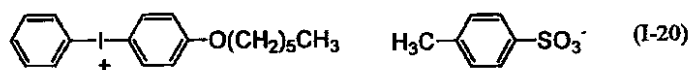
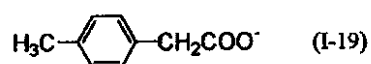
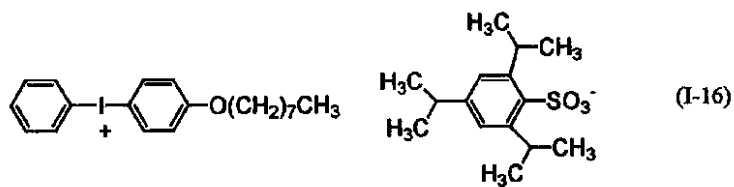
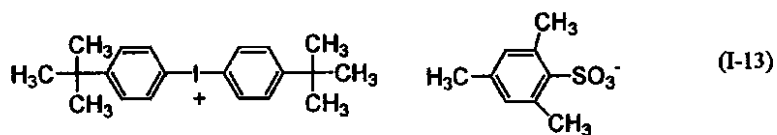


(I-12)

【 0 1 3 2 】

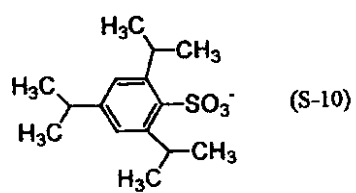
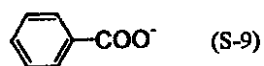
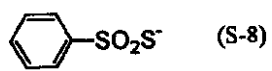
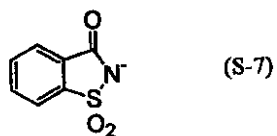
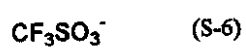
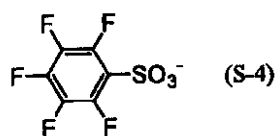
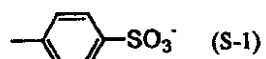
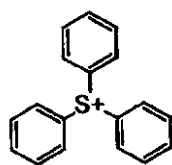
30

【化 2 9】



【 0 1 3 3 】

【化 3 0】



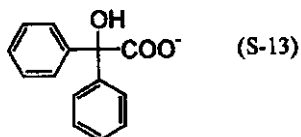
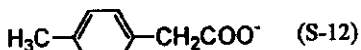
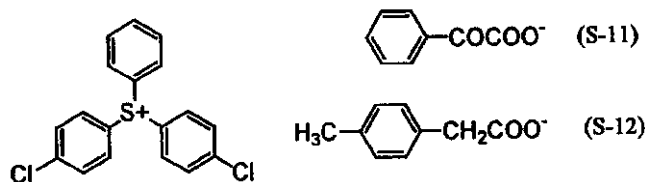
【 0 1 3 4】

10

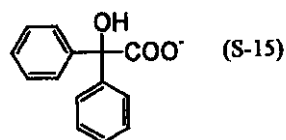
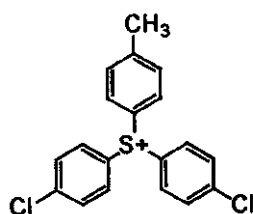
20

30

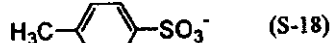
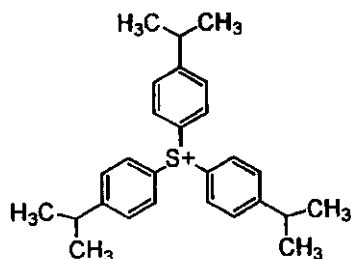
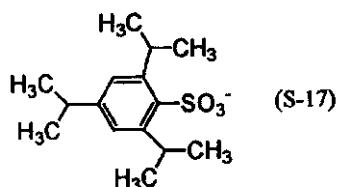
【化 3 1】



10



20



30

【0135】

重合開始剤は、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。

【0136】

40

重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。

【0137】

(バインダーポリマー)

本発明の感光層に使用可能なバインダーポリマーとしては、非水溶性ポリマーが好ましく用いられる。さらに、本発明に使用可能なバインダーポリマーは、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸基を実質的に含有しないものが好ましく、バインダーポリ

50

マーの酸価（ポリマー 1 g あたりの酸含率を化学等量数で表したもの）は、 0.3 meq/g 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 0.1 meq/g 以下である。

すなわち、本発明に使用可能なバインダーポリマーは、水および pH 10 以上の水溶液に対し不溶であることが好ましく、バインダーポリマーの水および pH 10 以上の水溶液に対する溶解度が、 $0.5 \text{ 質量\%}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1 \text{ 質量\%}$ 以下である。このようなバインダーポリマーを用いることによって、感光層の膜強度、耐水性および着肉性が向上して、耐刷性の向上が得られる。

【0138】

バインダーポリマーとしては、本発明の平版印刷版原版の性能を損なわない限り、好ましくは、上記特性範囲であれば、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。

このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂が好ましく、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が好ましい。より具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルと（メタ）アクリル酸エステルのエステル残基（ $-\text{COOR}$ ）の R に $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 単位または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 単位を含む（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体が特に好ましい。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好ましいアルキル基は、炭素数 1～5 のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。好ましい（メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸ベン

【0139】

さらに、バインダーポリマーには、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性をもたせることができる。

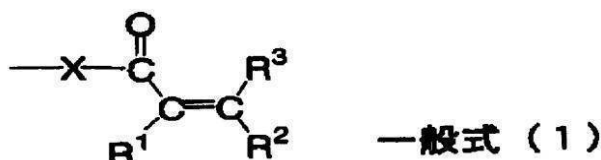
バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、架橋性官能基をポリマーの主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

【0140】

ここで架橋性官能基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性官能基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式（1）～（3）で表される官能基が特に好ましい。

【0141】

【化 3 2】



【0142】

上記一般式（1）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 R^1 としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性の高いことからより好ましい。 R^2 、 R^3 としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置

換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性の高いことからより好ましい。

【0143】

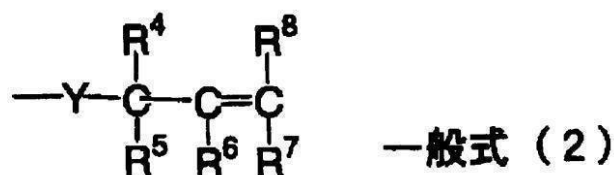
Xは、酸素原子、硫黄原子、または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子または1価の有機基を表す。1価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。 R^{12} としては、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0144】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【0145】

【化33】



【0146】

上記一般式(2)において、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表す。 $R^4 \sim R^8$ としては、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がより好ましい。

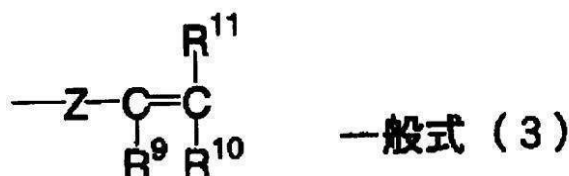
【0147】

導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。

Yは、酸素原子、硫黄原子、または $-N(R^{12})-$ を表す。 R^{12} は、一般式(1)の R^{12} と同義であり、好ましい例も同様である。

【0148】

【化34】



【0149】

上記一般式(3)において、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。1価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。 R^9 としては、水素原子、メチル基がラジカル反応性の高いことから好ましい。 R^{10} 、 R^{11} としては、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有

してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性の高いことからより好ましい。

【0150】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)におけるものと同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹³としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、

10

なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

上記の中でも、側鎖に架橋性基を有する(メタ)アクリル酸共重合体およびポリウレタンがより好ましい。

【0151】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル(重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子(例えば、架橋性官能基に隣接する炭素原子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

20

【0152】

バインダーポリマー中の架橋性官能基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合性不飽和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

【0153】

また、水溶液に対する現像性向上という観点からバインダーポリマーは親水的であることが好ましく、さらに耐刷性向上という観点からバインダーポリマーは感光層中に含まれる重合性化合物と相溶性が良いことが重要であり、すなわち親油的であることが好ましい。このような見地から本発明では、現像性と耐刷性を向上させるためバインダーポリマー中に親水性基と親油性基とを含有させることも有効である。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、エチレンオキシ基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホネート基、ホスホネート基等が好適に挙げられる。

30

【0154】

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であるのが好ましい。

40

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0155】

バインダーポリマーは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、感光層の全固形分に対して、5~90質量%であり、10~70質量%であるのが好ましく、10~60質量%であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0156】

(増感色素)

50

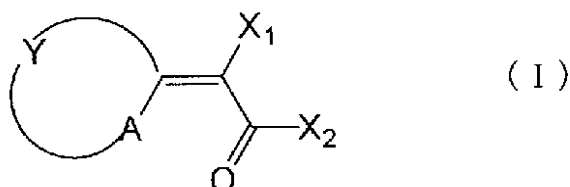
感光層は、露光光源の波長に対応した増感色素を含有することが好ましい。増感色素は、使用する用途等に応じて適宜選択されるものであり、特に限定されるものではないが、350～1200nmに吸収を有する増感色素が有用であり、例えば、350nm～450nmの光を吸収する増感色素、赤外線吸収剤等が挙げられる。
 <350nm～450nmの光を吸収する増感色素>

本発明で用いられる350nm～450nmの光を吸収する増感色素は、350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つことが好ましい。この様な増感色素としては、例えば、下記一般式(I)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(II)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(III)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(IV)で表されるアントラセン類等を挙げることができる。

10

【0157】

【化35】



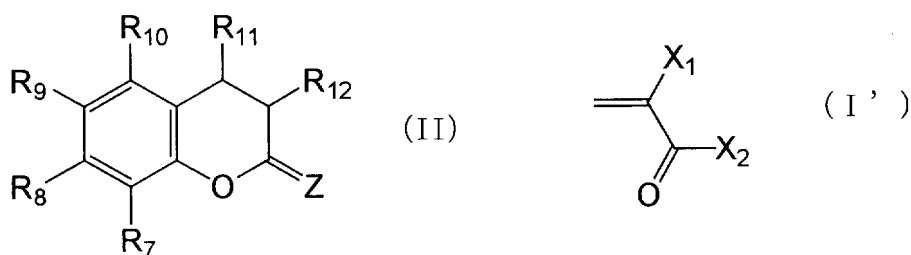
【0158】

20

(式中、AはS原子もしくは、NR₆を表し、R₆は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【0159】

【化36】



30

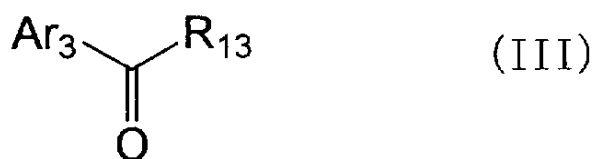
【0160】

(式中、=Zは、オキシ基、チオキシ基、イミノ基または上記部分構造式(I')で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(I)と同義であり、R₇～R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【0161】

【化37】

40



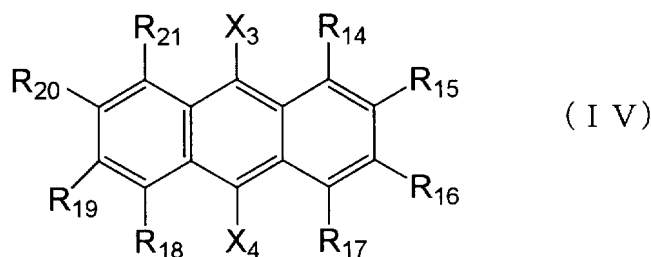
【0162】

(式中Ar₃は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R₁₃は一価の非金属原子団を表す。より好ましいR₁₃は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar₃とR₁₃が互いに結合して環を形成してもよい。)

50

【0163】

【化38】



10

【0164】

(式中、 X_3 、 X_4 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に、1価の非金属原子団を表し、より好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

【0165】

一般式(I)から(IV)における、 X_1 から X_4 、 R_6 から R_{21} で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、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、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等)、

20

30

40

【0166】

アリール基(例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル

50

基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントレン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フェナルザジン、フラザン等のヘテロアリール環から誘導される基)、アルケニル基(例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、

10

【0167】

メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、

20

30

【0168】

N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO₃H₂)およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基(-

40

50

$\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以後、アリーールフォスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の基のうち、水素原子、アルキル基、アリーール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【0169】

一般式 (I) に於ける Y が隣接する A および、隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7 員の含窒素あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは 5、6 員の複素環がよい。

【0170】

含窒素複素環の例としては例えば、L.G.Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73,532 6-5358(1951). および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類 (例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニル)チアゾール、4-(2-チエニル)チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類 (例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] チアゾール、ナフト [2, 1] チアゾール、5-メトキシナフト [2, 1] チアゾール、5-エトキシナフト [2, 1] チアゾール、8-メトキシナフト [1, 2] チアゾール、7-メトキシナフト [1, 2] チアゾール等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等)、オキサゾール類 (例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] オキサゾール、ナフト [2, 1] オキサゾール等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] セレナゾール、ナフト [2, 1] セレナゾール等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン等)、ベンズイミダ

10

20

30

40

50

ゾール類（例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等）、3, 3-ジアルキルインドレニン類（例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5, -トリメチルインドレニン、3, 3, 7, -トリメチルインドレニン等）、ピリジン類（例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等）等を挙げることができる。

【0171】

また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3-296759号公報記載の色素類におけるジチオール部分構造をあげることができる。

具体例としては、ベンゾジチオール類（例えば、ベンゾジチオール、5-*t*-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール等）、ナフトジチオール類（例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等）、ジチオール類（例えば、4, 5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジメトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール等を挙げることができる。

【0172】

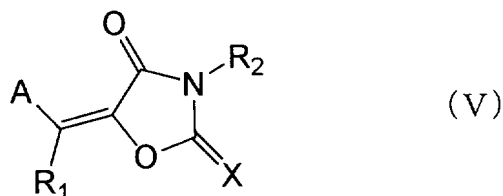
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合、例えばベンゾチアゾール骨格の場合は、3-置換-2(3H)-ベンゾチアゾリデン基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0173】

350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ化合物としての増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(V)で表される色素である。

【0174】

【化39】



【0175】

(一般式(V)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子または=N(R₃)をあらわす。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR₁あるいはR₂とR₃はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

【0176】

一般式(V)について更に詳しく説明する。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【0177】

R₁、R₂およびR₃の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シク

ロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0178】

置換アルキル基の置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、

【0179】

アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO₃H₂)およびその共役塩基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))およびその共役塩基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃H(aryl))およびその共役塩基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0180】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

10

【0181】

ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環基が用いられ、特に好ましいヘテロアリール基の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インドゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フェナルザジン、フラザン等のヘテロアリール環から誘導される基があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

20

【0182】

アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 (G_1CO-) における G_1 としては、水素原子、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 (-F、-Br、-Cl、-I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

30

40

【0183】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0184】

前記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、

50

アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルエチル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルオクチル基、ホスフォナトブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォナトブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォナトブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0185】

R₁、R₂およびR₃として好ましいアリアル基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0186】

R₁、R₂およびR₃として好ましい置換アリアル基の具体例としては、前述のアリアル基の環形成炭素原子上に置換基として、水素原子を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリアル基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブ

チニルフェニル基等を挙げることができる。

【0187】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換もしくは非置換のアルケニル基及び置換もしくは非置換のヘテロアリール基の具体例としては、前述のアルケニル基及びヘテロアリール基に関して記載したものと同様のものを挙げることができる。

【0188】

次に、一般式(V)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環基及びヘテロ環基の具体例としては、一般式(V)中の R_1 、 R_2 および R_3 で記載したアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。

10

【0189】

上記一般式(V)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られる。具体的には、特公昭59-28329号公報の記載を参照して合成することができる。

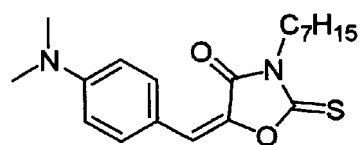
【0190】

以下に一般式(V)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D41)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

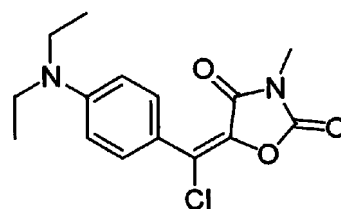
【0191】

20

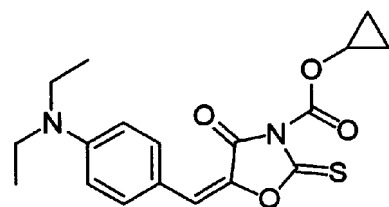
【化 4 0】



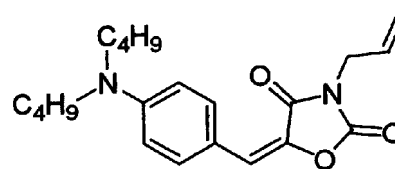
(D1)



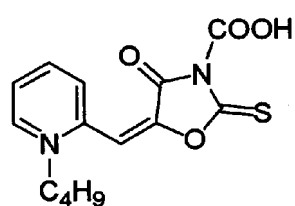
(D2)



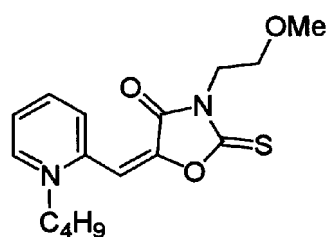
(D3)



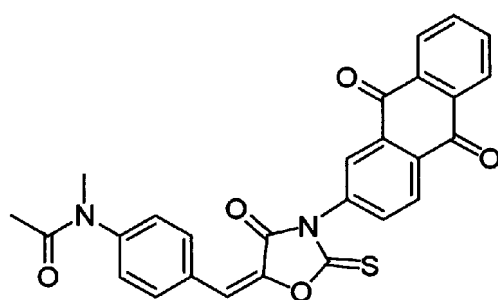
(D4)



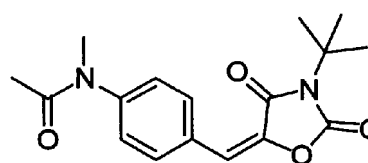
(D5)



(D6)



(D7)



(D8)

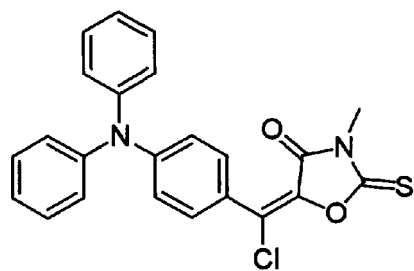
【 0 1 9 2】

10

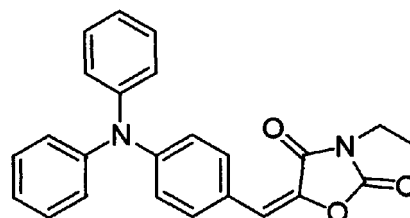
20

30

【化 4 1】

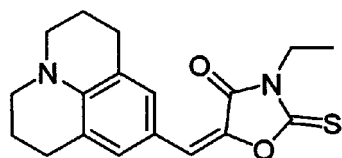


(D9)

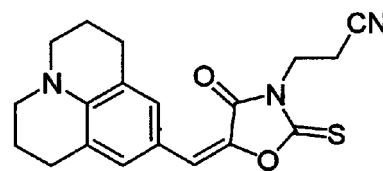


(D10)

10

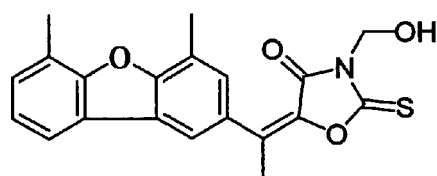


(D11)

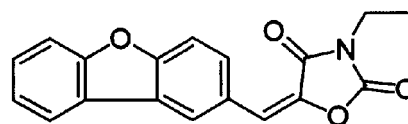


(D12)

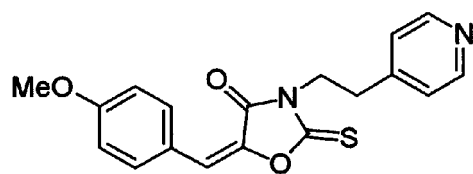
20



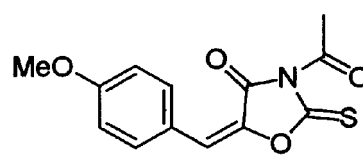
(D13)



(D14)



(D15)

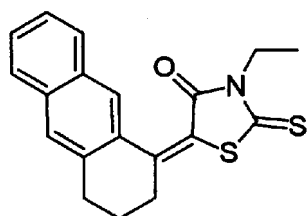


(D16)

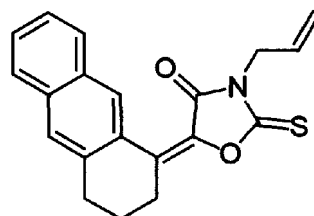
30

【 0 1 9 3】

【化 4 2】

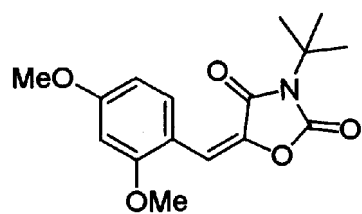


(D17)

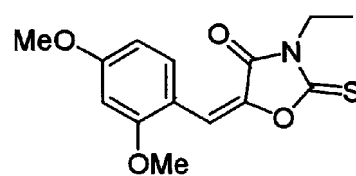


(D18)

10

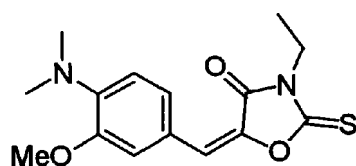


(D19)

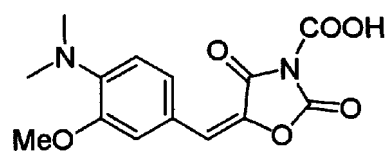


(D20)

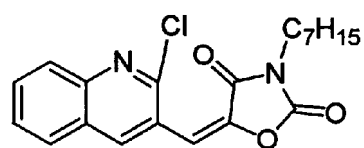
20



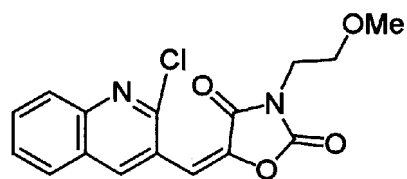
(D21)



(D22)



(D23)

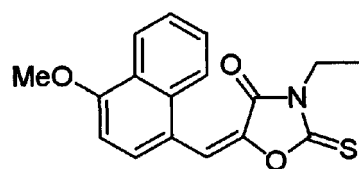


(D24)

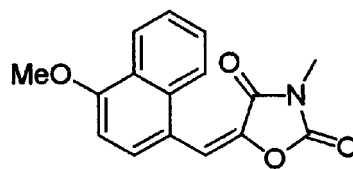
30

【 0 1 9 4】

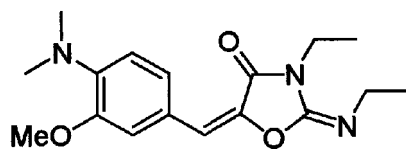
【化 4 3】



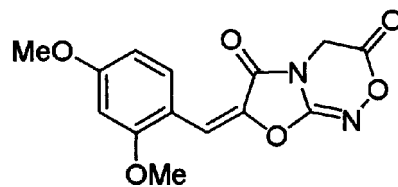
(D25)



(D26)



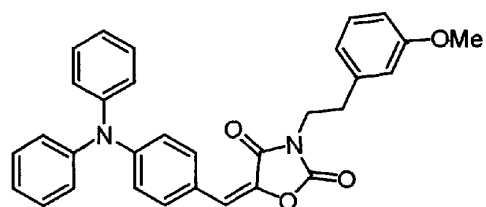
(D27)



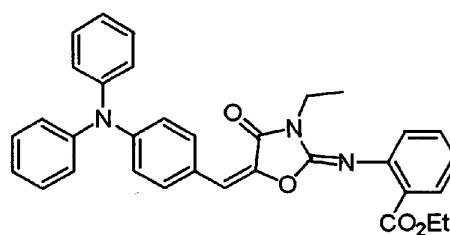
(D28)

【 0 1 9 5】

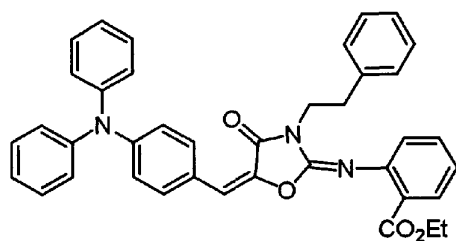
【化 4 4】



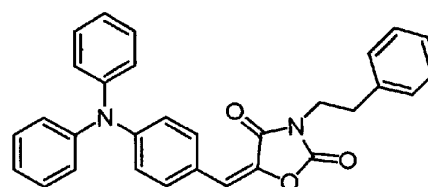
(D29)



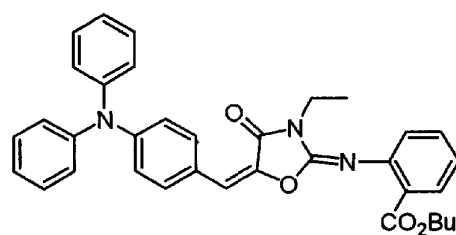
(D30)



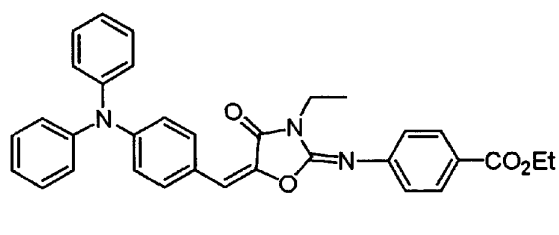
(D31)



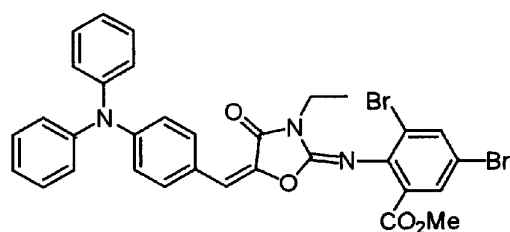
(D32)



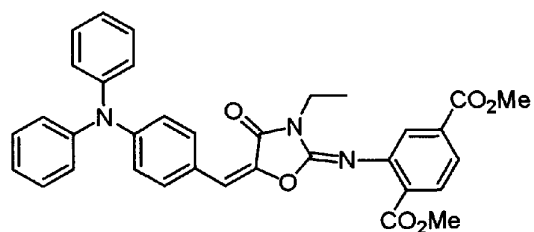
(D33)



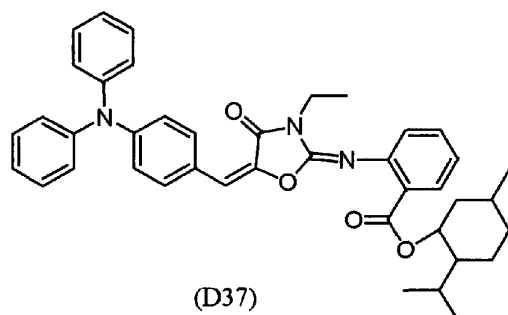
(D34)



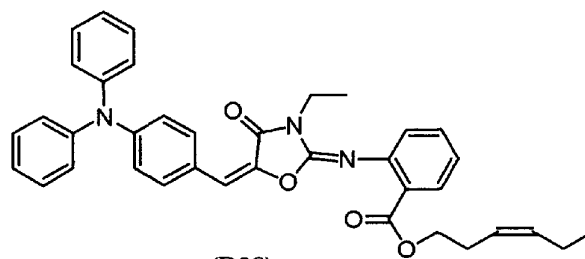
(D35)



(D36)



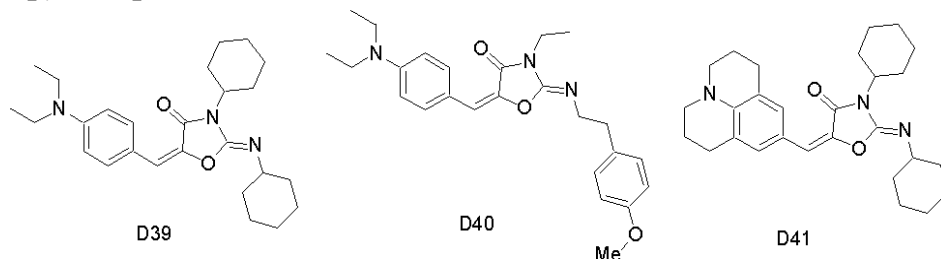
(D37)



(D38)

【 0 1 9 6 】

【化 4 5】



【0197】

上記 350 nm～450 nm の波長域に吸収極大を持つ増感色素は、感光層の全固形分に対して、1.0～10.0 質量% の範囲で使用されるのが好ましい。より好ましくは 1.5～8.0 質量% の範囲である。

10

【0198】

<赤外線吸収剤>

赤外線吸収剤は、赤外線レーザーに対する感度を高めるために用いられる成分である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。本発明において好ましく使用される赤外線吸収剤は、波長 760～1200 nm に吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0199】

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

20

【0200】

好ましい染料としては、例えば、特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 60-78787 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696 号、特開昭 58-181690 号、特開昭 58-194595 号等の公報に記載されているメチン染料、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 号等の公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第 434,875 号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

30

【0201】

また、米国特許第 5,156,938 号明細書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 号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号公報（米国特許第 4,327,169 号明細書）記載のトリメチンチオピリリウム塩、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 号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号公報記載のシアニン色素、米国特許第 4,283,475 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514 号、同 5-19702 号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第 4,756,993 号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

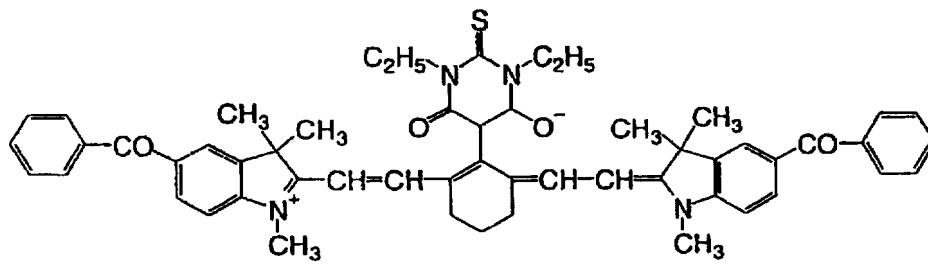
40

【0202】

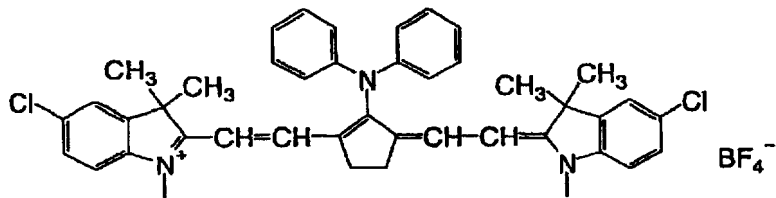
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開 2002-278057 号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0203】

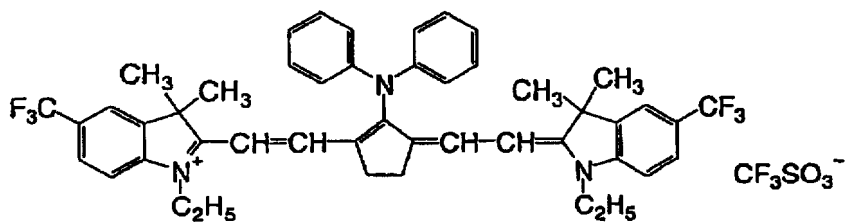
【化 4 6】



10



20



【0204】

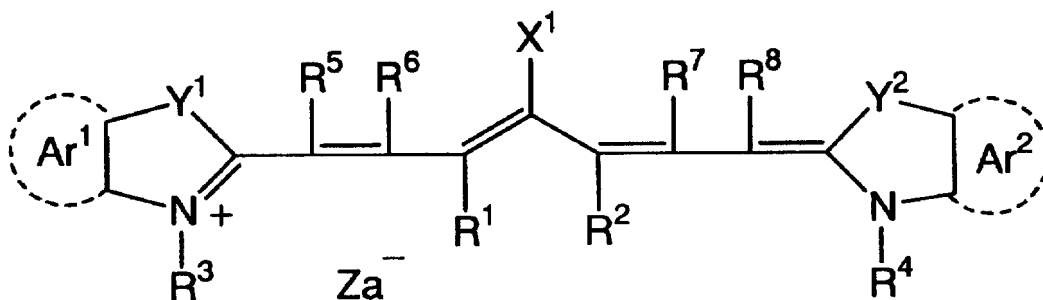
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式 (I) で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0205】

【化 4 7】

30

一般式 (I)



40

【0206】

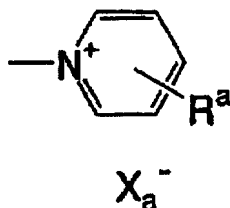
一般式 (I) 中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1～12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1

50

～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。Xa⁻は後述するZa⁻と同義であり、R^aは、水素原子、アルキル基、リール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0207】

【化48】



10

【0208】

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R¹及びR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0209】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(I)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZa⁻は必要ない。好ましいZa⁻は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びアリアルスルホン酸イオンである。

20

30

【0210】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げるができる。

【0211】

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

40

【0212】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0213】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げ

50

られる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0214】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。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。

10

【0215】

顔料の粒径は0.01～10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05～1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1 μm の範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の感光層中での良好な安定性と均一性が得られる。

【0216】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペルザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

20

【0217】

これらの赤外線吸収剤はマイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

【0218】

添加量としては、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.3～1.3の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、0.4～1.2の範囲である。この範囲で、感光層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

30

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版原版として必要な範囲において適宜決定される厚みの感光層を形成し、その反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0219】

（共増感剤）

ある種の添加剤を用いることで、感光層の感度をさらに向上させることができる。そのような化合物を、本発明では共増感剤という。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。すなわち、先述の光重合開始系の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、過酸化合物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。共増感剤は、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

40

【0220】

（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素－ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素－ハロゲン結合が解裂し、活性ラジ

50

カルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル-*s*-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアリアルスルホニウム塩類、*N*-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

10

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0221】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリアルアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、*N*-フェニルグリシン類、*N*-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

20

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0222】

α -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- α 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、*N*-OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげることができる。

スルフィオン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリアルスルフィオン酸ナトリウム等を挙げることができる。

30

【0223】

(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物

ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

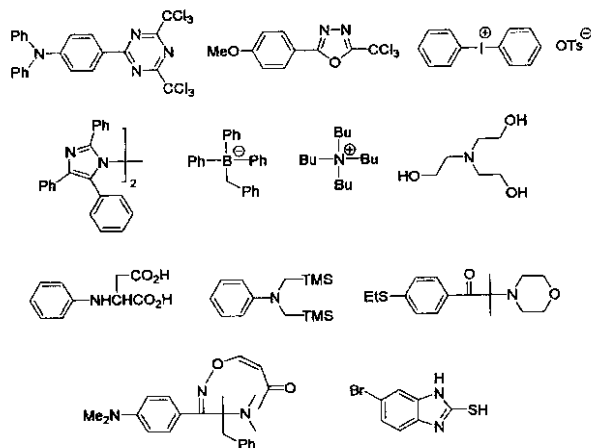
【0224】

40

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開平9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものはない。

【0225】

【化 4 9】



10

【0 2 2 6】

これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、平版印刷版原版の感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素、重合開始剤、重合性化合物、その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量は重合性化合物100質量部に対し0.05～100質量部、好ましくは1～80質量部、さらに好ましくは3～50質量部の範囲である。

20

【0 2 2 7】

(マイクロカプセル)

本発明においては、上記の感光層構成成分および後述のその他の構成成分を感光層に含有させる方法として、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、構成成分の一部をマイクロカプセルに内包させて感光層に添加することができる。その場合、各構成成分はマイクロカプセル内および外に、任意の比率で含有させることが可能である。

【0 2 2 8】

感光層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライイング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0 2 2 9】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロ

50

カプセル壁に、上記の非水溶性高分子に導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

【0230】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、0.01～3.0 μmが好ましい。0.05～2.0 μmがさらに好ましく、0.10～1.0 μmが特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0231】

(界面活性剤)

本発明において、感光層には、現像性の促進および塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

【0232】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0233】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0234】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0235】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチ

レン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0236】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

10

【0237】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

【0238】

(親水性ポリマー)

20

本発明においては、現像性の向上、マイクロカプセルの分散安定性の向上などのため、親水性ポリマーを感光層に含有させることができる。親水性ポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0239】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、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、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である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コポリマー、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、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

30

40

【0240】

親水性ポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。親水性ポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

親水性ポリマーの感光層への含有量は、感光層全固形分の20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0241】

(着色剤)

50

本発明では、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#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（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（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報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、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

10

【0242】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層の全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

【0243】

（焼き出し剤）

本発明の感光層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

20

【0244】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土ケ谷化学（株）製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルピンク#312〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルレッド5B〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルスカーレット#308〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルレッドOG〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルレッドRR〔オリエント化学工業（株）製〕、オイルグリーン#502〔オリエント化学工業（株）製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土ケ谷化学工業（株）製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアシルアミノ-4-p-N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp, p', p"-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、Pergascript Blue SRB（チバガイギー社製）等のロイコ染料が挙げられる。

30

40

【0245】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレトラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3

50

ー（N，N－ジエチルアミノ）－6－メチル－7－キシリジノフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－6－メチル－7－クロロフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－7－（4－クロロアニリノ）フルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－7－クロロフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－7－ベンジルアミノフルオラン、3－（N，N－ジエチルアミノ）－7，8－ベンゾフルオラン、3－（N，N－ジブチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N，N－ジブチルアミノ）－6－メチル－7－キシリジノフルオラン、3－ピペリジノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－ピロリジノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3，3－ビス（1－エチル－2－メチルインドール－3－イル）フタリド、3，3－ビス（1－n－ブチル－2－メチルインドール－3－イル）フタリド、3，3－ビス（p－ジメチルアミノフェニル）－6－ジメチルアミノフタリド、3－（4－ジエチルアミノ－2－エトキシフェニル）－3－（1－エチル－2－メチルインドール－3－イル）－4－ザフタリド、3－（4－ジエチルアミノフェニル）－3－（1－エチル－2－メチルインドール－3－イル）フタリド、などが挙げられる。

【0246】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、感光層固形分に対して0.01～15質量％の割合である。

【0247】

（重合禁止剤）

本発明の感光層には、感光層の製造中または保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、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が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、感光層の全固形分に対して、約0.01～約5質量％であるのが好ましい。

【0248】

（高級脂肪酸誘導体）

本発明の感光層には、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誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、感光層の全固形分に対して、約0.1～約10質量％であるのが好ましい。

【0249】

（可塑剤）

本発明の感光層は可塑剤を含有してもよい。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。可塑剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、約30質量％以下であるのが好ましい。

【0250】

(無機微粒子)

本発明の感光層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5 nm～10 μmであるのが好ましく、0.5～3 μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、感光層中に安定に分散して、感光層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

10

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機微粒子の含有量は、感光層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0251】

(親水性低分子化合物)

本発明の感光層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩や、テトラエチルアミン塩酸塩等の有機4級アンモニウム塩等が挙げられる。

20

【0252】

(感光層の形成)

本発明の感光層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、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,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質量%である。

30

本発明の感光層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

40

【0253】

塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3～3.0 g/m²が好ましい。この範囲内で、良好な感度と感光層の良好な皮膜特性が得られる。

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、バーコーター塗布、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。

【0254】

〔保護層〕

50

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層（酸素遮断層）を設けることが好ましい。本発明に用いられる保護層は25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $1.0 \leq A \leq 20$ (mL/m²・day)であることが好ましい。酸素透過性Aが 1.0 (mL/m²・day)未満で極端に低い場合は、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。逆に、酸素透過性Aが 20 (mL/m²・day)を超えて高すぎる場合は感度の低下を招く。酸素透過性Aは、より好ましくは $1.5 \leq A \leq 12$ (mL/m²・day)、更に好ましくは $2.0 \leq A \leq 10.0$ (mL/m²・day)の範囲である。また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることである。この様な保護層に関する工夫が従来なされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

10

【0255】

保護層の材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

20

【0256】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては加水分解度が71~100モル%、重合繰返し単位が300から2400の範囲のものをあげることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20~95質量%、より好ましくは、30~90質量%である。

30

【0257】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシル変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。

40

【0258】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5~80質量%、好ましくは10~60質量%、さらに好ましくは15~30質量%である。

50

【0259】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ防止性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。上記ポリビニルアルコール（PVA）等の高分子化合物の分子量は、2000～1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは2万～300万範囲のものが適当である。

【0260】

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

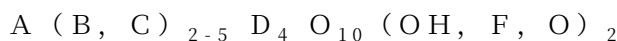
【0261】

また、感光層との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドンービニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0262】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。

ここで無機質の層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式



〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0263】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0264】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、10～15Å程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他

の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【0265】

本発明で使用する無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

10

【0266】

本発明で使用する無機質層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20 μm 、好ましくは0.5～10 μm 、特に好ましくは1～5 μm である。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μm 以下、好ましくは、0.05 μm 以下、特に好ましくは、0.01 μm 以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50nm、面サイズが1～20 μm 程度である。

20

【0267】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

【0268】

保護層中の無機質層状化合物の含有量は、保護層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これら無機質の層状化合物の合計の量が上記の質量比であることが好ましい。

30

【0269】

次に、保護層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に無機質層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物の5～10質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。

40

【0270】

この保護層塗布液には、上記無機質層状化合物の他に、塗布性を向上させるための界面活性剤や皮膜の物性を改良するための水溶性可塑剤など公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、この塗布液には、感光層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

50

【0271】

このように調製された保護層塗布液を、感光層の上に塗布し、乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤はバインダーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポリマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書または特公昭55-49729号公報に記載されている方法など公知の方法を適用することができる。具体的には、例えば、保護層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等が挙げられる。

【0272】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。

【0273】

〔バックコート層〕

必要に応じて、支持体の裏面にバックコート进行設けることができる。バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0274】

次に、熱融着型平版印刷版原版について説明する。

<熱融着型画像形成層>

熱融着型平版印刷版原版における画像形成層は熱融着性微粒子を含有し、熱融着性微粒子は融着した形態、すなわちラテックスフィルム構造を有していてもよい。

【0275】

本発明に用いる熱融着性微粒子としては、熱融着性ポリマー微粒子が好適である。

【0276】

かかる微粒子を形成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール等のモノマーから得られるホモポリマーまたはコポリマーもしくはそれらの混合物を挙げることができる。この中でもより好ましいものとして、ポリスチレン、ポリメタアクリル酸メチルを挙げることができる。

【0277】

これらの微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、ポリマーを有機溶剤に溶解し水に乳化分散した後に溶剤を蒸発させる方法（溶剤蒸発法）、機械的に分散する方法等により作製できる。

【0278】

本発明に用いられる熱融着性微粒子を形成するための熱融着性ポリマーとして、熱により反応する官能基（熱反応性基）を有するポリマーを用いることもできる。熱反応性基を有するポリマーの方が、強固な画像を形成する点でより好ましい。

【0279】

上記熱反応性基としては、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、アリル基等）、付加反応を行うイソシアナート基もしくはそのブロック体および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、カルボキシル基等）、同じく付加反応を行うエポキシ基およびその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基もしくはヒドロキシル基、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等を挙げることができる。しかし、熱融着により化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0280】

これらの熱反応性基のポリマー粒子への導入は、微粒子ポリマーの重合時に行ってもよいし、微粒子ポリマーの重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0281】

微粒子ポリマーの重合時に導入する場合は、これらの熱反応性基を有するモノマーを乳化重合また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もしくはそのアルコール等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もしくはそのアルコール等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等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0282】

これらの熱反応性基を有するモノマーを重合時に導入する場合は、熱反応性基をもたないモノマーを上記の熱反応性基を有するモノマーと共重合することもできる。このような共重合可能な熱反応性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、酢酸ビニル等を挙げることができるが、熱反応性基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

【0283】

熱反応性基の導入をポリマー微粒子の重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96-34316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。

【0284】

以上にあげた熱反応性基を有していないポリマー微粒子および熱反応性基を有しているポリマー微粒子ともに、質量平均分子量は2,000~1,000,000の範囲が適当である。

【0285】

上記のポリマー微粒子の平均粒径は、画像形成性と現像性を両立させる観点から、0.01~20 μm が好ましく、0.03~1.00 μm がさらに好ましく、0.05~0.40 μm が特に好ましい。

【0286】

これらのポリマー微粒子には光熱変換剤が含まれている方が露光時の熱効率が良く画像形成上好ましい。このような光熱変換剤を含有する微粒子は、上記溶媒蒸発法でポリマーを非水溶性の有機溶剤に溶解する場合、光熱変換剤と一緒に溶解することにより得られる。

【0287】

本発明の熱融着型平版印刷版原版の画像形成層には親水性樹脂を添加することができる。親水性樹脂を添加することによりpH2~10の水溶液への現像性が良好となるばかりか、画像形成層自体の皮膜強度も上がる。親水性樹脂としては3次元架橋していないものが現像性が良好で好ましい。

【0288】

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

【0289】

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、ソヤガ

10

20

30

40

50

ム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびその塩、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質量%、好ましくは少なくとも80質量%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コポリマー、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、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等を挙げることができる。

10

【0290】

親水性樹脂の画像形成層中への添加量は、良好な現像性と高耐刷性の観点から、画像形成層固形分の2~40質量%が好ましく、3~30質量%がさらに好ましい。

【0291】

本発明の熱融着型平版印刷版原版の画像形成層には、樹脂微粒子、親水性樹脂の他に、感度の向上、親水性の程度の制御、画像形成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、製版作業性の便宜上など種々の目的で、光を吸収して発熱する光熱変換剤、無機微粒子、界面活性剤、着色剤、可塑剤など、種々の化合物を必要に応じて添加することができる。以下これらについて説明する。

20

【0292】

光熱変換剤としては、700nm以上の光を吸収する物質であればよく、種々の顔料、染料、金属微粒子等を用いる事ができる。光熱変換剤の具体例としては前記ラジカル重合型平版印刷版原版における感光層に関して記載した赤外線吸収剤が挙げられる。

【0293】

無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムもしくはこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。

30

【0294】

無機微粒子の平均粒径は5nm~10μmが好ましく、より好ましくは10nm~1μmである。粒径がこの範囲内で、樹脂微粒子や光熱変換剤の金属微粒子とも親水性樹脂内に安定に分散し、画像形成層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

【0295】

このような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。無機微粒子の画像形成層への含有量は、画像形成層の全固形分の1.0~70質量%が好ましく、より好ましくは5.0~50質量%である。

40

【0296】

画像形成層には、印刷条件に対する安定性を広げるため、ノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-1221044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を添加することができる。

【0297】

上記界面活性剤の画像形成層全固形物中に占める割合は、0.05~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%である。

50

【0298】

また、画像形成層には、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#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（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（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247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、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像形成層の全固形分に対し、0.01～10質量%が適当である。

10

【0299】

画像形成層には、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。

【0300】

画像形成層は、必要な上記各成分を水、又は必要に応じて有機溶剤を加えた混合溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、塗布して形成される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

20

【0301】

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、バーコーター塗布、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。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像形成層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましく、0.5～2.0 g/m²がより好ましい。

【0302】

塗布液中の画像形成層固形分の濃度は、好ましくは2～20質量%であり、さらに好ましくは5～15質量%である。この範囲内で、塗布液中での微粒子の良好な分散性と、画像形成層に塗布し乾燥した場合のポリマー微粒子の良好な融着が得られる。

30

【0303】

本発明においては、支持体と画像形成層の間に親水層を設けることができる。好適な親水層は、3次元架橋しており、湿し水およびインキを使用する平版印刷で湿し水に溶けない層であり、下記のコロイドを含有することが好ましい。

【0304】

即ち、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンまたは遷移金属の酸化物または水酸化物のゾルゲル変換系からなるコロイドである。さらに、これらの元素の複合体からなるコロイドであっても良い。これらのコロイドは、上記の元素が酸素原子を介して網目状構造を形成すると同時に未結合の水酸基やアルコキシ基を有していて、これらが混在した構造となっている。

40

【0305】

本発明の熱融着型平版印刷用原版は、保存時の親油性物質による汚染や取り扱い時の手指の接触による指紋跡汚染等から親水性の画像形成層表面を保護するため、画像形成層上に親水性オーバーコート層を設けることができる。

【0306】

親水性オーバーコート層は、前記ラジカル重合型平版印刷版原版に関して記載した保護層と同様のものを使用することができる。

【0307】

50

本発明の熱融着型平版印刷版原版においては、赤外線吸収効率を高めて感度を向上させるため、赤外線を吸収して発熱する光熱変換剤を、画像形成層、親水層およびオーバーコート層の少なくとも一つの層に含有させることが好ましい。

【0308】

次に、極性変換型平版印刷版原版について説明する。

<極性変換型画像形成層>

極性変換型画像形成層は、レーザー露光により露光部の親水性-疎水性を変化させる性質を有する画像形成層である。(1)レーザー露光によって親水性から疎水性に変化する性質を有するネガ型画像形成層、(2)レーザー露光によって疎水性から親水性に変化する性質を有するポジ型画像形成層の2種類が挙げられ、それぞれについて説明する。

10

【0309】

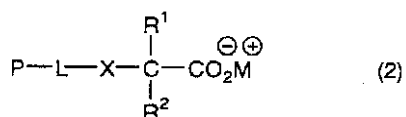
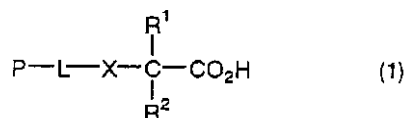
レーザー露光によって親水性から疎水性に変換されるネガ型画像形成層としては、特開2000-122272号等に挙げられる画像形成層が好ましく用いられる。このような画像形成層としては、特定の官能基、特に、熱により脱炭酸を起こすカルボン酸基およびカルボン酸塩基からなる群から選ばれる少なくともいずれかの基を有するバインダーポリマーを含有する層が好ましい。

熱により脱炭酸を起こすカルボン酸基およびカルボン酸塩基からなる群から選ばれる少なくともいずれかの基を有するポリマーは、特に限定されないが、下記一般式(1)または(2)で表されるものが好ましい。

【0310】

20

【化50】



【0311】

(式中、Xは4族から6族の元素、同酸化物、同硫化物、同セレン化物および同テルル化物から選択される基を表し、Pはポリマー主鎖を表し、Lは2価の連結基を表し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい1価の基を表し、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびオニウムから選択される基を表す。)

30

【0312】

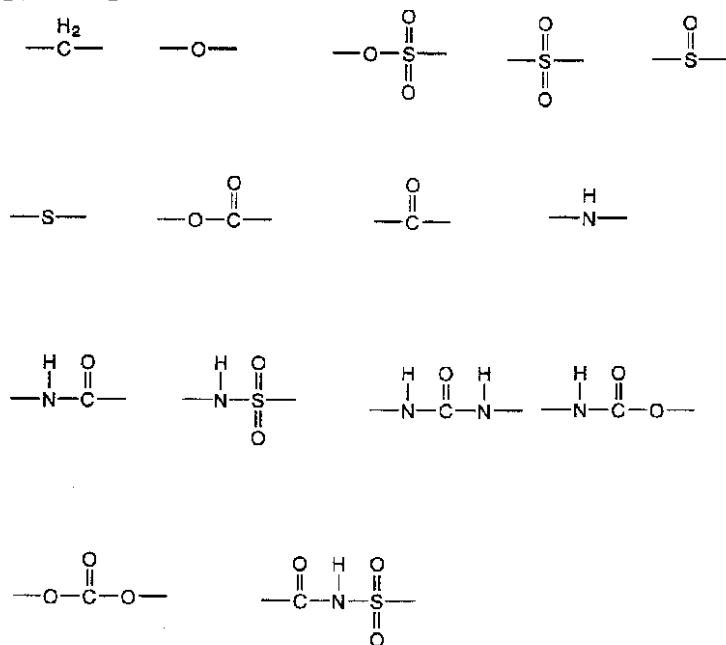
R^1 、 R^2 として好ましくは、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基を挙げることができる。

Lとして好ましくは、下記の構造単位あるいはこれらの組合せを挙げることができる。

【0313】

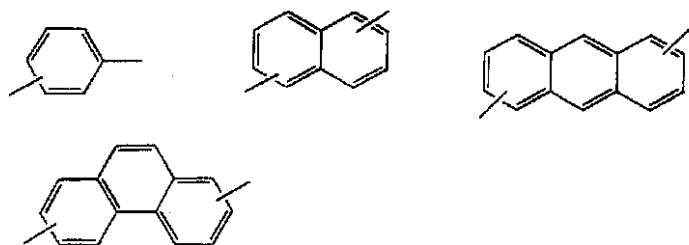
40

【化 5 1】



10

20



【0 3 1 4】

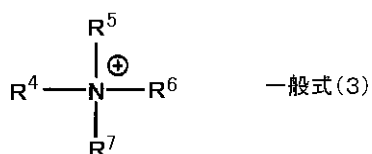
Xとして好ましくは、 ---CO--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ が挙げられる。

30

Mとして好ましくは、1～4価の金属カチオンまたは下記一般式(3)で示されるアンモニウム塩を挙げることができる。

【0 3 1 5】

【化 5 2】



40

【0 3 1 6】

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよい1価の基を表す。)

【0 3 1 7】

Pで表されるポリマー主鎖骨格としては、特に限定されないが、好ましくは(メタ)アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

画像形成層に使用されるバインダーポリマーの質量平均分子量は、好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは5000～30万の範囲であり、数平均分子量は、好ましくは800以上であり、さらに好ましくは1000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～10の範

50

囲である。バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

バインダーポリマーは画像形成層の全固形物分の一般的に50～95質量%、好ましくは70～90質量%の割合で使用することができる。添加量が50質量%未満の場合、印刷画像が不鮮明になる場合があり、また添加量が95質量%を越える場合は、レーザー露光による画像形成が十分に出来なくなる場合がある。

【0318】

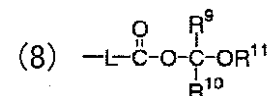
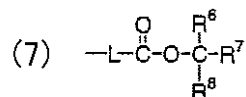
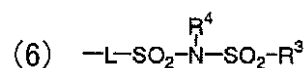
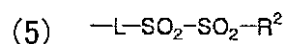
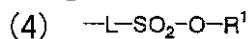
画像形成層は前記バインダーポリマー以外に、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で他の構成成分を含有してもよい。画像形成層に用いられるバインダーポリマー以外の構成成分としては、前記ラジカル重合型平版印刷版原版における感光層に関して記載した重合性化合物、増感色素、重合開始剤、前記熱融着型平版印刷版原版における感光層に関して記載した熱融着性微粒子、光熱変換剤、親水性ポリマー、無機微粒子、界面活性剤、着色剤、可塑剤など種々の添加剤を挙げることができる。

【0319】

レーザー露光によって疎水性から親水性に変換されるポジ型画像形成層としては、特開平11-174685号等に挙げられる画像形成層が好ましく用いられる。このような画像形成層としては、特定の官能基を有し、レーザー露光により発生するエネルギーにより親水性に変化する疎水性バインダーポリマー（以後感熱バインダーポリマーとも呼ぶ）を含有することが好ましい。感熱バインダーポリマーとは、通常は水に対して溶解するあるいは膨潤する等の親和性を示さないバインダーポリマーであり、熱によってその構造の一部もしくは全部が変化して水に対して溶解するあるいは膨潤する等の親和性を示すようになるバインダーポリマーを指す。そのような化合物の例として、側鎖に、以下の一般式(4)～(8)の何れかで表される官能基を有する疎水性バインダーポリマーが挙げられる。

【0320】

【化53】



【0321】

式中、Lは疎水性バインダーポリマー主鎖に連結した非金属原子から成る多価の有機基を表し、 R^1 はアリール基、アルキル基又は環状イミド基を表し、 R^2 、 R^3 はアリール基又はアルキル基を表し、 R^4 はアリール基、アルキル基又は $-SO_2$ を表し、 R^5 はアリール基又はアルキル基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立にアリール基又はアルキル基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の内の任意の2つもしくは3つで環を形成してもよい。 R^9 及び R^{10} の内の一方は水素原子を、他方は水素原子、アリール基又はアルキル基を表し、 R^{11} はアルキル基を表し、 R^9 と R^{11} 又は R^{10} と R^{11} で環を形成してもよい。Lは非金属原子からなる多価の連結基であって、1～60個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～100個の水素原子、及び0～20個の硫黄原子から成るものである。具体的には、上記一般式(1)又は(2)におけるLの好ましい例として記載した構造単位あるいはそれらの組合せを挙げることができる。

【0322】

画像形成層に使用される感熱バインダーポリマーの質量平均分子量は、好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは5000～30万の範囲であり、数平均分子量は、好ましくは800以上であり、さらに好ましくは1000～25万の範囲である。多分散度

(質量平均分子量／数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～1.0の範囲である。バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0323】

感熱バインダーポリマーは画像形成層の全固形物分の一般的に50～90質量%、好ましくは70～90質量%の割合で 사용할 ことができる。添加量が50質量%未満の場合は、印刷画像が不鮮明になる場合があり、また添加量が90質量%を越える場合は、レーザー露光による画像形成が十分に出来なくなる場合がある。

【0324】

画像形成層は前記バインダーポリマー以外に、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で他の構成成分を含有してもよい。画像形成層に用いられるバインダーポリマー以外の構成成分としては、前記ラジカル重合型平版印刷版原版における感光層に関して記載した重合性化合物、増感色素、重合開始剤、前記熱融着型平版印刷版原版における感光層に関して記載した熱融着性微粒子、光熱変換剤、親水性ポリマー、無機微粒子、界面活性剤、着色剤、可塑剤など種々の添加剤を挙げることができる。

10

【0325】

本発明の極性変換型平版印刷用原版は、保存時の親油性物質による汚染や取り扱い時の手指の接触による指紋跡汚染等から画像形成層表面を保護するため、画像形成層上にオーバーコート層を設けることができる。

オーバーコート層は、前記ラジカル重合型平版印刷版原版に関して記載した保護層と同様のものを使用することができる。

20

【0326】

本発明の平版印刷版原版は、空中水滴接触角が70°以上の値を示す表面を有する支持体を用いることで感光層と支持体界面の密着性が向上し高耐刷が得られ、他方、感光層が除去された非画像部において支持体表面を、pHが2～10の水溶液で処理することで空中水滴接触角の値が30°以下に低下し、得られた印刷版は印刷中の非画像部の耐汚れ性が良好になると考えられる。

【0327】

[平版印刷版の作製方法]

本発明の平版印刷版の作製方法を以下に説明する。本発明の平版印刷版の作製方法は、pHが2～10の水溶液で現像して非露光部を除去して非画像部とする平版印刷版の作製方法であって、現像中又は現像後に、前記官能基Yを有する化合物を含有する水溶液で処理して非画像部における支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることを特徴としている。具体的には、主に、平版印刷版原版を画像様に露光し、必要に応じて版全面を加熱した後、以下の製版工程を施すことから成る。(1)官能基Yを有する化合物(以下、親水化合物ともいう)を含有する湿し水を用いて印刷機上にて現像する、(2)親水化合物を含有するpH2～10の現像液により現像する、(3)pH2～10の現像液により現像した後に親水化合物を含有するpH2～10の水溶液により親水化処理する。このような操作により、官能基Yを有する化合物は、支持体表面に存在する官能基Xを有する化合物と置き換わることにより支持体表面に固定され、その結果、支持体表面の空中水滴接触角が30°以下に低下させることができる。処置後の支持体表面の空中水滴接触角は、25°以下が好ましく、20°以下がより好ましい。

30

40

【0328】

[親水化合物]

本発明では支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させるために、官能基Xを有する化合物と接触することにより、支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることができる官能基Yを有する化合物が用いられる。かかる化合物は、官能基Xを有する化合物と接触することにより、支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることができる特性を有していれば、いかなる化合物でもよい。

【0329】

50

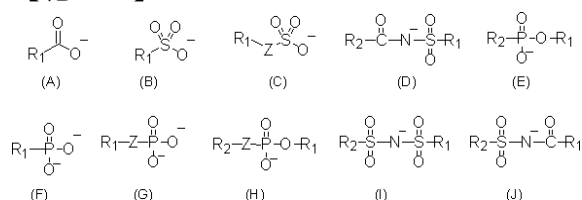
以下、親水化化合物について具体的に説明する。

〔親水化化合物 1〕

本発明に用いられる親水化化合物 1 は、前記平版印刷版原版用支持体 1 に対して有用な化合物である。親水化化合物 1 は、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、次亜ハロゲン酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び以下の一般式 (A) ~ (J) で表される何れかのアニオン（官能基 Y に該当する）とカウンターカチオンを有する化合物である。

【0330】

【化 5 4】



【0331】

式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表し、Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}-\text{R}_3-$ を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基を表す。

【0332】

一般式 (A) ~ (J) において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ で表される炭素数 7 以下のアルキル基、炭素数 7 以下のアリール基、炭素数 7 以下のアルケニル基、炭素数 7 以下のアルキニル基の具体例は、前記一般式 (1) ~ (10) の $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ に関して記載したアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の具体例において上記炭素数を満たすものが挙げられる。

官能基 Y に相当するアニオンの総炭素数は 6 以下が好ましい。

【0333】

以下に、一般式 (A) ~ (J) で表されるアニオンの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

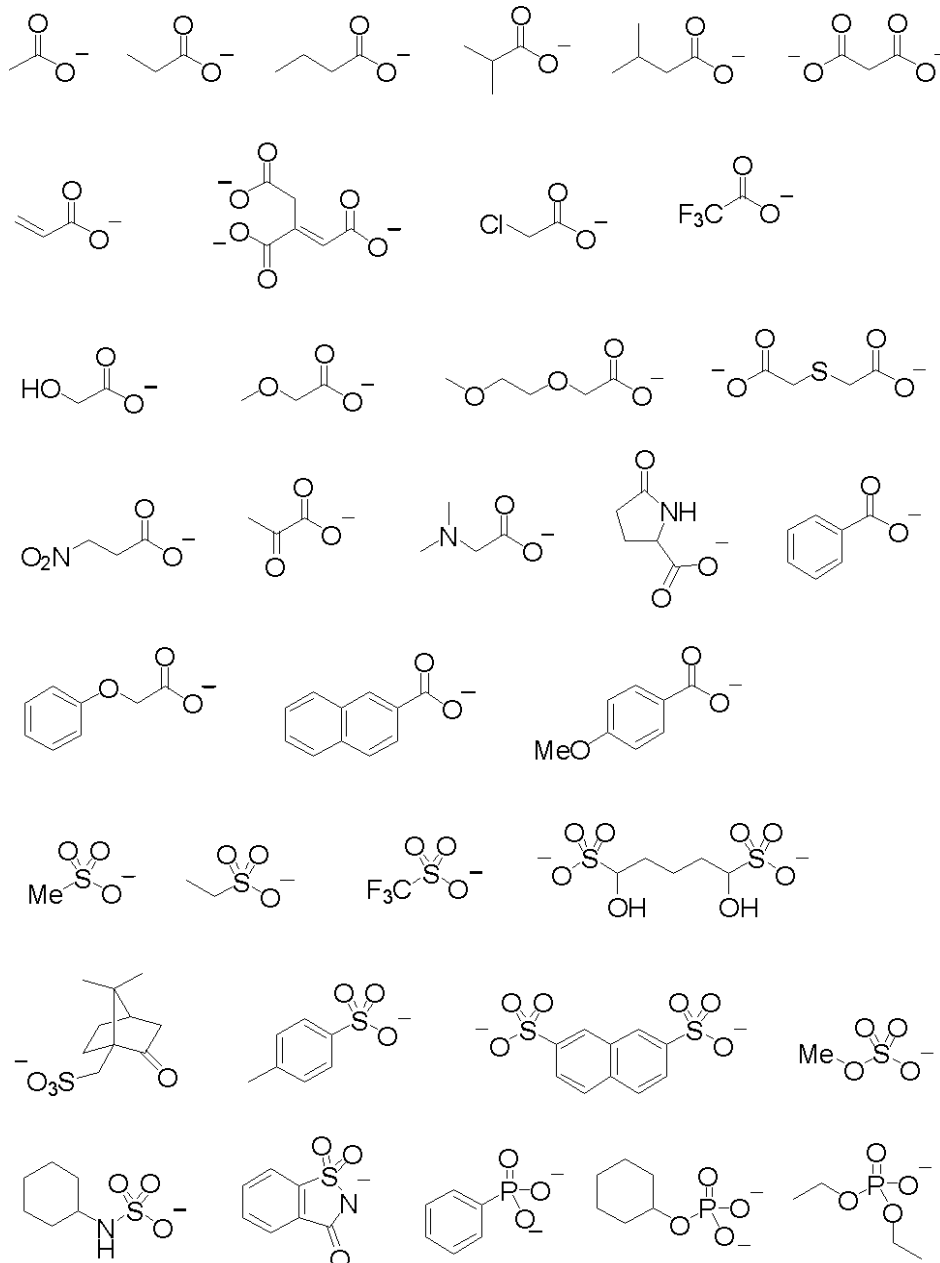
【0334】

10

20

30

【化 5 5】



10

20

30

【0 3 3 5】

親水化合物 1 として好ましいのは、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、及び一般式 (A) ~ (C) で表されるアニオンを有する化合物であり、より好ましいのはハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、及び一般式 (A) ~ (C) で表されるアニオンを有する化合物である。

40

【0 3 3 6】

親水化合物 1 が有するカウンターカチオンとしては、アルカリ金属イオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)、アルカリ土類金属イオン (Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等)、遷移金属イオン (Ti^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^+ 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{7+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^+ 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zr^{3+} 、 Zr^{4+} 等)、3 B 族金属イオン (Al^{3+} 等)、2 B 族金属イオン (Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等)、及びこれらの金属のアクア錯体、アンミン錯体等の錯体が挙げられ、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ti^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} が好ましく、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} が特に好ましい。また、カウンターカチオンとしては各種オニウムイオンも使用することができ、オニ

50

ウムイオンとしては、 H_4N^+ 、 Me_4N^+ 、 HMe_3N^+ 、 HEt_3N^+ 、 Et_4N^+ 、 Bu_4N^+ 、 PhMe_3N^+ 、 BnEt_3N^+ 等のアンモニウムイオン、 Ph_3MeP^+ 、 Ph_4P^+ 、 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$ 等のホスホニウムイオン、 PhN^{2+} 、 $\text{Naph}t\text{N}^{2+}$ 等のジアゾニウムイオン、 Ph_3S^+ 、 Ph_2MeS^+ 等のスルホニウムイオン、 Ph_2I^+ 、 $(\text{MePh})_2\text{I}^+$ 等のヨードニウムイオン、オキシニウムイオン、カルボニウムイオンが挙げられ、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、ジアゾニウムイオン、スルホニウムイオン、ヨードニウムイオンが好ましく、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンがより好ましい。

【0337】

親水化化合物1は、上記アニオンを有する限り何れの化合物も好適に使用することができるが、分子量700以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましく、500以下であることが特に好ましい。700以下の分子量を有する化合物とすることで、平版印刷版原版用支持体1上の官能基Xと親水化化合物1の官能基Yとの置換が速やかに進行し、官能基Yが支持体上に固着し、結果として印刷中の耐汚れ性が向上する。

10

【0338】

平版印刷版原版用支持体1上の官能基Xと親水化化合物1の官能基Yの好ましい組み合わせを以下の表1に示す。表1において、○はより好ましい組み合わせを、◎は特に好ましい組み合わせを表す。

【0339】

【表 1】

表 1

官能基 X 官能基 Y	一般式 (1)	一般式 (2)	一般式 (3)	一般式 (4)	一般式 (5)	一般式 (6)	一般式 (7)	一般式 (8)	一般式 (9)	一般式 (10)
ハロゲンイオン	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
硝酸イオン	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
硫酸イオン	○	○	○							
硫酸水素イオン	○	○	○							
リン酸イオン	○	○	○							
リン酸水素イオン	○	○	○							
リン酸二水素イオン	○	○	○							
過ハロゲン酸イオン	○	○	○							
ハロゲン酸イオン	○	○	○							
亜ハロゲン酸イオン	○	○	○							
次亜ハロゲン酸イオン	○	○	○							
炭酸イオン	○	○	○							
炭酸水素イオン	○	○	○							
一般式 (A)	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
一般式 (B)	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
一般式 (C)	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
一般式 (D)	○	○	○							
一般式 (E)	○	○	○							
一般式 (F)	○	○	○							
一般式 (G)	○	○	○							
一般式 (H)	○	○	○							
一般式 (I)	○	○	○							
一般式 (J)	○	○	○							

【0340】

平版印刷版原版用支持体 1 が親水化化合物 1 と接触することにより、置換反応が進行して支持体表面の空中水滴接触角が低下するものと考えられる。この様子を、模式的に図 1 に示す。

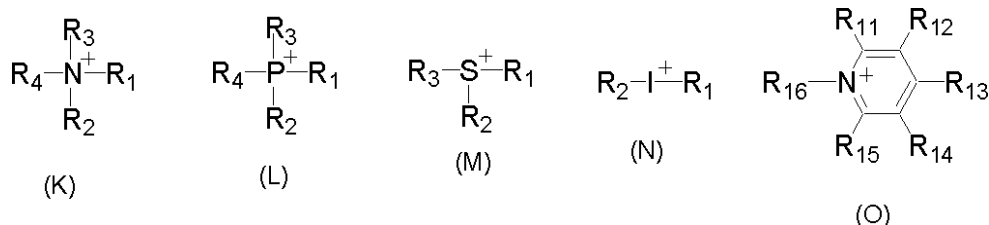
【0341】

〔親水化化合物 2〕

本発明に用いられる親水化化合物 2 は、前記平版印刷版原版用支持体 2 に対して有用な化合物である。親水化化合物 2 は、プロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、3 A 族金属カチオン、4 A 族金属カチオン、5 A 族金属カチオン、6 A 族金属カチオン、7 A 族金属カチオン、8 族金属カチオン、1 B 族金属カチオン、2 B 族金属カチオン、3 B 族金属カチオン、4 B 族金属カチオンおよび以下の一般式 (K) ~ (O) で表される何れかのカチオン(官能基 Y に該当する)とカウンターアニオンを有する化合物である。

【0342】

【化56】



10

【0343】

式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $R_{11} \sim R_{16}$ は 1 価の有機残基を表す。

【0344】

一般式 (K) ~ (O) において、 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の具体例は、前記一般式 (1) ~ (10) の $R_1 \sim R_2$ に関して記載したものと同様である。

20

$R_{11} \sim R_{16}$ で表される 1 価の有機残基の具体例は、前記一般式 (1) ~ (10) の $R_{11} \sim R_{16}$ に関して記載したものと同様である。

$R_1 \sim R_4$ 及び $R_{11} \sim R_{16}$ で表される基の炭素数は、7 以下であることが好ましく、6 以下であることがより好ましい。各基の炭素数を 7 以下とすることで良好な耐汚れ性が得られる。

官能基 Y に相当するカチオンの総炭素数は 7 以下が好ましい。

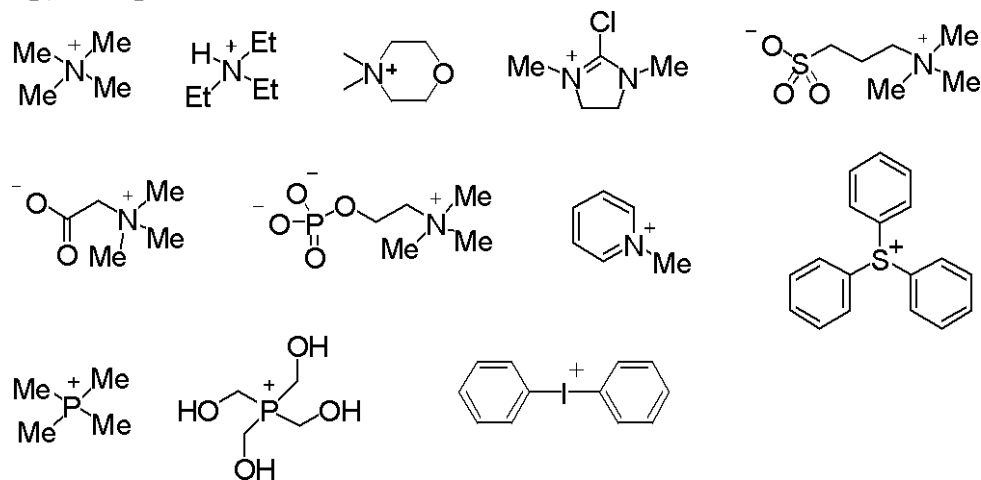
【0345】

以下に一般式 (K) ~ (O) で表されるカチオンの具体例を示すが、本発明はこれらに

30

【0346】

【化57】



40

【0347】

親水化化合物 2 として好ましいのは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、及び一般式 (K)、(L)、(O) で表されるカチオンを有する化合物であり、より好ましいのは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、及び一般式 (K) で

50

表されるカチオンを有する化合物である。

【0348】

親水化合物2が有するカウンターアニオンとしては、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、次亜ハロゲン酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン、硫酸モノメチルエステルイオン等の硫酸モノエステルイオン、シクロヘキシルアミド硫酸イオン等の硫酸モノアミドイオン、サッカリンイオン等のスルホカルボンイミドイオン、メチルホスホン酸モノメチルエステル等のホスホン酸モノメチルエステルイオン、フェニルホスホン酸イオン等のホスホン酸イオン、リン酸モノメチルエステルイオン等のリン酸モノエステルイオン、リン酸ジメチルエステルイオン等のリン酸ジエステルイオン、ジメチルスルホンイミドイオン等のジスルホンイミドイオンが挙げられ、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、硫酸モノメチルエステルイオン、硫酸モノアミドイオンが好ましく、ハロゲンイオン、硝酸イオン、スルホン酸イオンが特に好ましい。

10

【0349】

親水化合物2は、上記カチオンを有する限り何れの化合物も好適に使用することができるが、分子量700以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましく、500以下であることが特に好ましい。700以下の分子量を有する化合物とすることで、平版印刷版原版用支持体2上の官能基Xと親水化合物2の官能基Yとの置換が速やかに進行し、官能基Yが支持体上に固着し、結果として印刷中の耐汚れ性が向上する。

20

【0350】

平版印刷版原版用支持体2上の官能基Xと親水化合物2の官能基Yの好ましい組み合わせを以下の表2に示す。表2において、○はより好ましい組み合わせを、◎は特に好ましい組み合わせを表す。

【0351】

【表 2】

官能基X 官能基Y	一般式(11)	一般式(12)	一般式(13)	一般式(14)	一般式(15)	一般式(16)
アルカリ金属イオン	◎	◎	○	○	○	○
アルカリ土類金属イオン	◎	◎	○	○	○	○
3A族金属カチオン	○	○				
4A族金属カチオン	○	○				
5A族金属カチオン	○	○				
6A族金属カチオン	○	○				
7A族金属カチオン	○	○				
8族金属カチオン	○	○				
1B族金属カチオン	○	○				
2B族金属カチオン	○	○				
3B族金属カチオン	○	○				
4B族金属カチオン	○	○				
一般式(K)	◎	◎	○	○	○	○
一般式(L)	◎	◎	○	○	○	○
一般式(M)	○	○				
一般式(N)	○	○				
一般式(O)	○	○				

【0352】

平版印刷版原版用支持体2が親水化化合物2と接触することにより、置換反応が進行して支持体表面の空中接触角が低下するものと考えられる。この様子を、模式的に図2に示す。

【0353】

〔親水化化合物3〕

本発明に用いられる親水化化合物3は、前記平版印刷版原版用支持体3に対して有用な

10

20

30

40

50

【 0 3 5 4 】

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^--\text{S}-\text{O}^- \end{array}$$

(P)

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_3-\text{N}-\text{R}_2 \end{array}$$

(Q)

$$\text{HS}-\text{L}_3-\text{Z}$$

(R)

式中、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Z は親水基を表す。

一般式（P）～（R）において、 $R_1 \sim R_3$ で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の具体例は、前記一般式（1）～（10）の $R_1 \sim R_2$ に関して記載したものと同様である。

R₁～R₃で表される基の炭素数は、7以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。各基の炭素数を7以下とすることでより良好な耐汚れ性が得られる。

L_3 で表される2価の連結基の具体例は、前記一般式(1)～(10)の L_1 で表される有機残基に関して記載したもののうち2価のものと同様である。

Zで表される親水基としては、公知の親水基を使用することができるが、カルボン酸基とその塩基、スルホン酸基とその塩基、硫酸モノエステル基とその塩基、硫酸モノアミド基とその塩基、リン酸モノエステル基とその塩基、リン酸ジエステル基とその塩基、ホスホン酸基とその塩基、ホスホン酸モノエステル基とその塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基、チオール基、ポリアルキレンオキサイド基、アンモニウム基が好ましく、カルボン酸基とその塩基、スルホン酸基とその塩基、硫酸モノエステル基とその塩基、硫酸モノアミド基とその塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基、ポリアルキレンオキサイド基、アンモニウム基がより好ましい。

以下に一般式（P）～（R）で表される求核性官能基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 3 5 9 】

[Na]OS(=O)(=O)O[Na] [Na]OS(=O)(=O)O CN(C)C CCN(CC)CC CN1CCN(CC1)CC
CN1CCN1 CN1CCOCC1 CN1CCCC1 CN1CCSCC1 NCCCS(=O)(=O)[Na]
CN(C)CCCS(=O)(=O)[Na] SCC(C)CS(=O)(=O)[Na]

親水化化合物 3 は、上記求核性官能基を有する限り何れの化合物も好適に使用することができるが、分子量 700 以下であることが好ましく、600 以下であることがより好ましく、500 以下であることが特に好ましい。700 以下の分子量を有する化合物とすることで、平版印刷版原版用支持体 3 上の官能基 X と親水化化合物 3 の官能基 Y との置換が速やかに進行し、官能基 Y が支持体上に固着し、結果として印刷中の汚れ性が向上する。

【0361】

平版印刷版原版用支持体3上の官能基Xと親水化合物3の官能基Yの好ましい組み合わせを以下の表3に示す。表3において、○はより好ましい組み合わせを、◎は特に好ましい組み合わせを表す。

【0362】

【表3】

官能基X 官能基Y	Cl	Br	I	OSO ₂ R ₁
一般式(P)	○	◎	○	◎
一般式(Q)	○	◎	○	◎
一般式(R)	○	○	○	○

10

【0363】

平版印刷版原版用支持体3が親水化合物3と接触することにより、置換反応が進行して支持体表面の空中接触角が低下するものと考えられる。この様子を、模式的に図3に示す。

【0364】

官能基Xと官能基Yの組合せは、上記具体例に限られるものではなく、支持体表面の空中水滴接触角を30°以下に低下させることができるような官能基同士の組合せであれば、いずれでもよい。

20

【0365】

官能基Yを有する化合物を、官能基Xを有する化合物と接触させるためには、いずれの手段を用いてもよい。両官能基の接触を効率的に行う観点から、水分の存在下に行うことが望ましい。具体的には、例えば、官能基Xを有する化合物を表面に有する支持体を、官能基Yを有する化合物を含有するpH2～10の水溶液で処理する方法が用いられる。この水溶液を供給する形態としては、印刷時の湿し水として、現像液として、あるいは現像後の処理液として等が挙げられる。供給形態によって官能基Yを有する化合物以外の成分は適宜調整することができる。

30

【0366】

〔露光〕

本発明の平版印刷版原版は、350～1200nmに発振波長を有するレーザーで画像露光することが好ましい。

(1) レーザー光源として、赤外線レーザーを用いることができる。用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーあるいは半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10～300mJ/cm²であるのが好ましい。

40

【0367】

(2) また、レーザー光源としては、405nmあるいは830nmの半導体レーザー、FD-YAGレーザーなどが用いられる。近年、システムコスト、取扱性の観点から、405nmの半導体レーザーを搭載したCTPシステムが普及している。例えば、350nm～450nmの範囲に発振波長を有する光源を搭載したインナードラム露光装置〔光源の出射する光ビームの光ビームスポット形状が、光ビームを常光線と異常光線とに等光量で平行に分割し、その2つのビームスポットが一部重なるように隣接して副走査方向に並んでいる〕に上述の平版印刷版原版を載置した後、前記光ビームスポット形状の露光により画像記録を行うことが可能である。

本発明に使用する露光装置は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式

50

等の何れでもよい。また、マルチビーム露光方式で同時に画像を記録することにより、高精度な画像を高速に記録することができる。

また、本発明の平版印刷版原版の露光時においては、F Mスクリーンにて画像記録を行うことができる。

【0368】

〔加熱〕

本発明においては、画像様に露光された平版印刷版原版は、必要に応じ、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。

また、感光層の上に保護層を有する場合は、現像処理前に水洗処理を行うことも好ましい。

【0369】

〔製版〕

本発明の平版印刷版原版は、上述のように半導体レーザーや固体レーザーにより画像様に露光し、必要により前述のように全面加熱した後、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと上記親水化合物を含有する水性成分とを供給して印刷することができる。具体的には、平版印刷版原版をレーザーで露光し、版全面をオープンにて加熱した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上においてレーザーで露光し、印刷機上において版全面を加熱した後、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0370】

例えば、ネガ型の機上現像型平版印刷版原版の一態様では、平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく親水化合物を含有する水性成分と油性インキとを供給して印刷すると、感光層の露光部においては、露光により硬化した感光層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された親水化合物を含有する水性成分および／または油性インキによって、未硬化の感光層が溶解しまたは分散して除去され、その部分に支持体表面が露出する。その結果、水性成分は露出した支持体表面に付着し、油性インキは露光領域の感光層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、親水化合物を含有する水性成分でもよく、油性インキでもよいが、親水化合物を含有する水性成分が未露光部の感光層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。親水化合物を含有する水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水に親水化合物を加えたものと印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【0371】

また、本発明の平版印刷版の製版方法における別の態様では、上述のようにレーザーで画像様に露光し必要に応じて版全面を加熱した後に、擦り部材を備えた自動処理機により、上記親水化合物を含有するpHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、非露光部の感光層を除去して平版印刷版を得ることもできる。

また、本発明の平版印刷版の製版方法における別の態様では、上述のようにレーザーで画像様に露光し必要に応じて版全面を加熱した後に、擦り部材を備えた自動処理機により、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、非露光部の感光層を除去した後、露出した支持体表面に上記親水化合物を含む水溶液（以下、親水化水溶液ともいう）を浸漬・噴霧・塗布等の方法によって接触させることにより平版印刷版を得ることもできる。

本発明において用いられる現像液は、例えば、水単独または水を主成分（水を60質量%以上含有）とする水溶液が好ましく、特に、一般的に公知の湿し水と同様な組成の水溶液、界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系等）を含有する水溶液や、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。特に、界面活性剤と水溶性高分子化合物の両

方を含有する水溶液が好ましい。現像液のpHは、より好ましくは3～8、さらに好ましくは4～7である。

【0372】

本発明に用いられるアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類およびアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0373】

本発明に用いられるカチオン系界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0374】

本発明においては、ソルビトールおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド）ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明の現像液に使用するノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) 値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。

またアセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

本発明の現像液に使用する界面活性剤としては、抑泡性の観点から、ノニオン性界面活性剤が特に好適である。

界面活系剤は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。界面活系剤の現像液中における含有量は、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%である。

ブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1， 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

10

【0379】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系界面活性剤のHLBが5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化等がいずれも使用できる。

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形で用いることもできる。

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。

20

【0380】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液および現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機に適用することが好ましい。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。本発明の平版印刷版原版の製版方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

30

本発明におけるpH2～10の水溶液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像露光後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号、特開昭60-59351号各公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像露光後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許5148746号、同5568768号、英国特許2297719号に記載の自動処理機等が挙げられる。なかでも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

【0381】

本発明に好ましく使用できる回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、さらには、平版印刷版原版の支持体の腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチックまたは金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報や、特開平3-100554号公報記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属またはプラスチックの溝型材を芯となるプラスチックまたは金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

40

ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン6， 6、ナイロン6， 10等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、および、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用す

50

ることがで、例えば、繊維の毛の直径は、 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 、毛の長さは、 $5 \sim 30 \text{mm}$ のものが好適に使用できる。回転ブラシロールの外径は、 $30 \sim 200 \text{mm}$ が好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、 $0.1 \sim 5 \text{m/sec}$ が好ましい。回転ブラシロールは、2本以上の複数本用いることが好ましい。

【0382】

本発明に用いる回転ブラシロールの回転方向は、本発明の平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、図4に例示した自動処理機のように、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが、同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが、逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感光層の除去が、さらに確実となる。さらに、回転ブラシロールを、ブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

10

上記現像液は、任意の温度で使用できるが、好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ である。

【0383】

本発明において用いられる親水化水溶液は、例えば、水を主成分（水を60質量%以上含有）とした親水化合物含有水溶液が好ましい。親水化合物の含有量は、親水化水溶液中に1質量%以上40質量%以下が好ましく、2質量%以上30質量%以下がより好ましく、3質量%以上20質量%以下が特に好ましい。親水化合物以外の成分としては、pH調整剤の他に前述の界面活性剤、有機溶剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。これら成分は含有量を適宜調整して使用することができる。親水化水溶液のpHは、 $2 \sim 10$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 8$ 、さらに好ましくは $4 \sim 7$ である。

20

なお、本発明においては、上記のように処理した平版印刷版を、引き続いて、水洗、乾燥処理、不感脂化処理することも任意に可能である。不感脂化処理では、公知の不感脂化液を用いることができる。

【実施例】

【0384】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において示すポリマーなどにおける繰り返し単位の比はモル比である。

〔実施例1～72及び比較例1～33〕

【0385】

30

（アルミニウム支持体1の作製）

厚み 0.3mm のアルミニウム板（材質：JIS A1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 50°C で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0.3mm の束植ナイロンブラシ3本とメジアン径 $25 \mu\text{m}$ のパミスー水懸濁液（比重 1.1g/cm^3 ）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45°C の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 60°C で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3g/m^2 であった。

次に、 60Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温 50°C であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが 0.8msec 、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 175C/dm^2 であった。

40

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0386】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温 50°C の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50C/dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

50

この板を 15 質量% 硫酸水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む）を電解液として電流密度 15 A/dm^2 で 2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、アルミニウム支持体 1 を作製した。

このようにして得られた支持体の中心線平均粗さ（Ra）を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.51 \mu\text{m}$ であった。

【0387】

<平版印刷版原版用支持体 1-1 ~ 1-5 A の作製>

上記のようにして得られたアルミニウム支持体 1 上に、以下の組成を有する表面処理液 1 を塗布し、 100°C にて 3 分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、 10 mg/m^2 であった。

【0388】

（表面処理液 1）

・表 4 記載の表面処理化合物	0.50 g
・N-メチルピロリドン	49.00 g
・メタノール	450.00 g
・水	1.50 g

【0389】

こうして得られた平版印刷版原版用支持体 1-1 ~ 1-5 A の空中水滴接触角を、先に記載した測定方法に従って測定した。結果を表 4 に示す。

【0390】

平版印刷版原版用支持体 1-1 ~ 1-5 A を、 $3 \times 3 \text{ cm}$ の大きさに切断し、下記の水溶液 1 ~ 8（いずれも pH 4.5 ~ 5.5） 20 mL に温度 25°C にて 1 分間浸漬した。その後、蒸留水により洗浄し、 100°C にて 1 分間乾燥して親水化合物で処理した平版印刷版原版用支持体を得た。

【0391】

（水溶液 1 ~ 8）

・水	100.00 g
・ベンジルアルコール	1.00 g
・表 4 記載の親水化合物	3.00 g
・エチレングリコール	0.50 g

【0392】

処理後の平版印刷版原版用支持体の空中水滴接触角を、上記と同様にして測定した。結果を表 4 に示す。

【0393】

10

20

30

【表 4】

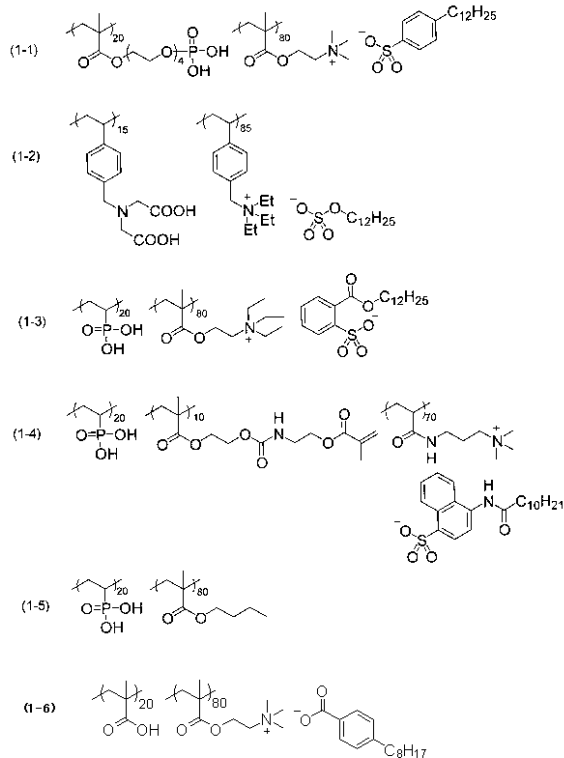
表面処理化合物	平版印刷版原版 用支持体	空中水滴 接触角 (度)	処理後の空中水滴接触角(度)							
			水溶液1	水溶液2	水溶液3	水溶液4	水溶液5	水溶液6	水溶液7	水溶液8
			親水化合物							
			1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H
(1-1)	1-1	75	10	12	10	13	15	10	13	75
(1-2)	1-2	90	20	21	20	23	25	20	22	90
(1-3)	1-3	82	15	16	15	17	20	15	18	82
(1-4)	1-4	85	12	13	12	15	17	12	15	85
(1-5)	1-5	100	100	99	99	98	100	99	100	100
(1-6)	1-5A	73	12	13	11	15	16	11	14	73

【0 3 9 4】

表 4 における表面処理化合物及び親水化合物：

【0 3 9 5】

【化 6 0】



10

20

【 0 3 9 6 】

なお、表面処理化合物 1-1 ~ 1-5 の質量平均分子量は以下のとおりである。

1-1 : 7 万

1-2 : 4.5 万

1-3 : 6 万

1-4 : 7 万

1-5 : 6 万

1-6 : 10 万

30

【 0 3 9 7 】

1-A 塩化カルシウム

1-B 臭化ナトリウム

1-C 硝酸カリウム

1-D 硫酸マグネシウム

1-E 酢酸アンモニウム

1-F メタンスルホン酸ナトリウム

1-G シクロヘキシルアミド硫酸ナトリウム

1-H 無し

【 0 3 9 8 】

40

表 4 の結果から明らかなように、本発明の平版印刷版用支持体 1 と親水化合物 1 の組み合わせを用いた時に大きな接触角変化が得られる。即ち、本発明に係る平版印刷版用支持体（その表面に、官能基 X を有する化合物を有する）は、親水化合物（官能基 Y を有する化合物）を含む水溶液で処理することにより、その表面の空中水滴接触角が 70 ° 以上から 30 ° 以下に低下する。これに対して、親水化合物を含まない水溶液で処理した場合には、空中水滴接触角の低下は全く認められない。また、その表面に、官能基 X を有する化合物を有さない支持体 1-5 においては、空中水滴接触角は 70 ° 以上であるものの、親水化合物を含む水溶液での処理により、その空中水滴接触角は実質的に低下しない。

【 0 3 9 9 】

50

＜平版印刷版用支持体 2－1～2－5 の作製＞

前記アルミニウム支持体 1 上に、以下の組成を有する表面処理液 2 を塗布し、100℃にて3分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、10 mg/m²であった。

【0400】

(表面処理液 2)

・表 5 記載の表面処理化合物	0.50 g
・N－メチルピロリドン	49.00 g
・メタノール	450.00 g
・水	1.50 g

【0401】

10

こうして得られた平版印刷版原版用支持体 2－1～2－5 の空中水滴接触角を、先に記載した測定方法に従って測定した。結果を表 5 に示す。

【0402】

平版印刷版原版用支持体 2－1～2－5 を、3×3 cm の大きさに切断し、下記組成の水溶液 9～16 (いずれも pH 4.5～5.5) 20 mL に温度 25℃にて1分間浸漬した。その後、蒸留水により洗浄し、100℃にて1分間乾燥して親水化合物で処理した平版印刷版原版用支持体を得た。

(水溶液 9～16)

・水	100.00 g
・ベンジルアルコール	1.00 g
・表 5 記載の親水化合物	3.00 g
・エチレングリコール	0.50 g

20

【0403】

処理後の平版印刷版原版用支持体の空中水滴接触角を、上記と同様にして測定した。結果を表 5 に示す。

【0404】

【表 5】

表面処理化合物 (2-1)	平版印刷版原版 用支持体 2-1	空中水滴 接触角 (度)	処理後の空中水滴接触角(度)							
			水溶液9	水溶液10	水溶液11	水溶液12	水溶液13	水溶液14	水溶液15	水溶液16
			親水化合物							
(2-1)	2-1	78	2-A 10	2-B 10	2-C 12	2-D 13	2-E 13	2-F 11	2-G 78	2-H 13
(2-2)	2-2	85	18	18	20	21	20	18	85	20
(2-3)	2-3	90	22	22	25	25	24	22	90	23
(2-4)	2-4	75	13	13	15	16	15	14	75	14
(2-5)	2-5	110	110	109	110	110	109	108	110	110

【0 4 0 5】

表 5 における表面処理化合物及び親水化合物：

【0 4 0 6】

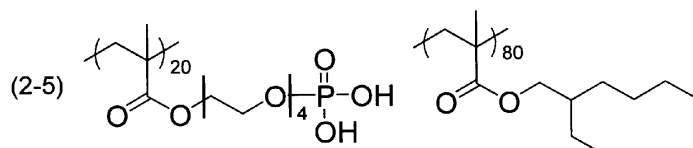
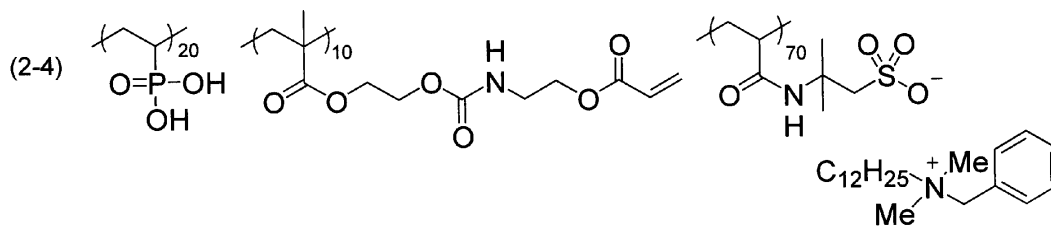
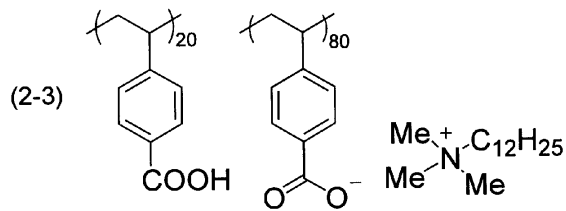
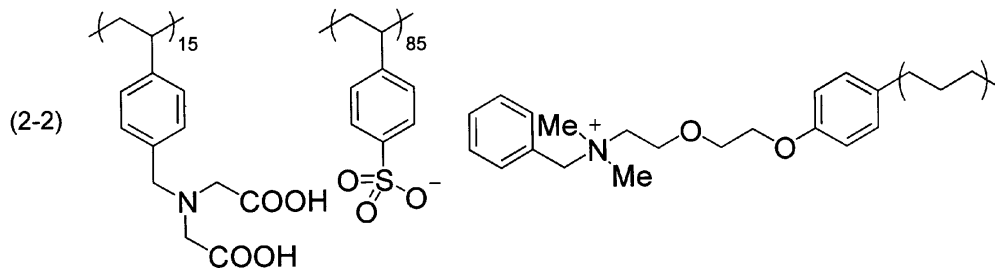
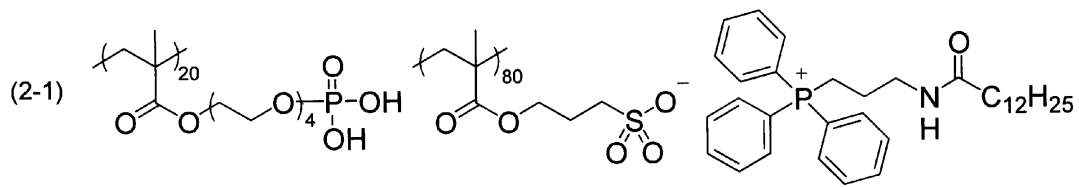
10

20

30

40

【化 6 1】



【0407】

なお、表面処理化合物 2-1～2-5 の質量平均分子量は以下のとおりである。

- 2-1 : 10 万
 2-2 : 4 万
 2-3 : 3.5 万
 2-4 : 6 万
 2-5 : 7 万

【0408】

2-A リン酸水素二ナトリウム

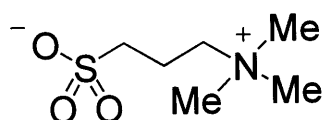
- 2-B 硝酸カリウム
- 2-C 硫酸マグネシウム
- 2-D 塩化カルシウム
- 2-E トリメチルアンモニウムブロミド
- 2-F K-1
- 2-G 無し
- 2-H テトラヒドロキシメチルホスホニウムブロミド

【0409】

【化62】

10

K-1



【0410】

表5の結果から明らかなように、本発明の平版印刷版用支持体2と親水化合物2の組み合わせを用いた時に大きな接触角変化が得られる。即ち、本発明に係る平版印刷版原版用支持体（その表面に、官能基Xを有する化合物を有する）は、親水化合物（官能基Yを有する化合物）を含む水溶液で処理することにより、その表面の空中水滴接触角が70°以上から30°以下に低下する。これに対して、親水化合物を含まない水溶液で処理した場合には、空中水滴接触角の低下は全く認められない。また、その表面に、官能基Xを有する化合物を有さない支持体2-5においては、空中水滴接触角は70°以上であるものの、親水化合物を含む水溶液での処理により、その空中水滴接触角は実質的に低下しない。

20

【0411】

＜平版印刷版用支持体3-1～3-5の作製＞

30

前記アルミニウム支持体1上に、以下の組成を有する表面処理液3を塗布し、100℃にて3分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、10mg/m²であった。

【0412】

（表面処理液3）

・表6記載の表面処理化合物	0.50g
・N-メチルピロリドン	49.00g
・メタノール	450.00g
・水	1.50g

【0413】

こうして得られた平版印刷版原版用支持体3-1～3-5の空中水滴接触角を、先に記載した測定方法に従って測定した。結果を表6に示す。

40

【0414】

平版印刷版原版用支持体3-1～3-5を、3×3cmの大きさに切断し、下記組成の水溶液17～22（いずれもpH4.5～5.5）20mLに温度25℃にて1分間浸漬した。その後、蒸留水により洗浄し、100℃にて1分間乾燥して親水化合物で処理した平版印刷版原版用支持体を得た。

（水溶液17～22）

・水	100.00g
・ベンジルアルコール	1.00g
・表6記載の親水化合物	3.00g

50

・エチレングリコール

0.50 g

【0415】

処理後の平版印刷版原版用支持体の空中水滴接触角を、上記と同様にして測定した。結果を表6に示す。

【0416】

【表6】

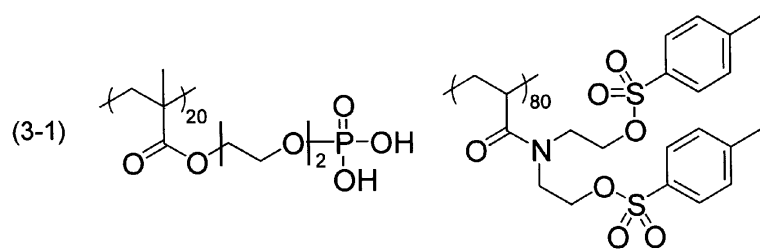
表面処理化合物	平版印刷版原版用支持体	空中水滴接触角(度)	処理後の空中水滴接触角(度)					
			親水化合物					
			水溶液17	水溶液18	水溶液19	水溶液20	水溶液21	水溶液22
			3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F
(3-1)	3-1	90	9	15	14	11	13	90
(3-2)	3-2	95	20	28	28	25	27	95
(3-3)	3-3	85	11	20	20	17	19	85
(3-4)	3-4	80	14	22	21	18	20	80
(3-5)	3-5	95	95	95	94	95	95	95

【0417】

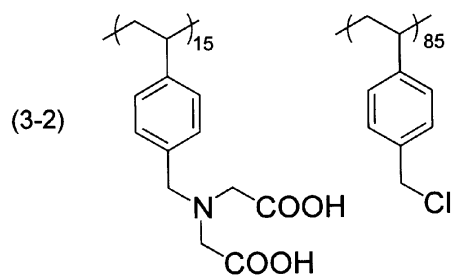
表6における表面処理化合物及び親水化合物：

【0418】

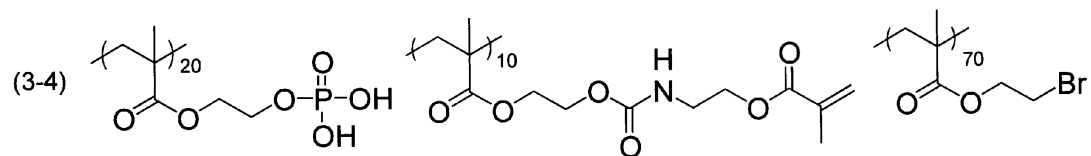
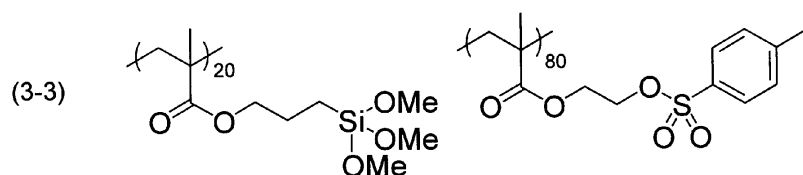
【化 6 3】



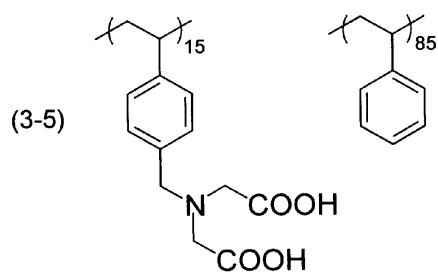
10



20



30



40

【 0 4 1 9 】

なお、表面処理化合物 3-1 ~ 3-5 の質量平均分子量は以下のとおりである。

3-1 : 9 万

3-2 : 5 万

3-3 : 7 万

50

3-4: 6万

3-5: 5万

【0420】

3-A 亜硫酸ナトリウム

3-B トリエチルアミン

3-C N-メチルモルホリン

3-D Q-1

3-E R-1

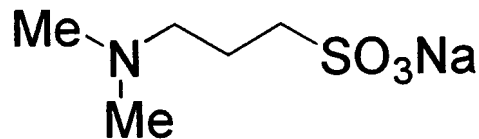
3-F 無し

【0421】

10

【化64】

Q-1

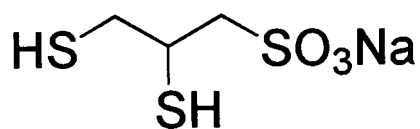


20

【0422】

【化65】

R-1



30

【0423】

表6の結果から明らかなように、本発明の平版印刷版用支持体3と親水化合物3の組み合わせを用いた時に大きな接触角変化が得られる。即ち、本発明に係る平版印刷版原版用支持体（その表面に、官能基Xを有する化合物を有する）は、親水化合物（官能基Yを有する化合物）を含む水溶液で処理することにより、その表面の空中水滴接触角が70°以上から30°以下に低下する。これに対して、親水化合物を含まない水溶液で処理した場合には、空中水滴接触角の低下は全く認められない。また、その表面に、官能基Xを有する化合物を有さない支持体3-5においては、空中水滴接触角は70°以上であるものの、親水化合物を含む水溶液での処理により、その空中水滴接触角は実質的に低下しない。

40

【0424】

<平版印刷版原版1～15の作製>

50

上記の各平版印刷版原版用支持体上に、以下の組成を有する感光層塗布液 1 を塗布し、
80℃にて1分間乾燥した。得られた感光層の塗布量は、 1.2 g/m^2 であった。

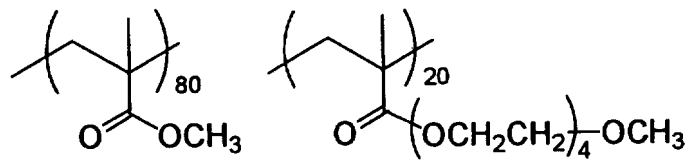
【0425】

(感光層塗布液 1)

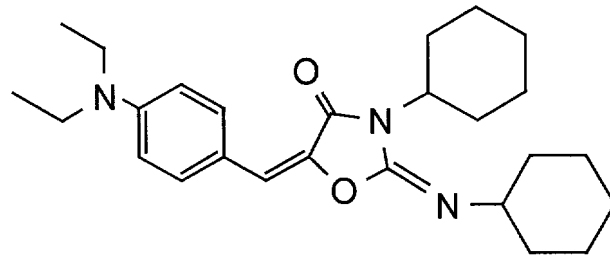
・下記バインダーポリマー (1) (質量平均分子量 8 万)	0.54 g	
・重合性化合物 (1)	0.48 g	
イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレート (アロニックス M-315、東亜合成 (株) 製)		
・下記増感色素 (1)	0.06 g	
・下記重合開始剤 (1)	0.10 g	10
・下記共増感剤 (1)	0.07 g	
・ε-フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g	
〔顔料：15 質量部、分散剤としてアリルメタクリレート／メタクリル酸 (80／20) 共重合体：10 質量部、溶剤としてシクロヘキサノン／メトキシプロピルアセテート／ 1-メトキシ-2-プロパノール＝15 質量部／20 質量部／40 質量部〕		
・メチルエチルケトン	4.80 g	
・ジメチルスルホキシド	4.80 g	

【0426】

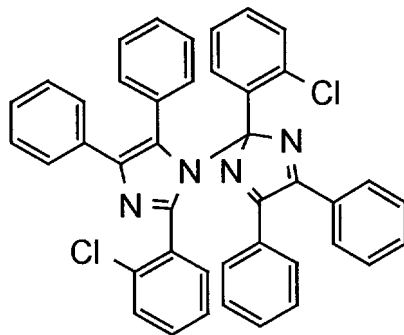
【化 6 6】



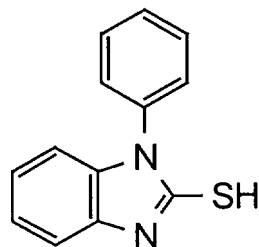
バインダーポリマー (1)



増感色素 (1)



重合開始剤 (1)



共増感剤 (1)

【0427】

感光層上に、以下の組成を有する保護層塗布液1を乾燥塗布量が0.50 g/m²となるようにバーを用いて塗布した後、125℃で70秒間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版1～15を作製した。

【0428】

(保護層塗布液1)

・ポリビニルアルコール (ケン化度：98モル%、重合度：500)	40 g
・ポリビニルピロリドン (分子量：5万)	5 g
・ポリ〔ビニルピロリドン／酢酸ビニル (1／1)〕 (分子量：7万)	0.5 g
・界面活性剤 (エマレックス710、日本エマルジョン (株) 製)	0.5 g
・水	950 g

10

20

30

40

50

【0429】

＜露光、現像および印刷＞

上記平版印刷版原版1～15各々について、出力100mWの405nm半導体レーザーを用いて画像様露光を行った。

その後、下記水溶液A（pH：7）を用い、図4に示す構造の自動現像処理機にて、現像処理を実施し平版印刷版（加熱なし）を作成した。自動現像処理機は、回転ブラシロールを2本有し、1本目の回転ブラシロールは、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200μm、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径90mmのブラシロールで、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.94m/sec）させ、2本目の回転ブラシロールは、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200μm、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径60mmのブラシロールで、搬送方向と反対方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.63m/sec）させた。平版印刷版原版的搬送は、搬送速度100cm/minにて実施した。

10

【0430】

水溶液Aは、循環ポンプによりスプレーパイプからシャワーリングして、版面に供給した。水溶液Aのタンク容量は、10リットルであった。

【0431】

（水溶液A）

・水	100.00g	
・ベンジルアルコール	1.00g	20
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル （オキシエチレン平均数n=13）	1.00g	
・ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	0.50g	
・表7～9記載の親水化化合物	3.00g	
・エチレングリコール	0.50g	
・第1リン酸アンモニウム	0.05g	
・クエン酸	0.05g	

【0432】

一方、レーザー画像様露光後、30秒以内に平版印刷版原版をオープンに入れ、熱風を吹き付けて平版印刷版原版的全面を加熱し、110℃で15秒間保持した。その後、30秒以内に、上記と同様の現像処理を実施し平版印刷版（加熱あり）を作成した。

30

次いで、平版印刷版（加熱なし）、平版印刷版（加熱あり）を、ハイデルベルグ社製印刷機SORMに取り付け、湿し水（EU-3（富士フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0433】

＜評価＞

耐刷性及び耐汚れ性を下記のように評価した。結果を表7～9に示す。

＜耐刷性＞

40

上記の印刷を行い、印刷枚数が増加すると、徐々に感光層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷物におけるインキ濃度が低下した。同一露光量（エネルギー密度：90μJ/cm²）で露光した印刷版において、インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により耐刷性を相対評価した。即ち、表7～9中「評価基準」と表記した比較例を基準（100）とし、以下の式に従い計算した。数字が大きいことは耐刷性が高いことを表している。

耐刷性＝（対象平版印刷版の耐刷枚数）／（基準平版印刷版の耐刷枚数）×100

【0434】

＜耐汚れ性＞

印刷開始後500枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により

50

耐汚れ性を相対評価した。即ち、表 7～9 中「評価基準」と表記した比較例を基準（100）とし、以下の式に従い計算した。数字が大きいことは非画像部に付着しているインキ濃度が低いこと、即ち耐汚れ性が良好であることを表す。

耐汚れ性＝（基準平版印刷版使用の印刷物の非画像部インキ濃度）／（対象平版印刷版使用の印刷物の非画像部インキ濃度）×100

【0435】

【表 7】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例1	1	1-1	1-A	100	100	760	760	
実施例2			1-B	100	100	760	760	
実施例3			1-C	100	100	760	760	
実施例4			1-D	100	100	760	760	
実施例5			1-E	100	100	760	760	
実施例6			1-F	100	100	760	760	
実施例7			1-G	100	100	760	760	
比較例1			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例8	2	1-2	1-A	100	100	1080	1080	
実施例9			1-B	100	100	1080	1080	
実施例10			1-C	100	100	1080	1080	
実施例11			1-D	100	100	1080	1080	
実施例12			1-E	100	100	1080	1080	
実施例13			1-F	100	100	1080	1080	
実施例14			1-G	100	100	1080	1080	
比較例2			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例15	3	1-3	1-A	100	100	820	820	
実施例16			1-B	100	100	720	720	
実施例17			1-C	100	100	820	820	
実施例18			1-D	100	100	720	720	
実施例19			1-E	100	100	720	720	
実施例20			1-F	100	100	820	820	
実施例21			1-G	100	100	720	720	
比較例3			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例22	4	1-4	1-A	100	100	820	820	
実施例23			1-B	100	100	820	820	
実施例24			1-C	100	100	820	820	
実施例25			1-D	100	100	820	820	
実施例26			1-E	100	100	720	720	
実施例27			1-F	100	100	820	820	
実施例28			1-G	100	100	820	820	
比較例4			1-H	100	100	100	100	評価基準
比較例5	5	1-5	1-A	100	100	100	100	評価基準
比較例6			1-B	100	100	100	100	
比較例7			1-C	100	100	100	100	
比較例8			1-D	100	100	100	100	
比較例9			1-E	100	100	100	100	
比較例10			1-F	100	100	100	100	
比較例11			1-G	100	100	100	100	
比較例12			1-H	100	100	100	100	
実施例1A	1A	1-6	1-A	100	100	760	820	
実施例2A			1-B	100	100	800	820	
実施例3A			1-C	100	100	800	820	
実施例4A			1-D	100	100	800	820	
実施例5A			1-E	100	100	760	720	
実施例6A			1-F	100	100	800	820	
実施例7A			1-G	100	100	800	820	
比較例1A			1-H	100	100	100	100	評価基準

【0436】

【表 8】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例29	6	2-1	2-A	100	100	820	820	
実施例30			2-B	100	100	820	820	
実施例31			2-C	100	100	820	820	
実施例32			2-D	100	100	820	820	
実施例33			2-E	100	100	820	820	
実施例34			2-F	100	100	820	820	
比較例13			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例34A			2-H	100	100	820	820	
実施例35	7	2-2	2-A	100	100	720	720	
実施例36			2-B	100	100	720	720	
実施例37			2-C	100	100	720	720	
実施例38			2-D	100	100	720	720	
実施例39			2-E	100	100	720	720	
実施例40			2-F	100	100	720	720	
比較例14			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例40A			2-H	100	100	720	720	
実施例41	8	2-3	2-A	100	100	1080	1080	
実施例42			2-B	100	100	1080	1080	
実施例43			2-C	100	100	1080	1080	
実施例44			2-D	100	100	1080	1080	
実施例45			2-E	100	100	1080	1080	
実施例46			2-F	100	100	1080	1080	
比較例15			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例46A			2-H	100	100	1080	1080	
実施例47	9	2-4	2-A	100	100	760	760	
実施例48			2-B	100	100	760	760	
実施例49			2-C	100	100	760	760	
実施例50			2-D	100	100	670	670	
実施例51			2-E	100	100	760	760	
実施例52			2-F	100	100	760	760	
比較例16			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例52A			2-H	100	100	760	760	
比較例17	10	2-5	2-A	100	100	100	100	評価基準
比較例18			2-B	100	100	100	100	
比較例19			2-C	100	100	100	100	
比較例20			2-D	100	100	100	100	
比較例21			2-E	100	100	100	100	
比較例22			2-F	100	100	100	100	
比較例23			2-G	100	100	100	100	
比較例23A			2-H	100	100	100	100	

【0437】

【表 9】

	平版印刷版原版	支持体	親水化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例 53	11	3-1	3-A	100	100	1230	1230	
実施例 54			3-B	100	100	1230	1230	
実施例 55			3-C	100	100	1230	1230	
実施例 56			3-D	100	100	1230	1230	
実施例 57			3-E	100	100	1230	1230	
比較例 24			3-F	100	100	100	100	評価基準
実施例 58	12	3-2	3-A	100	100	1080	1080	
実施例 59			3-B	100	100	960	960	
実施例 60			3-C	100	100	960	960	
実施例 61			3-D	100	100	1080	1080	
実施例 62			3-E	100	100	960	960	
比較例 25			3-F	100	100	100	100	評価基準
実施例 63	13	3-3	3-A	100	100	820	820	
実施例 64			3-B	100	100	720	720	
実施例 65			3-C	100	100	720	720	
実施例 66			3-D	100	100	720	720	
実施例 67			3-E	100	100	720	720	
比較例 26			3-F	100	100	100	100	評価基準
実施例 68	14	3-4	3-A	100	100	820	820	
実施例 69			3-B	100	100	720	720	
実施例 70			3-C	100	100	720	720	
実施例 71			3-D	100	100	720	720	
実施例 72			3-E	100	100	720	720	
比較例 27			3-F	100	100	100	100	評価基準
比較例 28	15	3-5	3-A	100	100	100	100	評価基準
比較例 29			3-B	100	100	100	100	
比較例 30			3-C	100	100	100	100	
比較例 31			3-D	100	100	100	100	
比較例 32			3-E	100	100	100	100	
比較例 33			3-F	100	100	100	100	

【0438】

表 7～9 の結果から明らかなように、本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。

【0439】

〔実施例 73～90 及び比較例 34～57〕

<平版印刷版原版 16～21 の作製>

上記感光層塗布液 1 を下記感光層塗布液 2 に、上記保護層塗布液 1 を下記保護層塗布液 2 に変更した以外は、平版印刷版原版 1～15 の作製と同様にして平版印刷版原版 16～21 を作製した。

【0440】

(感光層塗布液 2)

- ・下記バインダーポリマー (2) (質量平均分子量 6 万) 0.54 g
- ・下記重合性化合物 (2) 0.48 g
- ・上記増感色素 (1) 0.06 g
- ・上記重合開始剤 (1) 0.18 g
- ・上記共増感剤 (1) 0.07 g
- ・ε-フタロシアニン顔料の分散物 0.40 g

〔顔料：15 質量部、分散剤としてアシルメタクリレート／メタクリル酸 (80／20) 共重合体：10 質量部、溶剤としてシクロヘキサノン／

10

20

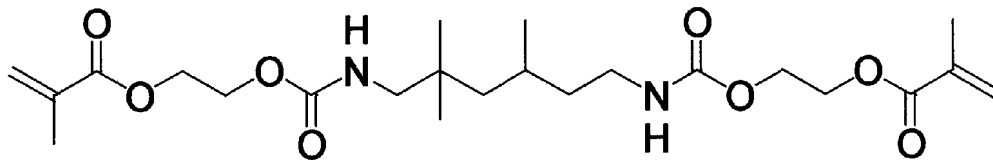
30

40

50

メトキシプロピルアセテート／１－メトキシ－２－プロパノール＝１５
質量部／２０質量部／４０質量部]

・熱重合禁止剤	０．０１ｇ	
N－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩		
・下記フッ素系界面活性剤（１）（質量平均分子量１．１万）	０．００１ｇ	
・ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン縮合物 （旭電化工業（株）製、プルロニック L 44）	０．０４ｇ	
・テトラエチルアミン塩酸塩	０．０１ｇ	
・１－メトキシ－２－プロパノール	３．５ｇ	
・メチルエチルケトン	８．０ｇ	10
【０４４１】		
【化６７】		

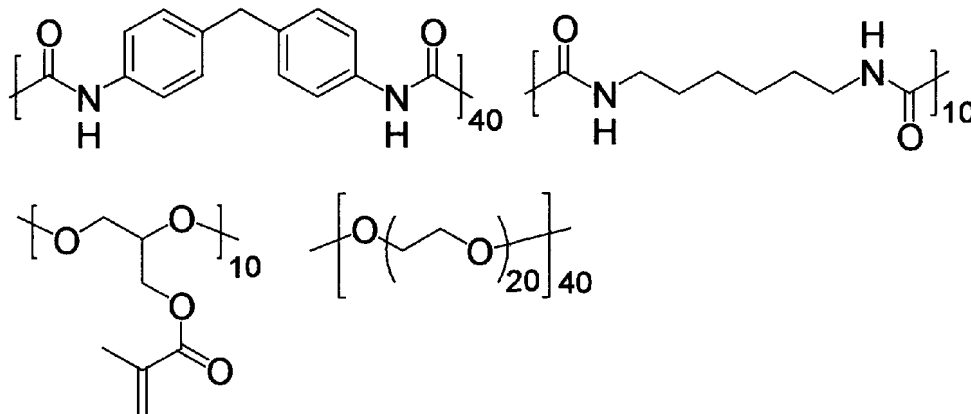


重合性化合物（２）

20

【０４４２】

【化６８】

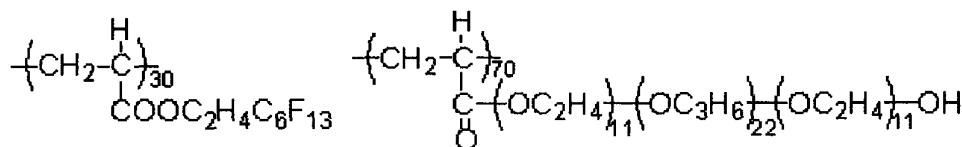


30

バインダーポリマー（２）

【０４４３】

【化６９】



40

フッ素系界面活性剤（１）

【０４４４】

（保護層塗布液２）

・下記雲母分散液（１）	１３．００ｇ	
・ポリビニルアルコール（ケン化度９８モル％、重合度５００）	１．３０ｇ	
・２－エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ	０．２０ｇ	50

- ・ポリ（ビニルピロリドン／酢酸ビニル＝１／１）（分子量７万） ０．０５ｇ
- ・界面活性剤（エマレックス７１０、日本エマルジョン（株）製） ０．０５ｇ
- ・水 １３３．００ｇ

【０４４５】

（雲母分散液（１）の調製）

水３６８ｇに合成雲母（「ソマシフＭＥ－１００」：コープケミカル社製、アスペクト比：１０００以上）３２ｇを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）０．５μｍになるまで分散し、雲母分散液（１）を得た。

【０４４６】

得られた平版印刷版原版１６～２１を、実施例１の現像処理で用いた水溶液Ａにおける親水化合物を下記表１０～１１に記載の親水化合物に変更する以外は実施例１と同様にして露光、現像及び印刷を行い、同様に評価した。結果を表１０～１１に示す。但し、相対評価の基準（１００）としては、表１０～１１中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

【０４４７】

【表１０】

	平版印刷版原版	支持体	親水化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例 73	16	1-3	1-A	100	100	820	820	
実施例 74			1-B	100	100	720	720	
実施例 75			1-C	100	100	820	820	
実施例 76			1-D	100	100	720	720	
実施例 77			1-E	100	100	720	720	
実施例 78			1-F	100	100	820	820	
実施例 79			1-G	100	100	720	720	
比較例 34			1-H	100	100	100	100	評価基準
比較例 35	17	1-5	1-A	100	100	100	100	評価基準
比較例 36			1-B	100	100	100	100	
比較例 37			1-C	100	100	100	100	
比較例 38			1-D	100	100	100	100	
比較例 39			1-E	100	100	100	100	
比較例 40			1-F	100	100	100	100	
比較例 41			1-G	100	100	100	100	
比較例 42			1-H	100	100	100	100	
実施例 80	18	2-1	2-A	100	100	820	820	
実施例 81			2-B	100	100	820	820	
実施例 82			2-C	100	100	820	820	
実施例 83			2-D	100	100	820	820	
実施例 84			2-E	100	100	820	820	
実施例 85			2-F	100	100	820	820	
比較例 43			2-G	100	100	100	100	評価基準

【０４４８】

【表 1 1】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
比較例 44	19	2-5	2-A	100	100	100	100	評価基準
比較例 45			2-B	100	100	100	100	
比較例 46			2-C	100	100	100	100	
比較例 47			2-D	100	100	100	100	
比較例 48			2-E	100	100	100	100	
比較例 49			2-F	100	100	100	100	
比較例 50			2-G	100	100	100	100	
実施例 86	20	3-2	3-A	100	100	1080	1080	
実施例 87			3-B	100	100	960	960	
実施例 88			3-C	100	100	960	960	
実施例 89			3-D	100	100	1080	1080	
実施例 90			3-E	100	100	960	960	
比較例 51			3-F	100	100	100	100	評価基準
比較例 52	21	3-5	3-A	100	100	100	100	評価基準
比較例 53			3-B	100	100	100	100	
比較例 54			3-C	100	100	100	100	
比較例 55			3-D	100	100	100	100	
比較例 56			3-E	100	100	100	100	
比較例 57			3-F	100	100	100	100	

【0 4 4 9】

表 1 0 ～ 1 1 の結果から明らかなように、本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。

【0 4 5 0】

〔実施例 9 1 ～ 1 0 8 及び比較例 5 8 ～ 6 0〕

（アルミニウム支持体 2 の作製）

厚さ 0. 3 mm のアルミニウム板（材質：J I S A 1 0 5 0）を、下記に示す工程（a）～（k）をこの順序で実施して表面処理した。

【0 4 5 1】

（a）機械的粗面化処理

研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液（比重 1. 1 2）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は 8 μ m、最大粒径は 5 0 μ m であった。ナイロンブラシの材質は 6・1 0 ナイロン、毛長 5 0 mm、毛の直径は 0. 3 mm であった。ナイロンブラシは Φ 3 0 0 mm のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（ Φ 2 0 0 mm）の距離は 3 0 0 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 2 0 0 r p m であった。

【0 4 5 2】

（b）アルカリエッチング処理

得られたアルミニウム板に温度 7 0 $^{\circ}$ C のカセイソーダ水溶液（濃度 2 6 質量％、アルミニウムイオン濃度 6. 5 質量％）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g / m² 溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0 4 5 3】

（c）デスマット処理

温度 3 0 $^{\circ}$ C の硝酸濃度 1 質量％水溶液（アルミニウムイオンを 0. 5 質量％含む。）で

、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマットに用いた硝酸水溶液は、下記工程（d）における電解液の廃液を用いた。

【0454】

（d）電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5 g／リットル水溶液（アルミニウムイオンを5 g／リットル）、温度50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 ms、DUTY比1：1、台形の矩形波を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30 A／dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220 C／dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5％を分流させた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

10

【0455】

（e）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%水溶液でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20 g／m²溶解し、工程（d）において生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

20

【0456】

（f）デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度15質量%水溶液（アルミニウムイオンを4.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。デスマットに用いた硝酸水溶液は、工程（d）における電解液の廃液を用いた。

【0457】

（g）電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5 g／リットル水溶液（アルミニウムイオンを5 g／リットル含む。）、温度35℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で25 A／dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50 C／dm²であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

30

【0458】

（h）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%水溶液でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.10 g／m²溶解し、工程（g）において生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

40

【0459】

（i）デスマット処理

温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0460】

（j）陽極酸化処理

電解液として硫酸濃度170 g／リットル水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）を用い、温度43℃で陽極酸化処理を行った。電流密度は約30 A／dm²であ

50

った。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0461】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

アルミニウム板を温度 30°C の 3 号ケイ酸ソーダ 1 質量% 水溶液中へ、10 秒間浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行うことにより、アルミニウム支持体 2 を作製した。シリケート付着量は 3.6 mg/m^2 であった。

【0462】

<平版印刷版原版用支持体 1-6 の作製>

10

上記アルミニウム支持体 2 上に、以下の組成を有する表面処理液 4 を塗布し、 100°C にて 3 分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、 7 mg/m^2 であった。

【0463】

(表面処理液 4)

・ 上記表面処理化合物 (1-4)	0.50 g
・ N-メチルピロリドン	50.00 g
・ メタノール	450.00 g

【0464】

<平版印刷版原版用支持体 2-6 の作製>

20

上記アルミニウム支持体 2 上に、以下の組成を有する表面処理液 5 を塗布し、 100°C にて 3 分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、 8 mg/m^2 であった。

【0465】

(表面処理塗布液 5)

・ 上記表面処理化合物 (2-4)	0.50 g
・ N-メチルピロリドン	50.00 g
・ メタノール	450.00 g

【0466】

<平版印刷版原版用支持体 3-6 の作製>

上記アルミニウム支持体 2 上に、以下の組成を有する表面処理液 6 を塗布し、 100°C にて 3 分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、 8 mg/m^2 であった。

30

【0467】

(表面処理塗布液 6)

・ 上記表面処理化合物 (3-4)	0.50 g
・ N-メチルピロリドン	50.00 g
・ メタノール	450.00 g

【0468】

こうして得られた平版印刷版原版用支持体 1-6、2-6 及び 3-6 の空中水滴接触角を、先に記載した測定方法に従って測定した。結果を表 12 に示す。

更に、平版印刷版原版用支持体 1-6、2-6 及び 3-6 を、 $3 \times 3 \text{ cm}$ の大きさに切断し、下記水溶液 B 20 mL に温度 25°C にて 1 分間浸漬した。その後、蒸留水により洗浄し、 100°C にて 1 分間乾燥して親水化処理後の平版印刷版原版用支持体を作製し、その空中水滴接触角を上記と同様にして測定した。結果を表 12 に示す。

40

【0469】

<平版印刷版原版 22~24 の作製>

上記の平版印刷版原版用支持体 1-6、2-6 及び 3-6 上に、下記組成の感光層塗布液 3 をバー塗布し、 70°C 、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.1 g/m^2 の感光層を形成した。

【0470】

感光層塗布液 3 は、下記感光液 (1) 及びマイクロカプセル液 (1) を塗布直前に混合、攪拌して調製した。

50

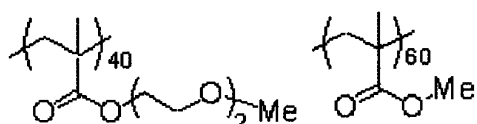
感光液 (1)

・下記バインダーポリマー (3) (質量平均分子量 7 万)	0. 1 6 2 g
・下記重合開始剤 (2)	0. 1 6 0 g
・下記重合開始剤 (3)	0. 1 8 0 g
・下記赤外線吸収剤 (1)	0. 0 2 0 g
・重合性化合物 アロニックス M-215 (東亜合成 (株) 製)	0. 3 8 5 g
・上記フッ素系界面活性剤 (1)	0. 0 4 4 g
・メチルエチルケトン	1. 0 9 1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8. 2 1 0 g

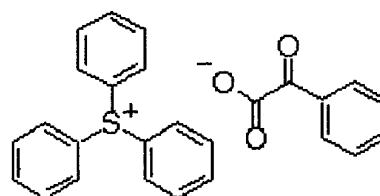
10

【0471】

【化70】

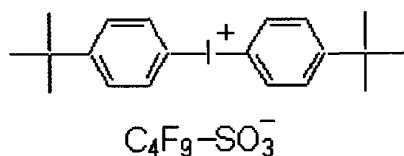


バインダーポリマー (3)

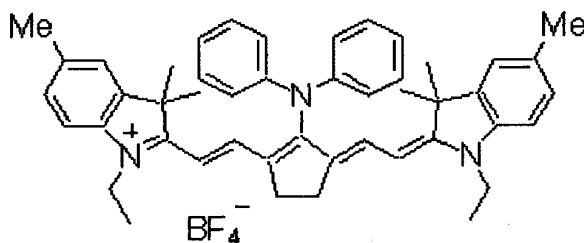


重合開始剤 (2)

20



重合開始剤 (3)



赤外線吸収剤 (1)

30

【0472】

マイクロカプセル液 (1)

・下記の通り作成したマイクロカプセル (1)	2. 6 4 0 g
・水	2. 4 2 5 g

【0473】

マイクロカプセル (1) の作成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D-110N、75 質量% 酢酸エチル溶液) 10 g、アロニックス SR-399 (東亜合成 (株) 製) 6.00 g、パイオニン A-41C (竹本油脂 (株) 製) 0.12 g を酢酸エチル 16.67 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 37.5 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃ で 2 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。マイクロカプセルの平均粒径は 0.2 μm であった。

40

【0474】

感光層上に下記保護層塗布液 3 をバー塗布し、125℃ 75 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g/m² の保護層を形成して平版印刷版原版 22 から 24 を作製した。

【0475】

(保護層塗布液 3)

50

- ・ポリビニルアルコール（6質量％水溶液） 2. 24 g
（（株）クラレ製PVA105、ケン化度：98.5モル％、重合度：500）
- ・ポリビニルピロリドン（K30）（質量平均分子量5.8万）
0.0053 g
- ・界面活性剤（1質量％水溶液）（花王（株）製エマレックス710） 2. 15 g
- ・鱗状合成雲母（3.4質量％水分散物） 3. 75 g
（UNICOO（株）製MEB3L、平均粒径1～5 $\mu\text{m}\Phi$ ）
- ・蒸留水 10. 60 g

【0476】

（1）露光、現像および印刷

10

上記平版印刷版原版22～24各々について、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。

その後、下記水溶液B（pH：7）を用い、実施例1と同様にして現像処理を実施し平版印刷版（加熱なし）を作成した。

【0477】

（水溶液B）

- ・水 100. 00 g
- ・ポリオキシエチレンナフチルエーテル 0. 50 g
（オキシエチレン平均数 $n=13$ ）
- ・ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩 0. 50 g
- ・表12記載の親水化化合物 3. 00 g
- ・第1リン酸アンモニウム 0. 05 g
- ・クエン酸 0. 05 g

20

【0478】

一方、レーザー露光後、30秒以内に平版印刷版原版をオープンに入れ、熱風を吹き付けて平版印刷版原版の全面を加熱し、110℃で15秒間保持した。その後、30秒以内に、上記と同様の現像処理を実施し平版印刷版（加熱あり）を作成した。

次いで、平版印刷版（加熱なし）及び平版印刷版（加熱あり）を用いて、実施例1と同様にして耐刷性及び耐汚れ性を評価した。結果を表12に示す。但し、相対評価の基準（100）としては、表12中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

30

【0479】

【表 1 2】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	空中水滴接触角 (度)		耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				処理前	処理後	加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例91	22	1-6	1-A	88	12	100	100	820	820	評価基準
実施例92			1-B		13	100	100	820	820	
実施例93			1-C		13	100	100	820	820	
実施例94			1-D		15	100	100	820	820	
実施例95			1-E		18	100	100	720	720	
実施例96			1-F		13	100	100	820	820	
実施例97			1-G		15	100	100	820	820	
比較例58			1-H		85	100	100	100	100	
実施例98	23	2-6	2-A	80	13	100	100	820	820	評価基準
実施例99			2-B		13	100	100	820	820	
実施例100			2-C		16	100	100	720	720	
実施例101			2-D		18	100	100	720	720	
実施例102			2-E		16	100	100	720	720	
実施例103			2-F		15	100	100	820	820	
比較例59			2-G		78	100	100	100	100	
実施例104	24	3-6	3-A	85	14	100	100	820	820	評価基準
実施例105			3-B		23	100	100	720	720	
実施例106			3-C		22	100	100	720	720	
実施例107			3-D		18	100	100	720	720	
実施例108			3-E		21	100	100	720	720	
比較例60			3-F		81	100	100	100	100	

【0480】

表 1 2 における表面処理化合物

10

20

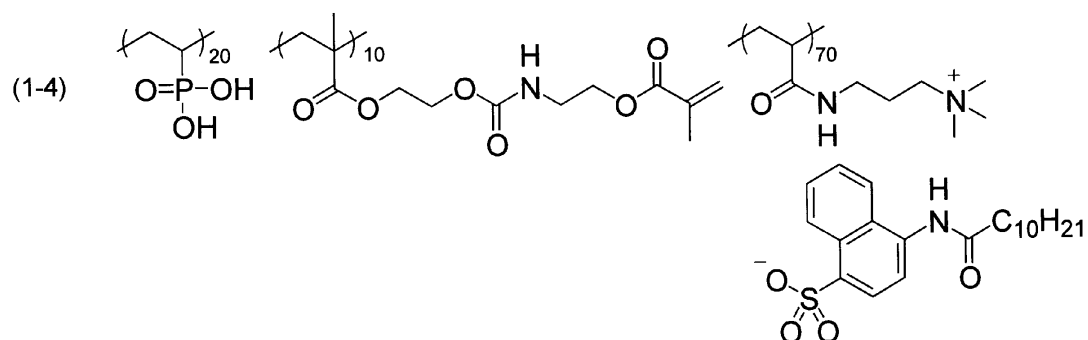
30

40

50

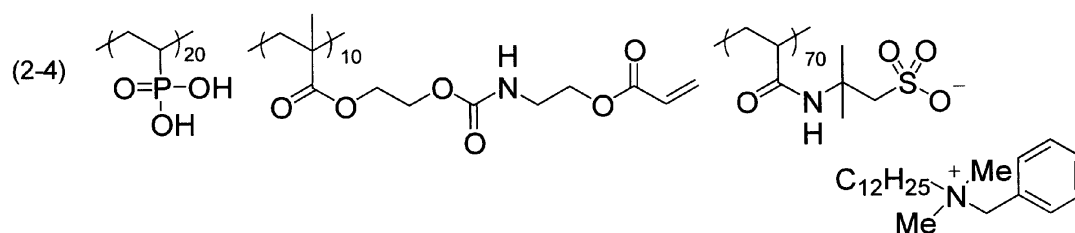
【0481】

【化71】



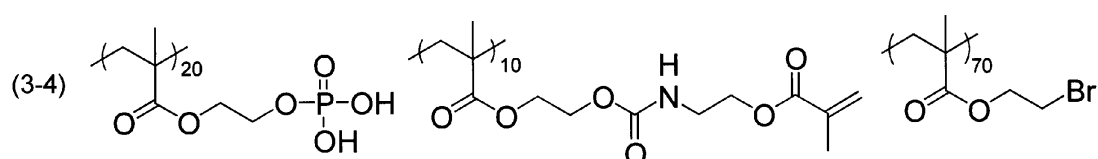
【0482】

【化72】



【0483】

【化73】



【0484】

表12の結果から明らかなように、本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。

【0485】

〔実施例109～144及び比較例61～66〕

<平版印刷版原版25～27の作製>

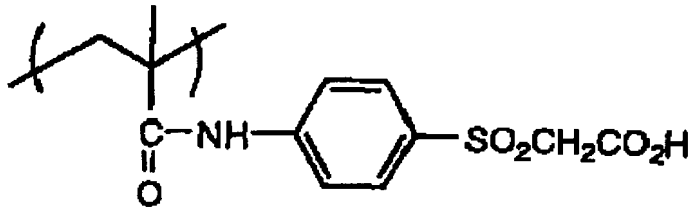
上記の平版印刷版原版用支持体1-6、2-6、3-6に、下記組成の画像形成層塗布液Aをバー塗布し、100℃、120秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.1g/m²の画像形成層を形成して平版印刷版原版25～27を作製した。

【0486】

(画像形成層塗布液A)

- | | |
|------------------------------|--------|
| ・ 下記熱脱炭酸ポリマー (1) (質量平均分子量5万) | 1.0 g |
| ・ 赤外線吸収剤NK-3508 | 0.15 g |
| (日本感光色素研究所(株)製) | |

・メガファック F-177 （大日本インキ化学工業（株）製、フッ素系界面活性剤）	0.06 g
・メチルエチルケトン	20 g
・メチルアルコール	7 g
【0487】	
【化74】	



10

熱脱炭酸ポリマー（1）

【0488】

20

<平版印刷版原版28～30の作製>

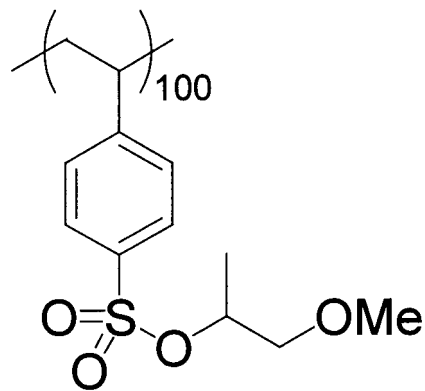
上記の平版印刷版原版用支持体1-6、2-6、3-6に、下記組成の画像形成層塗布液Bをバー塗布し、80℃、180秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.2 g/m²の画像形成層を形成して平版印刷版原版28～30を作製した。

【0489】

（画像形成層塗布液B）

・下記感熱高分子化合物（1）（質量平均分子量5万）	4.0 g	
・赤外線吸収剤（IR-125、和光純薬（株）製）	0.15 g	
・酸発生剤	0.15 g	
ジフェニルヨードニウムアントラキノンスルホン酸塩		30
・ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸にした染料	0.05 g	
・フッ素系界面活性剤（メガファック F-177 大日本インキ化学工業（株）製）	0.06 g	
・メチルエチルケトン	20 g	
・γ-ブチロラクトン	10 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	8 g	
・水	2 g	
【0490】		

【化 7 5】



感熱高分子化合物（１）

【0491】

得られた平版印刷版原版25～30を、実施例91の現像処理で用いた水溶液Bにおける親水性化合物を下記表13～14に記載の親水性化合物に変更する以外は実施例91と同様にして露光、現像及び印刷を行い、同様に評価した。結果を表13～14に示す。但し、相対評価の基準（100）としては、表13～14中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

【0492】

【表13】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例109	25	1-6	1-A	100	100	820	820	
実施例110			1-B	100	100	820	820	
実施例111			1-C	100	100	820	820	
実施例112			1-D	100	100	820	820	
実施例113			1-E	100	100	720	720	
実施例114			1-F	100	100	820	820	
実施例115			1-G	100	100	820	820	
比較例61			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例116	26	2-6	2-A	100	100	820	820	
実施例117			2-B	100	100	820	820	
実施例118			2-C	100	100	720	720	
実施例119			2-D	100	100	720	720	
実施例120			2-E	100	100	720	720	
実施例121			2-F	100	100	820	820	
比較例62			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例122	27	3-6	3-A	100	100	820	820	
実施例123			3-B	100	100	720	720	
実施例124			3-C	100	100	720	720	
実施例125			3-D	100	100	720	720	
実施例126			3-E	100	100	720	720	
比較例63			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0493】

【表 1 4】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例127	28	1-6	1-A	100	100	820	820	
実施例128			1-B	100	100	820	820	
実施例129			1-C	100	100	820	820	
実施例130			1-D	100	100	820	820	
実施例131			1-E	100	100	720	720	
実施例132			1-F	100	100	820	820	
実施例133			1-G	100	100	820	820	
比較例64			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例134	29	2-6	2-A	100	100	820	820	
実施例135			2-B	100	100	820	820	
実施例136			2-C	100	100	720	720	
実施例137			2-D	100	100	720	720	
実施例138			2-E	100	100	720	720	
実施例139			2-F	100	100	820	820	
比較例65			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例140	30	3-6	3-A	100	100	820	820	
実施例141			3-B	100	100	720	720	
実施例142			3-C	100	100	720	720	
実施例143			3-D	100	100	720	720	
実施例144			3-E	100	100	720	720	
比較例66			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0 4 9 4】

表 1 3～1 4 の結果から明らかなように、極性変換型画像形成層を有する本発明に係る平版印刷版原版は、良好な耐刷性を維持したまま耐汚れ性を向上させることができる。

【0 4 9 5】

〔実施例 1 4 5～1 6 2 及び比較例 6 7～6 9〕

平版印刷版原版 1、6 及び 1 1 を実施例 1、2 9 及び 5 3 と同様にしてレーザー画像露光した後、図 5 に示す構造の自動現像処理機を用い、プレヒート部のヒーターを停止し、現像浴に下記組成の現像液 4 を、Fin 浴に下記組成を有する水溶液 1 6－3 6 を入れ、プレ水洗、水洗には水を使用し、乾燥ゾーンの温度を 1 1 0 ℃として搬送速度 1 0 0 c m / 分で現像処理を実施し、平版印刷版(加熱なし)を作成した。

一方、レーザー画像露光後、プレヒート部のヒーターを稼働させてプレヒート部の温度を 1 1 0 ℃とした状態で、上記と同様の現像処理を実施し、平版印刷版(加熱あり)を作成した。

【0 4 9 6】

次いで、平版印刷版(加熱あり)及び平版印刷版(加熱なし)を用いて、実施例 1 と同様にして耐刷性及び耐汚れ性を評価した。結果を表 1 5 に示す。但し、相対評価の基準(1 0 0)としては、表 1 5 中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

【0 4 9 7】

(現像液 4)

・ 水	1 0 0 . 0 0 g
・ ベンジルアルコール	1 . 0 0 g
・ ポリオキシエチレンナフチルエーテル	1 . 0 0 g
(オキシエチレン平均数 n = 1 3)	
・ ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	0 . 5 0 g
・ エチレングリコール	0 . 5 0 g
・ 第 1 リン酸アンモニウム	0 . 0 5 g

- ・クエン酸 0.05 g
- 【0498】
- (水溶液 16-36)
- ・水 100.00 g
- ・表15記載の親水化化合物 2.00 g
- 【0499】
- 【表15】

	平版印刷版原版	支持体	親水化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例145	1	1-1	1-A	100	100	760	760	
実施例146			1-B	100	100	760	760	
実施例147			1-C	100	100	760	760	
実施例148			1-D	100	100	760	760	
実施例149			1-E	100	100	760	760	
実施例150			1-F	100	100	760	760	
実施例151			1-G	100	100	760	760	
比較例67			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例152	6	2-1	2-A	100	100	820	820	
実施例153			2-B	100	100	820	820	
実施例154			2-C	100	100	820	820	
実施例155			2-D	100	100	820	820	
実施例156			2-E	100	100	820	820	
実施例157			2-F	100	100	820	820	
比較例68			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例158	11	3-1	3-A	100	100	1230	1230	
実施例159			3-B	100	100	1230	1230	
実施例160			3-C	100	100	1230	1230	
実施例161			3-D	100	100	1230	1230	
実施例162			3-E	100	100	1230	1230	
比較例69			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0500】

表15の結果から明らかなように、現像後に親水化合物を含有する水溶液で処理する製版方法によっても、本発明に係る平版印刷版原版は、良好な耐刷性を維持したまま耐汚れ性の向上した平版印刷版を提供することができる。

【0501】

〔実施例163～180及び比較例70～72〕

平版印刷版原版22～24各々について、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数2100rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付けた。以下に示す組成を有する湿し水(1)～(21)とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業社製)を供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行い、実施例1と同様に耐刷性及び耐汚れ性を評価した。結果を表16に示す。但し、相対評価の基準(100)としては、表16中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

【0502】

<湿し水(1)～(21)>

- ・表16記載の親水化合物 3質量部
- ・EU-3(富士フイルム(株)製エッチ液) 1質量部

10

20

30

40

50

- ・水
 - ・イソプロピルアルコール
- 【0503】
【表16】

89 質量部
7 質量部

	平版印刷版原版	支持体	親水化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例163	22	1-6	1-A	100	100	820	820	
実施例164			1-B	100	100	820	820	
実施例165			1-C	100	100	820	820	
実施例166			1-D	100	100	820	820	
実施例167			1-E	100	100	720	720	
実施例168			1-F	100	100	820	820	
実施例169			1-G	100	100	820	820	
比較例70			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例170	23	2-6	2-A	100	100	820	820	
実施例171			2-B	100	100	820	820	
実施例172			2-C	100	100	720	720	
実施例173			2-D	100	100	720	720	
実施例174			2-E	100	100	720	720	
実施例175			2-F	100	100	820	820	
比較例71			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例176	24	3-6	3-A	100	100	820	820	
実施例177			3-B	100	100	720	720	
実施例178			3-C	100	100	720	720	
実施例179			3-D	100	100	720	720	
実施例180			3-E	100	100	720	720	
比較例72			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0504】

表16の結果から明らかなように、本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理(機上現像)により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。

【0505】

〔実施例181～216及び比較例73～78〕

＜平版印刷版原版31～33の作製＞

上記平版印刷版原版用支持体1-1、2-1及び3-1上に、下記組成の画像形成層塗布液Cを35℃で1時間乾燥し、乾燥塗布量1.3g/m²の画像形成層を形成して平版印刷版原版31～33を作製した。

【0506】

(画像形成層塗布液C)

Hostapal B (重合体に対して1%)で安定化されたポリメタクリル酸メチル(粒子直径90nm)の脱イオン水中10%分散液11.25gに、攪拌しながら、5.83gのカーボンブラックの水中15%分散液、57.92gの水および25gの98%加水分解されたポリ酢酸ビニル(質量平均分子量:20万)の2%水溶液を連続的に加えて調製した。

【0507】

＜平版印刷版原版34～36の作製＞

上記平版印刷版原版用支持体1-1、2-1及び3-1上に、下記組成の画像形成層塗布液Dを塗布し、60℃にて2分間乾燥し、乾燥塗布量1.3g/m²の画像形成層を形成して平版印刷用原版34～36を作製した。

【0508】

10

20

30

40

50

(画像形成層塗布液 D)

水	30 g
下記ノボラック樹脂微粒子分散物	11.8 g
トリクレジルホスフェート	0.1 g
メガファック F-171 (フッ素系界面活性剤、 大日本インキ化学工業製)	0.1 g

【0509】

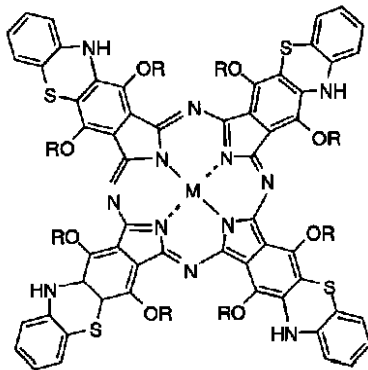
(ノボラック樹脂微粒子分散物の調製)

酢酸エチル 12.0 g およびメチルエチルケトン 6.0 g に、質量平均分子量 1500 のフェノールノボラック樹脂 (メタ/パラ比 60/40) 6.0 g、下記光熱変換剤 (IR-26) 1.5 g、アニオン性界面活性剤 (パイオニン A-41C、竹本油脂(株)製) 0.1 g を溶解して油相成分を作製した。これに 4% のポリビニルアルコール (クラレ(株)製、PVA205) 水溶液 36.0 g の水相成分を加え、ホモジナイザーで 15000 rpm で 15 分間乳化した。水 24.0 g を加えた後、40℃ で 3 時間加熱し有機溶剤を除去した。得られたノボラック樹脂微粒子分散物の固形分濃度を測定したところ 13.0 質量% であった。平均粒径は 0.25 μm であった。

【0510】

【化 76】

(IR-26) M=VO, R=i-C₅H₁₁



【0511】

<露光、現像および印刷>

上記平版印刷版原版 31~33 を、1050 nm で発光する走査 Nd:YLF 赤外線レーザーで露光した (像形成要素表面上の走査速度 4 m/秒、スポット寸法 15 μm および 170 mW の馬力)。一方、平版印刷版原版 34~36 は、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザーを搭載したクレオ社製トレンドセッター 3244 VFS にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 rpm、版面エネルギー 100 mJ/cm²、解像度 2400 dpi の条件で露光した。

その後、露光済の各平版印刷版原版を、表 17~18 に示す様に、下記組成の水溶液 C を用いる以外は、実施例 1 と同様にして現像及び印刷を行い、同様に評価した。結果を表 17~18 に示す。但し、相対評価の基準 (100) としては、表 17~18 中に「評価基準」と表記した記載の比較例を用いた。

【0512】

(水溶液 C)

・水	100.00 g
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル (オキシエチレン平均数 n=13)	0.50 g
・ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	0.50 g
・表 17~18 記載の親水化化合物	3.00 g
・第 1 リン酸アンモニウム	0.05 g

・クエン酸
【0513】
【表17】

0.05 g

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例181	31	1-1	1-A	100	100	760	760	
実施例182			1-B	100	100	760	760	
実施例183			1-C	100	100	760	760	
実施例184			1-D	100	100	760	760	
実施例185			1-E	100	100	760	760	
実施例186			1-F	100	100	760	760	
実施例187			1-G	100	100	760	760	
比較例73			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例188	32	2-1	2-A	100	100	820	820	
実施例189			2-B	100	100	820	820	
実施例190			2-C	100	100	820	820	
実施例191			2-D	100	100	820	820	
実施例192			2-E	100	100	820	820	
実施例193			2-F	100	100	820	820	
比較例74			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例194	33	3-1	3-A	100	100	1230	1230	
実施例195			3-B	100	100	1230	1230	
実施例196			3-C	100	100	1230	1230	
実施例197			3-D	100	100	1230	1230	
実施例198			3-E	100	100	1230	1230	
比較例75			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0514】

10

20

【表 18】

	平版印刷 版原版	支持体	親水化 化合物	耐刷性		耐汚れ性		評価基準
				加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例199	34	1-1	1-A	100	100	760	760	
実施例200			1-B	100	100	760	760	
実施例201			1-C	100	100	760	760	
実施例202			1-D	100	100	760	760	
実施例203			1-E	100	100	760	760	
実施例204			1-F	100	100	760	760	
実施例205			1-G	100	100	760	760	
比較例76			1-H	100	100	100	100	評価基準
実施例206	35	2-1	2-A	100	100	820	820	
実施例207			2-B	100	100	820	820	
実施例208			2-C	100	100	820	820	
実施例209			2-D	100	100	820	820	
実施例210			2-E	100	100	820	820	
実施例211			2-F	100	100	820	820	
比較例77			2-G	100	100	100	100	評価基準
実施例212	36	3-1	3-A	100	100	1230	1230	
実施例213			3-B	100	100	1230	1230	
実施例214			3-C	100	100	1230	1230	
実施例215			3-D	100	100	1230	1230	
実施例216			3-E	100	100	1230	1230	
比較例78			3-F	100	100	100	100	評価基準

【0515】

表17～18の結果から明らかな様に、熱融着型画像形成層を有する本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。

【0516】

〔実施例301～304及び比較例301～302〕

＜平版印刷版原版用支持体A-1～2の作製＞

上記アルミニウム支持体1上に、以下の組成を有する表面処理液1を塗布し、100℃にて3分間乾燥した。得られた表面処理層の塗布量は、10mg/m²であった。

【0517】

（表面処理液1）

・表19記載の表面処理化合物	0.50g
・N-メチルピロリドン	49.00g
・メタノール	450.00g
・水	1.50g

【0518】

こうして得られた平版印刷版原版用支持体A-1～2の空中水滴接触角を、先に記載した測定方法に従って測定した。結果を表19に示す。

【0519】

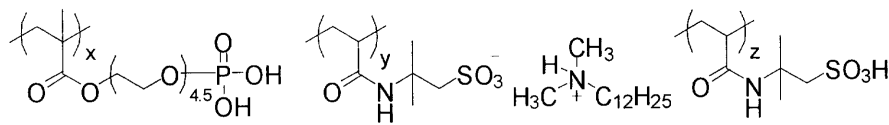
上記平版印刷版原版用支持体A-1～2を、3×3cmの大きさに切断し、下記水溶液A-1（pH：7）20mLに温度25℃にて1分間浸漬した。その後、蒸留水により洗浄し、100℃にて1分間乾燥して親水化合物で処理した平版印刷版原版用支持体を得た。

【0520】

処理後の平版印刷版原版用支持体 A-1～2 の空中水滴接触角を、上記と同様にして測定した。結果を表 19 に示す。

【0521】

【化77】



表面処理化合物 A-1 : x/y/z=20/40/40 質量平均分子量10万

表面処理化合物 A-2 : x/y/z=20/80/0 質量平均分子量10万

10

【0522】

＜平版印刷版原版 A-1～2 の作製＞

上記の各平版印刷版原版用支持体 A-1～2 上に、上記感光層塗布液 1 を塗布し、80℃にて1分間乾燥した。得られた感光層の塗布量は、1.2 g/m²であった。

【0523】

上記感光層上に、上記保護層塗布液 1 を乾燥塗布量が 0.50 g/m² となるようにバーを用いて塗布した後、125℃で70秒間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版 A-1～2 を作製した。

【0524】

20

得られた平版印刷版原版 A-1～2 を、下記組成を有する水溶液 A-1 を用いる以外は実施例 1 と同様にして露光、現像及び印刷を行い、同様に評価した。結果を表 19 に示す。但し、相対評価の基準（100）としては、表 19 中に「評価基準」と表記した比較例を用いた。

【0525】

（水溶液 A-1）

・水	100.00 g
・ベンジルアルコール	1.00 g
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル （オキシエチレン平均数 n = 13）	1.00 g
・ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	0.50 g
・表 19 記載の親水化合物	3.00 g
・エチレングリコール	0.50 g
・第 1 リン酸アンモニウム	0.05 g
・クエン酸	0.05 g

30

【0526】

【表 19】

	平版印刷版原版	支持体	表面処理化合物	親水化合物	空中水滴接触角(度)	耐腐性		耐汚れ性		評価基準
						加熱無し	加熱有り	加熱無し	加熱有り	
実施例301	A-1	A-1	A-1	塩化ナトリウム	81	15	100	100	760	760
実施例302				K-1		10	100	100	820	820
比較例301				無し		70	100	100	100	100
実施例303	A-2	A-2	A-2	塩化ナトリウム	93	13	100	100	720	720
実施例304				K-1		12	100	100	760	760
比較例302				無し		77	100	100	100	100

40

【0527】

表 19 の結果からも、本発明に係る平版印刷版原版は、簡易処理により、高い耐刷性と優れた耐汚れ性を併せて有する平版印刷版を提供することができる。ことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0528】

【図 1】本発明に係る平版印刷版支持体が親水化合物と接触することにより、置換反応

50

が進行して支持体表面の空中接触角が低下する過程の1例を模式的に示す説明図である。

【図2】本発明に係る平版印刷版支持体が親水化化合物と接触することにより、置換反応が進行して支持体表面の空中接触角が低下する過程の他の例を模式的に示す説明図である。

【図3】本発明に係る平版印刷版支持体が親水化化合物と接触することにより、置換反応が進行して支持体表面の空中接触角が低下する過程の更に他の例を模式的に示す説明図である。

【図4】自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【図5】他の自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【図6】空中接触角の測定に用いられる $\theta/2$ 法の概念を示す説明図である。

10

【符号の説明】

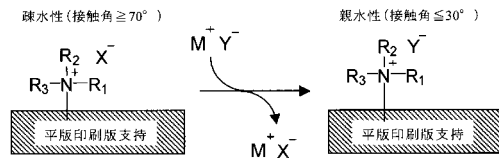
【0529】

- 1 搬送ローラ対
- 2 搬送ローラ対
- 3 回転ブラシローラ
- 4 搬送ローラ対
- 5 搬送ローラ対
- 6 回転ブラシローラ
- 7 回転ブラシローラ
- 8 搬送ローラ対
- 9 搬送ローラ対
- 10 受けローラ
- 11 搬送ローラ対
- 12 搬送ローラ対
- 13 搬送ローラ対
- 61 回転ブラシロール
- 62 受けロール
- 63 搬送ロール
- 64 搬送ガイド板
- 65 スプレーパイプ
- 66 管路
- 67 フィルター
- 68 給版台
- 69 排版台
- 70 現像液タンク
- 71 循環ポンプ
- 72 版

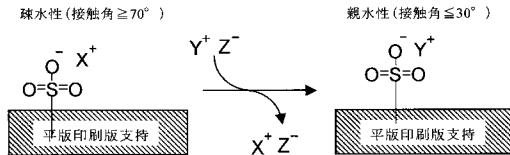
20

30

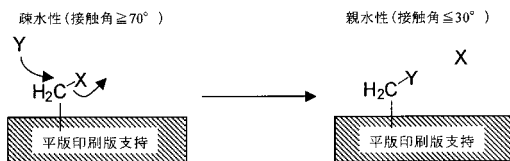
【図 1】



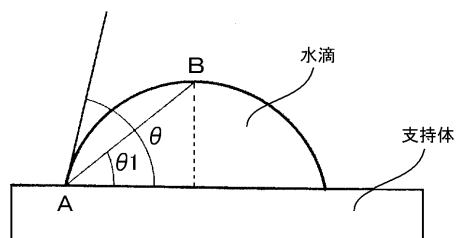
【図 2】



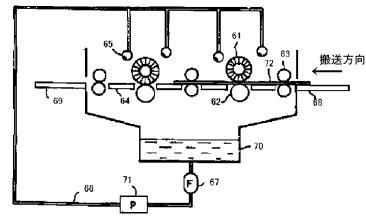
【図 3】



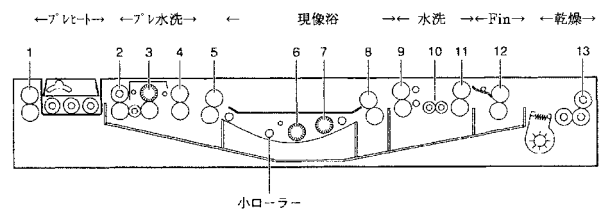
【図 6】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 N 1/14 (2006.01) B 4 1 N 1/14

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 9 4 0 7 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 3 4 0 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 1 8 5 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 5 0 6 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 6 5 2 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2