

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-97202

(P2010-97202A)

(43) 公開日 平成22年4月30日 (2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H096
G03F 7/028 (2006.01)	G03F 7/028	2H125
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/004 505	
	G03F 7/32	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 64 頁)		

(21) 出願番号 特願2009-207280 (P2009-207280)
 (22) 出願日 平成21年9月8日 (2009.9.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-239947 (P2008-239947)
 (32) 優先日 平成20年9月18日 (2008.9.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

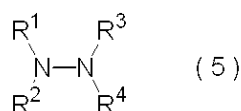
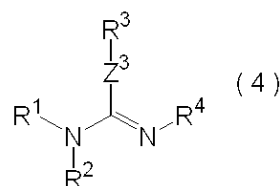
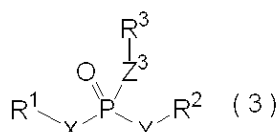
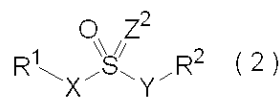
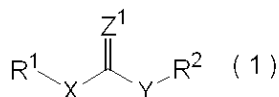
(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (74) 代理人 100142295
 弁理士 深海 明子
 (72) 発明者 大橋 秀和
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2H096 AA06 BA05 BA06 CA05 EA04
 EA23 GA08

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法及び平版印刷版

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】感度が高く、現像性、耐汚れ性及び耐刷性に優れた平版印刷版原版を提供する。
 【解決手段】支持体上に、重合性化合物、光重合開始剤、バインダーポリマー、式(1)～(5)で表され、親水性基を有し、分子量1,500以下であり、3.8デバイ以上の双極子モーメントを有し、1未満のLog P値を有する化合物を含有する感光層を設けた平版印刷版原版。



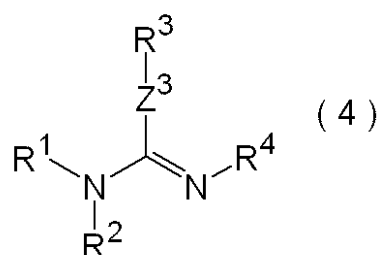
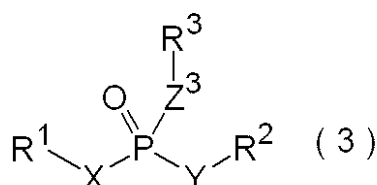
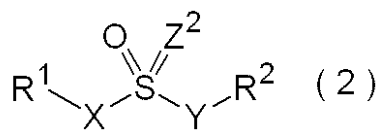
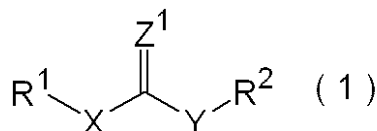
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

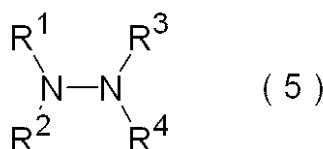
【請求項 1】

支持体上に、
 少なくとも重合性化合物と、
 光重合開始剤と、
 バインダーポリマーと、
 式(1)～(5)のいずれかで表され、少なくとも1つの親水性基を有し、分子量1,500以下であり、3.8デバイ以上の双極子モーメントを有し、1未満のLogP値を有する化合物を少なくとも1つと、
 を含有する感光層を設けたことを特徴とする
 平版印刷版原版。

10



20



(式(1)～(5)中、X及びYは、それぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、
 -C(R⁵)(R⁶)-又は-N(R⁵)-を表し、Z¹は酸素原子又は硫黄原子を表し、Z²
 は酸素原子又は孤立電子対を表し、Z³は単結合、酸素原子、硫黄原子、
 -C(R⁵)(R⁶)-又は-N(R⁵)-を表し、R¹～R⁶は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子、酸素
 原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ハロゲン原子及びシリコン原子よりなる群から選
 ばれた原子の少なくとも1種からなる1価の置換基を表し、任意の2つ以上の基が互いに
 結合して環を形成してもよく、X、Y又はZ³とともに二重結合を形成してもよい。)

30

【請求項 2】

前記親水性基が、酸基、アミド基、アルキレンオキサイド基、アンモニウム基、水酸基
 及びスルホンアミド基よりなる群から選ばれた、請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記式(1)～(5)で表される化合物が、4.0デバイ以上の双極子モーメントを有
 する、請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記式(1)～(5)で表される化合物が0.75未満のLogP値を有する、請求項
 1～3いずれか1つに記載の平版印刷版原版。

40

【請求項 5】

前記感光層がさらに増感色素を含有する、請求項1～4いずれか1つに記載の平版印刷
 版原版。

【請求項 6】

感光層の上に保護層を有する、請求項1～5いずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

請求項1～6いずれか1つに記載の平版印刷版原版を、レーザーで画像露光する露光工
 程、及び、

50

pHが2～11の水性現像液の存在下、非露光部の感光層を除去する現像工程を含むことを特徴とする

平版印刷版の製造方法。

【請求項8】

前記露光工程の後、かつ、前記現像工程の前に、平版印刷版原版を100℃以上に加熱する工程を含む、請求項7に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項9】

前記現像工程が、保護層の除去、現像及びガム引きを一液で同時に行う工程である、請求項7又は8に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項10】

請求項7～9いずれか1つに記載の平版印刷版の製造方法により製造された、平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法及び平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版は、親水性表面を有する支持体上に感光性樹脂層を設けた構成を有し、その製造方法として、通常は、リスフィルムを介して面露光（マスク露光）した後、非画像部を現像液により除去することにより所望の平版印刷版を得ていた。しかし近年のデジタル化技術により、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報にしたがって版面に走査することで、リスフィルムを介することなく直接版面に露光処理を行うコンピュータートッププレート（CTP）技術が開発され、またこれに適応した感光性平版印刷版（平版印刷版原版）が開発されている。

【0003】

このようなレーザー光による露光に適した平版印刷版原版として、重合性感光層を用いた平版印刷版原版を挙げることができる。重合性感光層は光重合開始剤又は重合開始系（以下、単に開始剤又は開始系ともいう。）を選択することで、他の従来の感光層に比べ高感度化が容易である。

【0004】

レーザー光源としては、405nm又は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、取り扱い性の観点から、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。

【0005】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、上述のような露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化又は簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

これに対して、簡易な製造方法の一つとして、pH11以下の水溶液を用いた簡易現像処理が挙げられる。

【0006】

例えば、特許文献1には、(i)親水性支持体、及び(ii)ラジカル重合性エチレン性不飽和モノマー、ラジカル重合開始剤及び赤外吸収染料を含有し、赤外レーザー露光により硬化し、しかも60重量%以上の水を含有し、pH2.0～10.0の水性現像液で現像可能な親油性感熱層からなる平版印刷版原版を用意し、赤外レーザーで画像様に露光し、水性現像液で該感熱層の未硬化領域を除くことからなる平版印刷版原版の処理方法が記載されている。

【0007】

10

20

30

40

50

特許文献 2 には、被膜形成用ポリマー、ラジカル重合可能なエチレン性二重結合を有する不飽和化合物、光重合開始剤、熱重合禁止剤、及びアルコキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基等から選択される官能基を有する化合物を含むネガ型感光性樹脂組成物が記載されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 3 には、双極子モーメントが 3 . 8 デバイ以上の官能基を有するバインダーポリマー、ラジカル重合性化合物、及びラジカル重合開始剤を含有する重合性組成物が記載されている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 4 には、イオン結合により連結した多官能重合性化合物を添加した現像性と耐刷に優れた簡易現像型の平版印刷版原版が記載されている。

10

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】米国特許出願公開 2 0 0 4 / 0 0 1 3 9 6 8 号明細書

【特許文献 2】特開平 1 1 - 2 4 9 2 9 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 1 5 8 4 4 4 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 2 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明が解決しようとする課題は、非強アルカリ性水溶液 (p H 2 ~ 1 1) による簡易現像処理型の平版印刷版原版において、感度が高く、現像性、耐汚れ性及び耐刷性に優れた平版印刷版原版、これを用いた平版印刷版の製造方法、並びに、平版印刷版を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

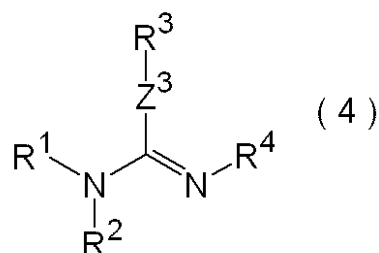
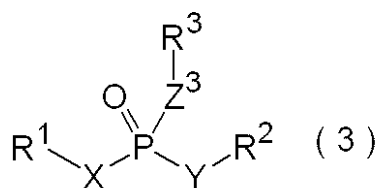
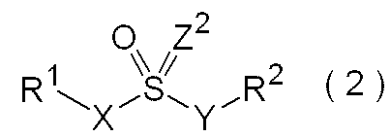
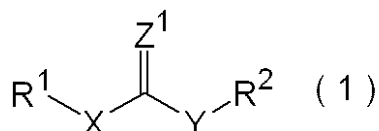
本発明が解決しようとする課題は、下記 < 1 > ~ < 1 0 > の手段により解決された。

< 1 > 支持体上に、少なくとも重合性化合物と、光重合開始剤と、バインダーポリマーと、式 (1) ~ (5) のいずれかで表され、少なくとも 1 つの親水性基を有し、分子量 1 , 5 0 0 以下であり、 3 . 8 デバイ以上の双極子モーメントを有し、 1 未満の L o g P 値を有する化合物を少なくとも 1 つと、を含有する感光層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版、

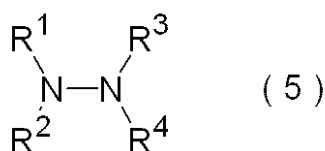
30

【 0 0 1 3 】

【化 1】



40



(式 (1) ~ (5) 中、X 及び Y は、それぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 - C (R⁵) (R⁶) - 又は - N (R⁵) - を表し、Z¹ は酸素原子又は硫黄原子を表し、Z²

50

は酸素原子又は孤立電子対を表し、 Z^3 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)-$ 又は $-N(R^5)-$ を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ハロゲン原子及びシリコン原子よりなる群から選ばれた原子の少なくとも1種からなる1価の置換基を表し、任意の2つ以上の基が互いに結合して環を形成してもよく、 X 、 Y 又は Z^3 とともに二重結合を形成してもよい。）

【0014】

<2>前記親水性基が、酸基、アミド基、アルキレンオキサイド基、アンモニウム基、水酸基及びスルホンアミド基よりなる群から選ばれた、前記<1>に記載の平版印刷版原版、

<3>前記式(1)～(5)で表される化合物が、4.0デバイ以上の双極子モーメントを有する、前記<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版、

<4>前記式(1)～(5)で表される化合物が0.75未満のLogP値を有する、前記<1>～<3>いずれか1つに記載の平版印刷版原版、

<5>前記感光層がさらに増感色素を含有する、前記<1>～<4>いずれか1つに記載の平版印刷版原版、

<6>感光層の上に保護層を有する、前記<1>～<5>いずれか1つに記載の平版印刷版原版、

<7>前記<1>～<6>いずれか1つに記載の平版印刷版原版を、レーザーで画像露光する露光工程、及び、pHが2～11の水性現像液の存在下、非露光部の感光層を除去する現像工程を含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法、

<8>前記露光工程の後、かつ、前記現像工程の前に、平版印刷版原版を100℃以上に加熱する工程を含む、前記<7>に記載の平版印刷版の製造方法、

<9>前記現像工程が、保護層の除去、現像及びガム引きを一液で同時に行う工程である、前記<7>又は<8>に記載の平版印刷版の製造方法、

<10>前記<7>～<9>いずれか1つに記載の平版印刷版の製造方法により製造された、平版印刷版。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、非強アルカリ性水溶液(pH2～11)による簡易現像処理型の平版印刷版原版において、感度が高く、現像性、耐汚れ性及び耐刷性に優れた平版印刷版原版、これを用いた平版印刷版の製造方法、並びに、平版印刷版を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

I. 平版印刷版原版

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、少なくとも重合性化合物と、光重合開始剤と、バインダーポリマーと、式(1)～(5)のいずれかで表され、少なくとも1つの親水性基を有し、分子量1,500以下であり、3.8デバイ以上の双極子モーメントを有し、1未満のLogP値を有する化合物を少なくとも1つと、を含有する感光層を設けたことを特徴とする。

【0017】

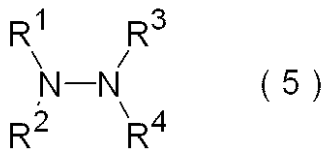
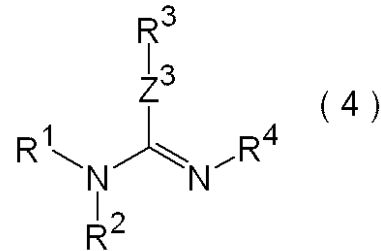
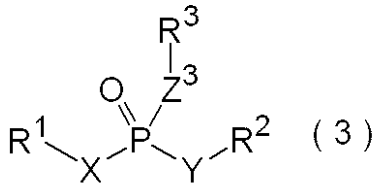
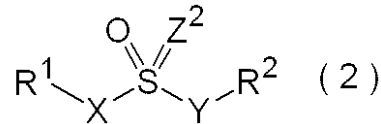
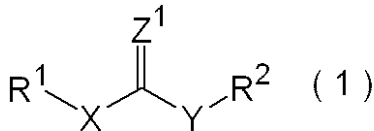
10

20

30

40

【化 2】



(式(1)～(5)中、X及びYは、それぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)-$ 又は $-N(R^5)-$ を表し、 Z^1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 Z^2 は酸素原子又は孤立電子対を表し、 Z^3 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)-$ 又は $-N(R^5)-$ を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ハロゲン原子及びシリコン原子よりなる群から選ばれた原子の少なくとも1種からなる1価の置換基を表し、任意の2つ以上の基が互いに結合して環を形成してもよく、X、Y又は Z^3 とともに二重結合を形成してもよい。)

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。

【0018】

〔感光層〕

本発明において、感光層は、少なくとも重合性化合物と、光重合開始剤と、バインダーポリマーと、前記式(1)～(5)のいずれかで表され、少なくとも1つの親水性基を有する分子量1,500以下の化合物を少なくとも1つとを含有する。また、必要に応じて増感色素、界面活性剤、重合禁止剤、共増感剤等の任意成分を含むことができる。

【0019】

(A) 重合性化合物

本発明において、感光層に用いる重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物が好ましく、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がより好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定な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量体及びオリゴマー、それらの共重合体、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

【0020】

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又はアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び、求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と単官能又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、さらにハロゲン基や、トシル

10

20

30

40

50

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又はアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類又は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。

【0021】

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、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌ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挙げられる。

10

【0022】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-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挙げられる。

20

30

【0023】

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挙げられる。

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クロトネート等が挙げられる。

【0024】

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挙げられる。

40

【0025】

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挙げられる。

【0026】

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

50

有するもの、特開平 1 - 1 6 5 6 1 3 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。

さらに、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。

【0027】

また、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 5 4 - 2 1 7 2 6 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もできる。

10

【0028】

また、イソシアネートと水酸基と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 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式 (A'') で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0029】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}'')\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{CHR}''\text{OH}$ (A'')

(ただし、R' 及び R'' は、H 又は CH_3 を表し、n は 1 ~ 30 の整数を表す。)

20

【0030】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 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 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 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。さらに、特開昭 6 3 - 2 7 7 6 5 3 号公報、特開昭 6 3 - 2 6 0 9 0 9 号公報、特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 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は、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。

【0031】

その他の例としては、特開昭 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号等の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸(「アクリル酸」及び/又は「メタクリル酸」と同義。以下、同様とする。)と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もできる。また、特公昭 4 6 - 4 3 9 4 6 号、特公平 1 - 4 0 3 3 7 号、特公平 1 - 4 0 3 3 6 号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平 2 - 2 5 4 9 3 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もできる。また、ある場合には、特開昭 6 1 - 2 2 0 4 8 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。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300 ~ 308 ページ(1984 年)に光硬化性モノマー及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。

30

40

【0032】

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 分子あたりのエチレン性不飽和基含量が多い構造が好ましく、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、さらに、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。

【0033】

50

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得ることがある。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。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、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も考慮され得る。

【 0 0 3 4 】

前記重合性化合物の使用量は、感光層の全固形分に対して、５～７５重量％であることが好ましく、２０～７０重量％であることがより好ましく、２５～６０重量％であることがさらに好ましい。上記範囲内であると高感度、高耐刷であるため好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

(B) 光重合開始剤

感光層は光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤は、増感色素の電子励起状態に起因する電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用をうけて、化学変化を生じ、ラジカル、酸及び塩基から選択される少なくとも１種を生成する化合物である。以下、このようにして生じたラジカル、酸、塩基を単に活性種と呼ぶ。光重合開始剤が存在しない場合や、光重合開始剤のみを単独で用いた場合には、実用上十分な感度が得られない。増感色素と光重合開始剤を併用する一つの態様として、これらを、適切な化学的方法（増感色素と光重合開始剤との化学結合による連結等）によって単一の化合物として利用することも可能である。

20

【 0 0 3 6 】

好ましくは光重合開始剤の多くは、次の（１）から（３）に代表される初期化学プロセスをへて、活性種を生成するものと考えられる。すなわち、（１）増感色素の電子励起状態から光重合開始剤への電子移動反応に基づく、光重合開始剤の還元的分解、（２）光重合開始剤から増感色素の電子励起状態への電子移動に基づく、光重合開始剤の酸化的分解、（３）増感色素の電子励起状態から光重合開始剤へのエネルギー移動に基づく、光重合開始剤の電子励起状態からの分解であることが好ましい。個々の光重合開始剤が（１）～（３）のどのタイプに属するかに関しては、曖昧な場合も多いが、本発明における増感色素は、いずれのタイプの光重合開始剤と組み合わせても非常に高い増感効果を示す。

30

【 0 0 3 7 】

光重合開始剤としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルバ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、鉄アレーン錯体が挙げられる。中でも、ヘキサアリアルバイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物よりなる群から選択された少なくとも１種であることが好ましく、ヘキサアリアルバイミダゾール系化合物及びオニウム塩化合物が特に好ましい。

また、前記重合開始剤は、２種以上を適宜併用することもできる。

40

【 0 0 3 8 】

ヘキサアリアルバイミダゾール系化合物としては、特公昭４５－３７３７７号、特公昭４４－８６５１６号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－プロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、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）バイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｏ’－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－ニトロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－メチルフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルバイミダゾール、２，２’－ビス（

50

o - トリフルオロフェニル) - 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。

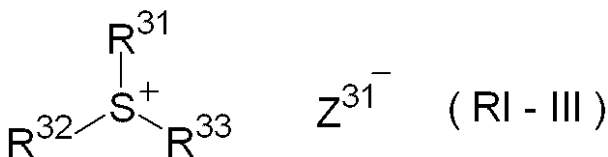
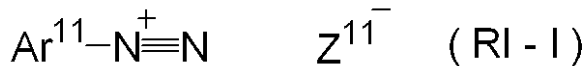
ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物は、300 ~ 450 nm に極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

【0039】

本発明において好適に用いられるオニウム塩（本発明においては、酸発生剤としてではなく、イオン性の重合開始剤として機能する）は、下記式（RI - I）～（RI - III）で表されるオニウム塩である。

【0040】

【化3】



【0041】

式（RI - I）中、 Ar^{11} は置換基を1 ~ 6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1 ~ 12のアルキル基、炭素数2 ~ 12のアルケニル基、炭素数2 ~ 12のアルキニル基、炭素数6 ~ 12のアリアル基、炭素数1 ~ 12のアルコキシ基、炭素数6 ~ 12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 12のアルキルアミノ基、炭素数2 ~ 12のジアルキルアミノ基、炭素数1 ~ 12のアルキルアミド基又は炭素数6 ~ 12のアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1 ~ 12のチオアルキル基、炭素数6 ~ 12のチオアリアル基が挙げられる。

【0042】

式（RI - I）中、 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、カルボン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、スルホン酸イオン及びスルフィン酸イオンが好ましい。

【0043】

式（RI - II）中、 Ar^{21} 及び Ar^{22} はそれぞれ独立に、置換基を1 ~ 6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1 ~ 12のアルキル基、炭素数2 ~ 12のアルケニル基、炭素数2 ~ 12のアルキニル基、炭素数6 ~ 12のアリアル基、炭素数1 ~ 12のアルコキシ基、炭素数6 ~ 12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 12のアルキルアミノ基、炭素数2 ~ 12のジアルキルアミノ基、炭素数1 ~ 12のアルキルアミド基又は炭素数6 ~ 12のアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1 ~ 12のチオアルキル基、炭素数6 ~ 12のチオアリアル基が挙げられる。

【0044】

式（RI - II）中、 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、

10

20

30

40

50

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。

【0045】

式(RI-III)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ独立に、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、アルケニル基又はアルキニル基を表す。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又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、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。

【0046】

式(RI-III)中、 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。また、特開2002-148790号公報、又は、特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオンがより好ましく挙げられ、特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが特に好ましく挙げられる。

オニウム塩は、750～1,400nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

【0047】

その他の重合開始剤としては、特開2007-171406号公報、特開2007-206216号公報、特開2007-206217号公報、特開2007-225701号公報、特開2007-225702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0048】

本発明における重合開始剤は、1種単独、又は、2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における感光層中の重合開始剤の使用量は、感光層全固形分の総重量に対し、0.01～20重量%であることが好ましく、0.1～15重量%であることがより好ましく、1.0～10重量%であることがさらに好ましい。上記範囲内であると高感度、高耐刷、高安定であるため好ましい。

【0049】

(C) バインダーポリマー

平版印刷版用原版の感光層はバインダーポリマーを含有する。前記バインダーポリマーは、感光層の皮膜形成剤として機能するポリマーであり、線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、公知のものを使用することができる。

【0050】

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、ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれた高分子であることが好ましい。中でも、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂がより好ましい。ここで「アクリル樹脂」とは、アクリル

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

【 0 0 5 2 】

10

【化 4】



【 0 0 5 4 】

また、 R^2 及び R^3 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、中でも、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、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

30

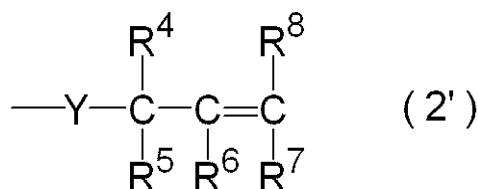
【 0 0 5 5 】

40

【 0 0 5 6 】

【 0 0 5 7 】

【化 5】



【0058】

前記式(2')において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ 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、中でも、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より好ましい。

10

導入し得る置換基としては、式(1')と同様のものが例示される。

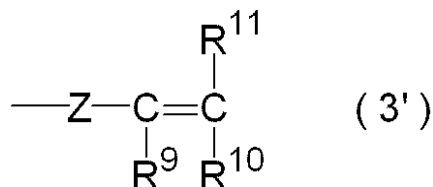
【0059】

また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表す。 R^{12} は、式(1')の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

20

【0060】

【化 6】



【0061】

前記式(3')において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。

30

R^9 として好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子又はメチル基が、ラジカル反応性が高いことからより好ましい。

R^{10} 及び R^{11} 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、中でも、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、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

40

ここで、導入し得る置換基としては、式(1')と同様のものが例示される。

【0062】

また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{13})-$ 、又は、置換基を有してもよいフェニレン基を表す。

R^{13} 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、中でも、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。

【0063】

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及びポリウレタンがより好ましい。

50

【 0 0 6 4 】

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（重合開始ラジカル又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又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。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋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。

【 0 0 6 5 】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー 1 g 当たり、0.1 ~ 10.0 mmol であることが好ましく、1.0 ~ 7.0 mmol であることがより好ましく、2.0 ~ 5.5 mmol であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 6 6 】

また、平版印刷版原版の製版工程において感光層の非画像部が良好に除去されるよう、用いられるバインダーポリマーは現像処理の態様に対応して適宜選択される。下記に詳細を記す。

【 0 0 6 7 】

(C - 1) アルカリ可溶性バインダーポリマー

現像処理が pH 7 を越え 11 以下のアルカリ現像液を用いて行われる態様においては、バインダーポリマーは pH 7 を越え 11 以下のアルカリ現像液に溶解する必要があるため、pH 7 を越え 11 以下のアルカリ水に可溶性である有機高分子重合体が好ましく使用され、pH 8 ~ 10 のアルカリ水に可溶性である有機高分子重合体がより好ましく使用される。

20

pH 7 を越え 11 以下のアルカリ水に可溶性であるために、アルカリ可溶性基を有することが好ましい。アルカリ可溶性基は酸基であることが好ましく、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基などが挙げられる。これらのうち、被膜性・耐刷性・現像性の両立という観点から、カルボキシ基、又は、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキルアルコールとのカルボン酸エステル基を有するバインダーポリマーが特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明で好適に使用されるカルボキシ基を含有するバインダーポリマーとして、（メタ）アクリル酸を共重成分として有する樹脂が好ましい。（メタ）アクリル酸は現像性の観点から重成分のうち 5 ~ 70 重量%であることが好ましく、10 ~ 50 重量%であることが特に好ましく、10 ~ 40 重量%であることが最も好ましい。

30

カルボキシ基を含有するバインダーポリマーとしては、特に、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキルとしては、炭素数 10 以下の直鎖、分岐、又は環状アルキルであることが好ましい。（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合重量比は 30 : 70 ~ 95 : 5 であることが好ましく、50 : 50 ~ 90 : 10 であることが特に好ましく、60 : 40 ~ 90 : 10 であることが最も好ましい。

【 0 0 6 9 】

さらに、アルカリ可溶性バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、上記のよう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、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中又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。

40

【 0 0 7 0 】

アルカリ可溶性バインダーポリマーは、重量平均分子量が 5,000 以上であることが好ましく、1万 ~ 30万であることがより好ましく、また、数平均分子量が 1,000 以上であることが好ましく、2,000 ~ 25万であることがより好ましい。多分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）は、1.1 ~ 1.0 であることが好ましい。

50

アルカリ可溶性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ことが好ましい。

アルカリ可溶性バインダーポリマーは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0071】

アルカリ可溶性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重量%であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましく、10～40重量%であることがさらに好ましい。上記範囲であると、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0072】

(C-2) 親水性基を有するバインダーポリマー

前記感光層に使用可能なバインダーポリマーとしては、現像液に対する現像性を向上させるために、親水性基を有するバインダーポリマー(親水性基含有バインダーポリマー)を用いてもよい。特に酸性～弱アルカリ性の現像液を用いる場合には、この親水性基を有するバインダーポリマーが好ましく用いられる。

【0073】

親水性基としては、一価又は二価以上の親水性基から選ばれ、例えば、ヒドロキシ基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等のアルキレンオキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基、スルホニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、アミド基、エーテル基、又は、カルボン酸、スルホン酸、リン酸などの酸基を中和した塩が好ましく、特に第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基、アミド基、ヒドロキシ基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 繰り返し単位、又は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 繰り返し単位が好ましく、第三級アミノ基、酸基をアミノ基含有化合物で中和した塩、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基が最も好ましい。

【0074】

親水基含有バインダーポリマーは、共重合体であることが好ましく、共重合体の全共重合成分に占める前記のような親水性基を有する共重合成分の割合は、現像性の観点から、共重合体を構成する全モノマー単位に対して、1～70モル%であることが好ましく、現像性と耐刷性との両立を考慮すると、1～50モル%であることがより好ましく、1～30モル%であることが特に好ましい。

【0075】

このような親水基含有バインダーポリマーの骨格としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、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、スチレン系樹脂及びポリエステル樹脂よりなる群から選ばれた高分子であることが好ましい。中でも、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂等のビニル(共)重合体、ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

【0076】

親水基含有バインダーポリマーは、前記のような架橋性基を有することが好ましい。

親水基含有バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、親水基含有バインダーポリマー1g当たり、0.01～10.0mmolであることが好ましく、0.05～5.0mmolであることがより好ましく、0.1～2.0mmolであることがさらに好ましい。

【0077】

さらに耐刷性向上という観点から、架橋性基は親水性基の近傍にあることが望ましく、親水性基と架橋性基が同一の重合単位上にあってもよい。

親水基含有バインダーポリマーは、前記親水性基を有するユニット、架橋性基を有するユニット、親水性基及び架橋性基を有するユニットの他に、(メタ)アクリル酸アルキル又はアラルキルエステルのユニットを有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキ

10

20

30

40

50

ルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

親水基含有バインダーポリマーは、重量平均分子量が 5 , 0 0 0 以上であることが好ましく、1 万 ～ 3 0 万であることがより好ましく、また、数平均分子量が 1 , 0 0 0 以上であることが好ましく、2 , 0 0 0 ～ 2 5 万であることがより好ましい。多分散度(重量平均分子量 / 数平均分子量)は、1 . 1 ～ 1 0 であることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

親水基含有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。

親水基含有バインダーポリマーは、1 種単独で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 8 0 】

親水基含有バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、感光層の全固形分に対して、5 ～ 7 5 重量 % が好ましく、1 0 ～ 7 0 重量 % がより好ましく、1 0 ～ 6 0 重量 % がさらに好ましい。

【 0 0 8 1 】

また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、感光層の全固形分に対して、8 0 重量 % 以下であることが好ましく、3 5 ～ 7 5 重量 % であることがより好ましい。上記範囲であると、感度及び現像性に優れる。

【 0 0 8 2 】

以下に、親水基含有バインダーポリマーを構成する重合単位的具体例、及び、親水基含有バインダーポリマー的具体例を示すが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、下記表中の重量平均分子量 (M w 、下記表中では、単に「分子量」とも記載している。) は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により測定したものである。また、下記化学式中、T s O⁻ は、p - C H₃ C₆ H₄ S O₃⁻ の略記である。

【 0 0 8 3 】

【 化 7 】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-1		80,000
P-2		72,000

【 0 0 8 4 】

【 化 8 】

No.	使用したジイソシアネート化合物(モル%)	使用したジオール化合物(モル%)	分子量
P-3			60,000

【 0 0 8 5 】

【化 9】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-4		50,000
P-5		60,000
P-6		65,000
P-7		60,000
P-8		63,000
P-9		60,000

【 0 0 8 6 】

【化 1 0】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-10		70,000
P-11		80,000
P-12		80,000

【 0 0 8 7 】

【化 1 1】

No.	使用したジイソシアネート化合物(モル%)	使用したジオール化合物(モル%)	分子量
P-13			57,000

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

【化 1 2】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-14		70,000
P-15		58,000
P-16		90,000
P-17		62,000
P-18		58,000
P-19		49,000

10

20

【 0 0 8 9 】

【化 1 3】

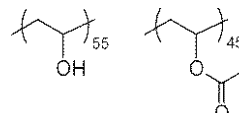
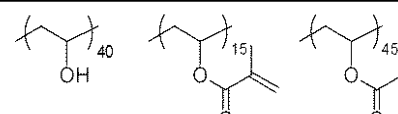
No.	使用したジイソシアネート化合物(モル%)	使用したジオール化合物(モル%)	分子量
P-20			59,000
P-21			59,000
P-22			62,000
P-23			53,000

30

40

【 0 0 9 0 】

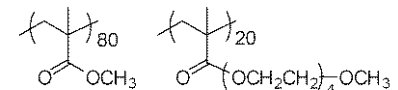
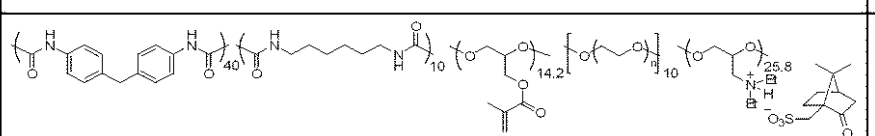
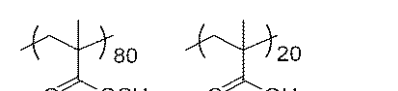
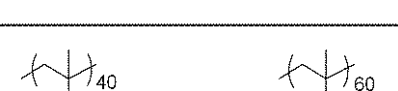
【化 1 4】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-24		80,000
P-25		100,000

10

【 0 0 9 1】

【化 1 5】

No.	バインダー構造(モル%)	分子量
P-26		80,000
P-27		70,000
P-28		50,000
P-29		80,000

20

【 0 0 9 2】

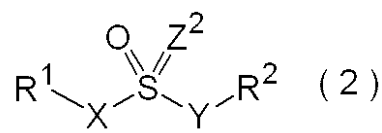
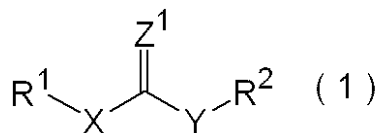
(D) 式(1) ~ (5) で表される化合物

30

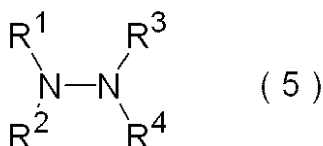
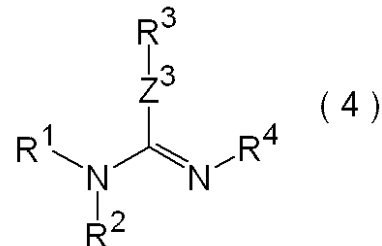
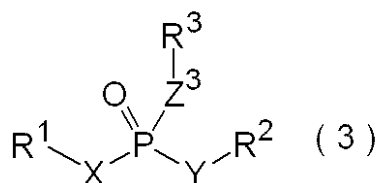
本発明において、感光層は、式(1) ~ (5) のいずれかで表され、少なくとも1つの親水性基を有する分子量1,500以下の化合物を少なくとも1つ含有する。

【 0 0 9 3】

【化 1 6】



40



(式(1) ~ (5) 中、X 及び Y は、それぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、-

50

$C(R^5)(R^6)$ - 又は $-N(R^5)-$ を表し、 Z^1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 Z^2 は酸素原子又は孤立電子対を表し、 Z^3 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)$ - 又は $-N(R^5)-$ を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ハロゲン原子及びシリコン原子よりなる群から選ばれた原子の少なくとも 1 種からなる 1 価の置換基を表し、任意の 2 つ以上の基が互いに結合して環を形成してもよく、 X 、 Y 又は Z^3 とともに二重結合を形成してもよい。)

【0094】

本発明者の検討によれば、式(1)～(5)で表される化合物を感光層に添加した場合に、添加していない感光層と比較してレーザー露光した際の重合性化合物の反応率が向上すること、非強アルカリ現像液(pH 2～11)による現像速度が向上することが判明した。これにより、式(1)～(5)で表される化合物を添加していない平版印刷版原版と比較して、同等以上の耐刷性を有したまま現像性を向上させることができ、生産性や汚れ性を改良することができた。

10

【0095】

式(1)～(5)で表される化合物は、分子内に少なくとも 1 つの親水性基を有する。親水性基としては、好ましくは、酸基、アミド基、アルキレンオキシド基、アンモニウム基、水酸基及びスルホンアミド基が挙げられる。

前記親水性基は、式(1)～(5)で表される化合物中に結合されていればよく、その位置は限定されない。また、式(1)～(5)で表される構造が親水性基の一部を形成していてもよく、逆に親水性基の一部が式(1)～(5)で表される構造の一部を形成していてもよい。

20

【0096】

酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基及びホスホン酸基等が挙げられ、 Na^+ 、 K^+ 等の金属イオンが結合した酸塩基等も含まれる。

アミド基としては、第一級アミド($RC(=O)NR'R''$)、第二級アミド($(RC(=O))_2NR'$)又は第三級アミド($(RC(=O))_3N$)から水素原子を 1 個引き抜いた基が挙げられ、中でも第一級アミド基が好ましい。アミド基に含まれる R 、 R' 及び R'' としては水素原子、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐を有するアルキル基又は炭素数 6～12 の芳香族基が挙げられ、中でも炭素数 1～3 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

30

【0097】

アルキレンオキシド基としては、炭素数 1～5 のアルキレンオキシド基及びその繰り返し単位が連結した基が好ましく、2～5 個のエチレンオキシド基が連結した基、2～5 個のプロピレンオキシド基が連結した基がさらに好ましい。

アンモニウム基としては、 NH_4^+ 及び NH_4^+ の H を炭素数 1～10 のアルキル基で置換した第一級～第四級アンモニウムから水素原子を 1 個引き抜いた基が挙げられ、中でも第四級アンモニウム($N(R)_4^+$)から水素原子を 1 個引き抜いた基が好ましい。前記アルキル基としては炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

【0098】

スルホンアミド基としては、スルホン酸のアミド($RSO_2NR'R''$)から水素原子を 1 個引き抜いた基が挙げられ、 R 、 R' 及び R'' としては水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基が挙げられる。中でも窒素原子上の置換基(R' 及び R'')が水素原子である RSO_2NH_2 から水素原子を 1 個引き抜いた基が好ましく、 R は炭素数 1～3 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

40

【0099】

上記親水性基は、2 以上の親水性基を組み合わせた基であってもよく、組み合わせとしては、アルキレンオキシド基とヒドロキシ基、アンモニウム基との組み合わせ等を好ましく例示できる。

【0100】

式(1)～(5)で表される化合物の分子量は 1,500 以下である。分子量が 1,5

50

00を超えると現像性に劣る。前記化合物の分子量は、100～1,000が好ましい。上記範囲内であると、現像性が良好であるため好ましい。

【0101】

式(1)～(5)中、X及びYは、それぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)-$ 又は $-N(R^5)-$ を表す。

Z^1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、酸素原子が好ましい。

Z^2 は酸素原子又は孤立電子対を表し、酸素原子が好ましい。

Z^3 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^5)(R^6)-$ 又は $-N(R^5)-$ を表す。式(3)で表される化合物においては、 Z^3 は単結合又は酸素原子が好ましく、式(4)で表される化合物においては、 Z^3 は単結合又は硫黄原子が好ましい。

10

【0102】

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ハロゲン原子及びシリコン原子よりなる群から選ばれた原子の少なくとも1種からなる1価の置換基を表し、任意の2つ以上の基が互いに単結合又は二重結合を形成して環を形成してもよく、X、Y又は Z^3 (式(4)及び式(5)においては、窒素原子)とともに二重結合を形成してもよい。前記環としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ の具体例としては、水素原子、前記親水性基、炭素数10以下の環状、直鎖又は分岐を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20個のアリール基、炭素数10以下の環状、直鎖又は分岐を有していてもよいアルケニル基、炭素数10以下の環状、直鎖又は分岐を有していてもよいアルキニル基、環員数3～10の複素環基、環員数5～20複素芳香環基、アミノ基、及び、これらを組み合わせた基であってもよい。

20

【0103】

式(1)～(5)で表される化合物は任意の位置に置換基を有していてもよく、前記置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子)、オキソ基及びアミノ基等が挙げられる。

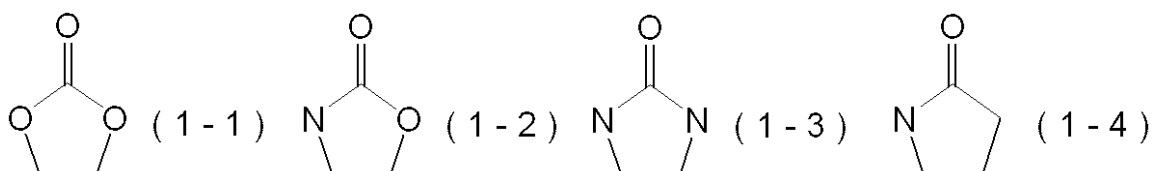
【0104】

式(1)で表される化合物としては、環状構造を含むものが好ましく、中でも、式(1-1)から式(1-4)で表される構造を含む化合物がより好ましい。

30

【0105】

【化17】



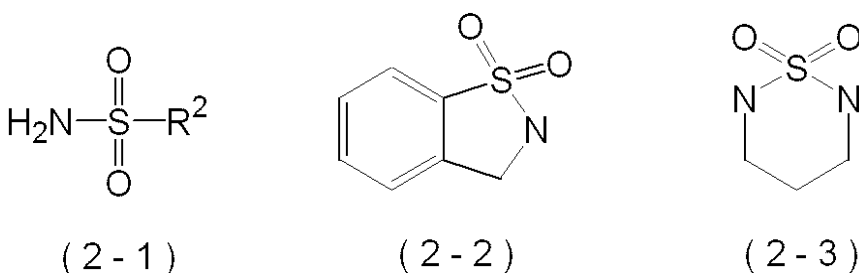
【0106】

式(2)で表される化合物は、式(2-1)～式(2-3)で表される構造を含む化合物であることが好ましい。

40

【0107】

【化18】



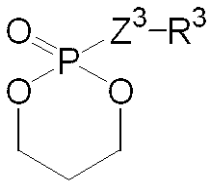
50

【 0 1 0 8 】

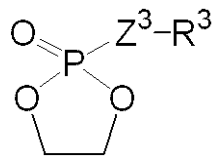
式 (3) で表される化合物としては、環状構造を含むものが好ましく、式 (3 - 1) 又は式 (3 - 2) で表される構造を含む化合物がより好ましい。

【 0 1 0 9 】

【 化 1 9 】



(3 - 1)



(3 - 2)

10

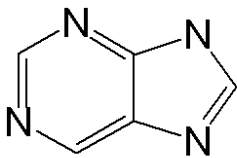
式 (3 - 1) 及び式 (3 - 2) において、 Z^3 は単結合又は酸素原子であることが好ましい。 R^3 については、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基と親水性基とを組合せた基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合する親水性基がより好ましい。

【 0 1 1 0 】

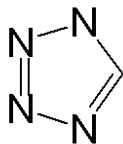
式 (4) で表される化合物としては、環状構造を含むものが好ましく、式 (4 - 1) 又は式 (4 - 2) で表される構造を含む化合物がより好ましい。

【 0 1 1 1 】

【 化 2 0 】



(4 - 1)



(4 - 2)

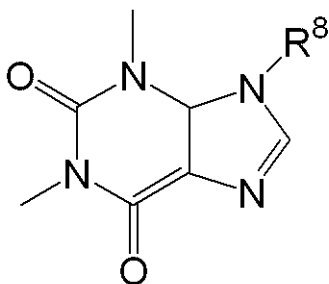
20

【 0 1 1 2 】

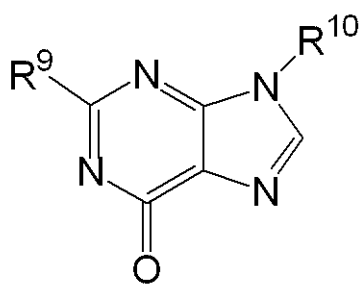
式 (4 - 1) で表される構造は、さらにオキソ基が結合した構造であることが好ましい。式 (4) で表される化合物は、式 (4 - 1 - 1) 又は式 (4 - 1 - 2) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

【 化 2 1 】



(4 - 1 - 1)



(4 - 1 - 2)

30

40

【 0 1 1 4 】

式 (4 - 1 - 1) 及び式 (4 - 1 - 2) において、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数 10 以下のアルキル基、炭素数 20 以下のアリーレン基、親水性基及びこれらの組合せが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

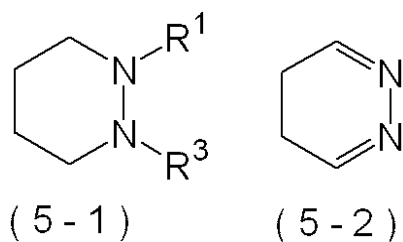
式 (5) で表される化合物としては、環状構造を含むものが好ましく、式 (5 - 1) 又は式 (5 - 2) で表される構造を含む化合物がより好ましい。式 (5 - 1) において、 R

50

¹及びR³は式(5)におけるR¹及びR³と同様である。また、式(5-2)に示すように、窒素原子とともに二重結合を形成してもよく、この場合式(5-1)におけるR¹及びR³は除外される。

【0116】

【化22】



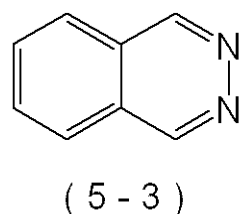
10

【0117】

本発明においては、式(5)で表される化合物は、式(5-2)で表される構造を含むものが好ましく、式(5-3)で表される構造を含む化合物であることがより好ましい。

【0118】

【化23】



20

【0119】

本発明に用いられる式(1)～(5)で表される化合物は、3.8デバイ以上の双極子モーメントを有することが好ましく、4.0デバイ以上の双極子モーメントを有することがより好ましく、4.5デバイ以上の双極子モーメントを有することが特に好ましい。3.8デバイ以上の双極子モーメントを有することでより高い耐刷が得られる。

【0120】

本発明における双極子モーメントは、分子軌道法を用いて、以下の方法で算出した値を採用している。双極子モーメントは、Hartree-Fock-Roothaan方程式 $FC = SCE$ (F; Hartree-Fock行列、C; AO係数行列、S; 重なり積分、E; エネルギー固有値対角行列を示す。)を解くことにより計算されるが、本発明では半経験的分子軌道法の計算プログラムである“MOPAC”を用いた。“MOPAC”とは、2電子積分の微分重なりを無視し、さらに原子やある典型的な分子実験値を積分計算の代わりにパラメータ(例えばAM1パラメータ)を用いることにより、計算量を大幅に減らす方法で、当業界では広く知られる計算方法であり、詳細は「第5版 実験化学講座 12 計算化学」(丸善)p48-59(日本化学会編)に記載されている。これらの記載を参照し、本明細書における双極子モーメントを算出することができる。

30

40

【0121】

本発明に用いられる式(1)～(5)で表される化合物は、1未満のLogP値を有することが好ましく、0.75未満のLogP値を有することがより好ましく、0.5未満のLogP値を有することが特に好ましい。1未満のLogP値を有することでより現像性が良くなる。

本発明におけるLogP値は、米国Pomona大学のC. Hansch, A. LeoらのMedchemプロジェクトによって開発されたLogP値推算プログラム: CLOGPを用いて計算した値を採用している。

【0122】

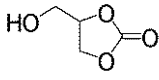
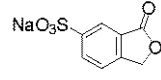
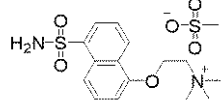
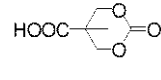
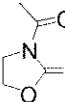
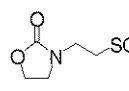
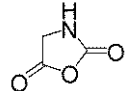
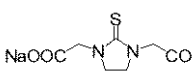
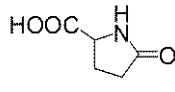
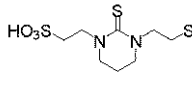
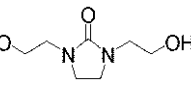
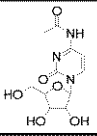
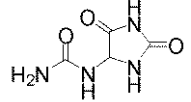
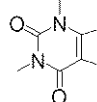
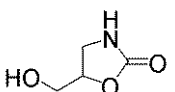
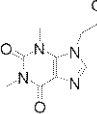
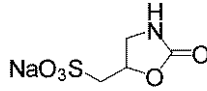
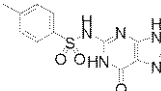
以下に本発明に用いられる化合物の具体例を示す。ただし、本発明はこれらに限定され

50

るものではない。

【 0 1 2 3 】

【 化 2 4 】

番号	化合物	双極子 モーメント (debye)	LogP	番号	化合物	双極子 モーメント (debye)	LogP
C-01		4.72	-1.55	C-10		5.61	-1.18
C-02		11.15	-2.23	C-11		5.19	0.04
C-03		7.31	-0.31	C-12		5.89	-1.96
C-04		5.24	-1.03	C-13		12.66	-0.68
C-05		4.08	-1.15	C-14		8.69	-2.84
C-06		6.90	-1.01	C-15		8.84	-2.04
C-07		4.06	-2.24	C-16		7.01	-0.04
C-08		4.49	-1.44	C-17		5.11	-1.29
C-09		7.76	-1.88	C-18		6.96	0.65

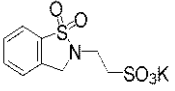
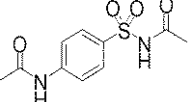
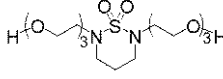
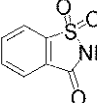
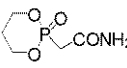
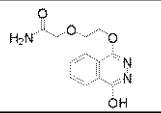
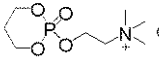
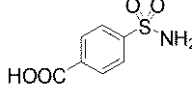
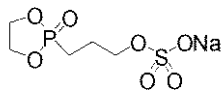
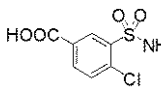
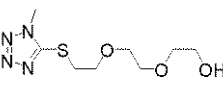
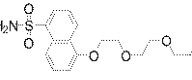
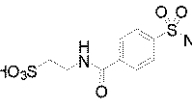
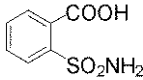
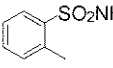
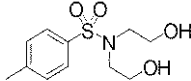
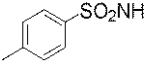
10

20

30

【 0 1 2 4 】

【化 2 5】

番号	化合物	双極子 モーメント (debye)	LogP	番号	化合物	双極子 モーメント (debye)	LogP
C-19		6.79	0.15	C-28		7.90	-0.75
C-20		5.66	-1.16	C-29		4.11	0.72
C-21		8.68	-1.05	C-30		6.90	0.63
C-22		12.92	-3.82	C-31		5.12	0.45
C-23		7.16	-1.14	C-32		3.94	0.96
C-24		6.43	-0.60	C-33		5.73	0.70
C-25		5.45	-0.35	C-34		7.56	-2.23
C-26		6.08	0.45	C-35		4.40	0.80
C-27		5.69	0.86	C-36		5.44	0.80

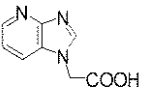
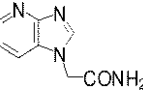
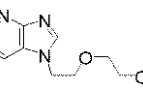
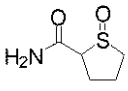
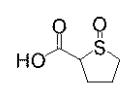
10

20

30

【 0 1 2 5】

【化 2 6】

番号	化合物	双極子 モーメント (debye)	LogP
C-37		6.18	-0.13
C-38		8.43	-0.87
C-39		5.87	-0.29
C-40		3.91	-1.70
C-41		4.53	0.87

10

【 0 1 2 6】

20

式(1)～(5)で表される化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 7】

式(1)～(5)で表される化合物は、上記の如き化合物であればいずれも好適に使用することができるが、式(1)～(4)で表される化合物がより好ましく、式(1)～(3)で表される化合物が特に好ましい。

【 0 1 2 8】

式(1)～(5)で表される化合物の感光層への添加量は、感光層全固形分に対して0.1～50重量%が好ましく、0.5～20重量%がより好ましく、1.0～10重量%が特に好ましい。

30

【 0 1 2 9】

以下に、本発明に係る平版印刷版原版の感光層を形成する感光性組成物を構成する各成分について説明する。

【 0 1 3 0】

(E) 着色剤

感光層には、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)、ピ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(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、及び、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。

40

【 0 1 3 1】

着色剤としては、顔料を用いることも好ましい。

顔料としては、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が好適に用いることができ、フタロシアニン系顔料が最も好ましく用いられる。

【 0 1 3 2】

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

50

方が好ましい。なお、添加量は、感光層全固形分に対し、0.01～10重量%の割合が好ましい。

【0133】

(F)増感色素

感光層には、増感色素を含有させることが好ましい。例えば、300～450nmに極大吸収を有する増感色素や、500～600nmに極大吸収を有する増感色素、750～1,400nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤を添加することで、各々、当業界で通常用いられている405nmのバイオレットレーザ、532nmのグリーンレーザ、803nmのIRレーザに対応した高感度な平版印刷版原版を提供することができる。

【0134】

10

まず、350～450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素について説明する。

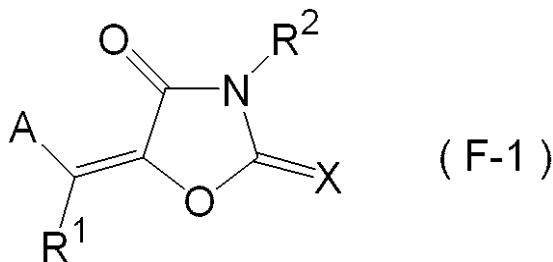
このような増感色素としては、例えば、メロシアニン類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類等を挙げることができる。

【0135】

350～450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい増感色素は下記式(F-1)で表される増感色素である。

【0136】

【化27】



20

(式(F-1)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はNR³を表し、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に、一価の非金属の基を表し、AとR¹及びR²とR³とはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

【0137】

30

式(F-1)についてさらに詳しく説明する。

式(F-1)におけるR¹、R²及びR³はそれぞれ独立に、一価の非金属の基であり、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、又は、ハロゲン原子であることが好ましい。

【0138】

次に、式(F-1)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又はヘテロ環基を表し、置換基の具体例としては、式(F-1)中のR¹、R²及びR³で記載したものと同様のものが挙げられる。

40

【0139】

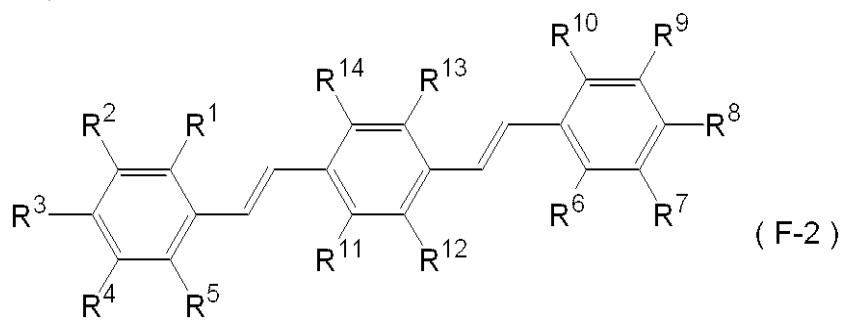
このような増感色素の具体例としては、特開2007-58170号公報段落0047～0053に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0140】

さらに、下記式(F-2)～(F-4)で示される増感色素も用いることができる。

【0141】

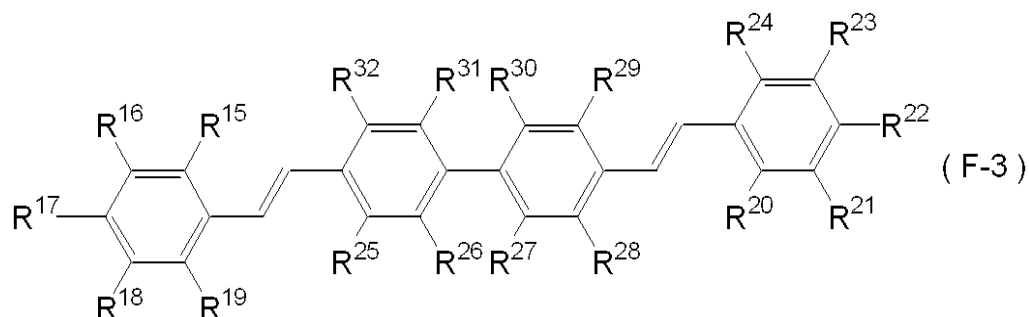
【化 2 8】



【 0 1 4 2 】

10

【化 2 9】



20

【 0 1 4 3 】

式 (F - 2) 中、 $R^1 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

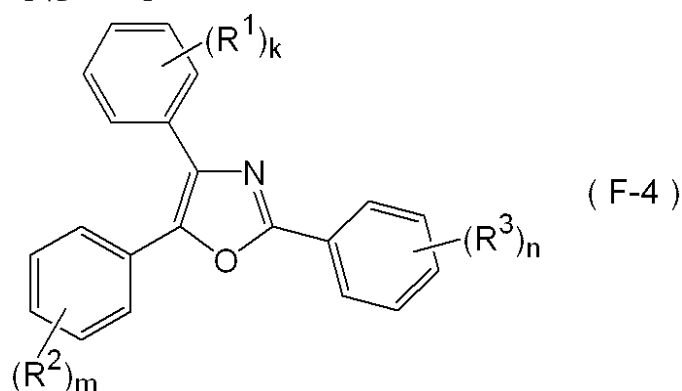
式 (F - 3) 中、 $R^{15} \sim R^{32}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。ただし、 $R^{15} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

具体的には欧州特許第 1, 349, 006 号明細書や国際公開第 2005/029187 号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 4 4 】

30

【化 3 0】



40

【 0 1 4 5 】

式 (F - 4) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、 $-NR^4R^5$ 基又は $-OR^6$ 基を表し、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 k 、 m 及び n はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。具体的には欧州特許第 1, 868, 036 号明細書や国際公開第 2004/074930 号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 4 6 】

また、特開 2007 - 171406 号公報、特開 2007 - 206216 号公報、特開 2007 - 206217 号公報、特開 2007 - 225701 号公報、特開 2007 - 2

50

25702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【0147】

増感色素の添加量は、感光層の全固形分100重量部に対し、0.05～30重量部であることが好ましく、0.1～20重量部であることがより好ましく、0.2～10重量部であることがさらに好ましい。

【0148】

続いて、本発明にて好適に用いられる750～1,400nmに極大吸収を有する増感色素（以下、「赤外線吸収剤」ともいう。）について詳述する。

ここに使用される赤外線吸収剤は、赤外線レーザーの照射（露光）に対し高感度で電子励起状態となり、かかる電子励起状態に係る電子移動、エネルギー移動、発熱（光熱変換機能）などが、感光層中に併存する光重合開始剤に作用して、前記光重合開始剤に化学変化を生起させてラジカルや酸、塩基等の活性種を生成させるものと推定されている。いずれにせよ、750～1,400nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤を添加することは、750～1,400nmの波長を有する赤外線レーザー光により直接描画される製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い画像形成性を発現することができる。

【0149】

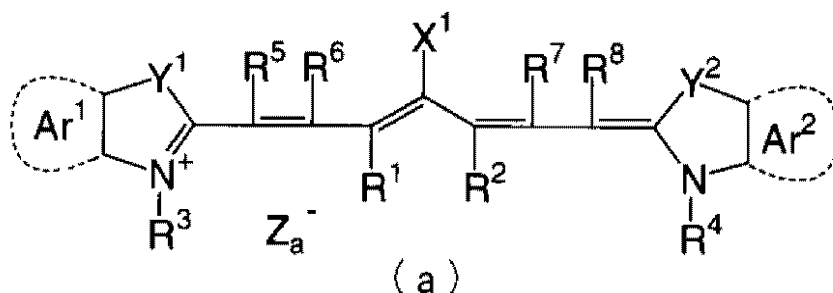
赤外線吸収剤は、750～1,400nmの波長に吸収極大を有する染料又は顔料であることが好ましい。

染料としては、市販の染料、及び、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、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。

これらの染料のうち、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好ましく挙げられ、シアニン色素やインドレニンシアニン色素がより好ましく挙げられ、下記式（a）で表されるシアニン色素が特に好ましく挙げられる。

【0150】

【化31】

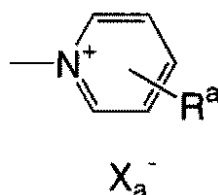


【0151】

式（a）中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹又は以下に示す基を表す。

【0152】

【化32】



【0153】

10

20

30

40

50

ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、 L^1 は、炭素数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1～12の炭化水素基を表す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを表す。

X_a^- は、後述する Z_a^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及び、ハロゲン原子よりなる群から選択される置換基を表す。

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素数2以上の炭化水素基であること、又は、 R^1 と R^2 とが互いに結合して5員環又は6員環を形成していることが好ましい。

【0154】

Ar^1 及び Ar^2 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表す。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、炭素数12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。

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素数12以下のジアルキルメチレン基を表す。

R^3 、 R^4 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表す。好ましい置換基としては、炭素数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。

R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数12以下の炭化水素基を表す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。

また、 Z_a^- は、対アニオンを表す。ただし、式(a)で表されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z_a^- は必要ない。好ましい Z_a^- 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、又は、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、又は、アリールスルホン酸イオンである。なお、対イオンとして、ハロゲンイオンを含有していないものが特に好ましい。

【0155】

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。

【0156】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。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。

【0157】

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。

【0158】

10

20

30

40

50

顔料の粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。この好ましい粒径の範囲において、感光層中における顔料の優れた分散安定性が得られ、均一な感光層が得られる。

【0159】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、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。

10

【0160】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0161】

これらの赤外線吸収剤の添加量は、感光層中における均一性や感光層の耐久性の観点から、感光層を構成する全固形分に対し、 $0.01 \sim 50$ 重量%であることが好ましく、 $0.1 \sim 10$ 重量%であることがより好ましく、また、染料の場合は、 $0.5 \sim 10$ 重量%であることが特に好ましく、顔料の場合は、 $0.1 \sim 10$ 重量%であることが特に好ましい。

20

【0162】

(G) 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及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、該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、及び、外に、任意の比率で含有させることが可能である。

【0163】

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号明細書に記載されたコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報に記載された界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書に記載されたポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に記載された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号の各明細書に記載された尿素-ホルムアルデヒド系又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号明細書に記載されたメラミン-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号の各公報に記載された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号明細書に記載されたスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書に記載された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

【0164】

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、非水溶性高分子、例えば、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、又は、これらの混合物が好ましく、ポリウレア又はポリウレタンが特に好ましい。また、マイクロカプセル壁に、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。

50

【0165】

前記マイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。上記範囲であると、良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0166】

(H) その他の感光層成分

前記感光層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、感光層の製造中又は保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上のための共増感剤や連鎖移動剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開2007-171406号公報、特開2007-206216号公報、特開2007-206217号公報、特開2007-225701号公報、特開2007-225702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報に記載の化合物を使用することができる。

10

【0167】

本発明において好ましく使用される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及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及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、親水性基及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及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号及び同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。

20

30

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 $0.001 \sim 10$ 重量%が好ましく、 $0.01 \sim 7$ 重量%がより好ましい。

【0168】

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。これらの化合物は、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、又は、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することができる。

【0169】

本発明において、感光層には、特に、チオール化合物（例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類、等）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。

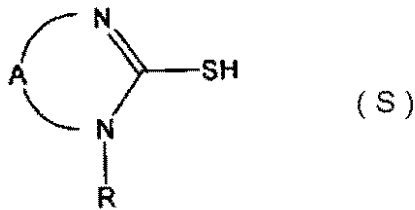
40

【0170】

中でも、下記式(S)で表されるチオール化合物が特に好適に使用される。連鎖移動剤として式(S)で表されるチオール化合物を用いることによって、感光層から蒸発や他の層への拡散による感度減少を回避し、保存安定性に優れ、さらには高感度で高耐刷の平版印刷版原版が得られる。

【0171】

【化 3 3】



式 (S) 中、R は置換基を有してもよいアルキル基、又は、置換基を有してもよいアリール基を表し、A は $N=C-N$ 部分と共に炭素原子を有する 5 員環又は 6 員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、A はさらに置換基を有してもよい。

10

【0172】

< 感光層の形成 >

前記感光層は、必要な前記各成分を溶剤に分散又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、単独又は混合して使用される。

20

塗布液の固形分濃度は、1 ~ 50 重量%であることが好ましい。

前記感光層は、同一又は異なる上記各成分を、同一又は異なる溶剤に、分散又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。

【0173】

また、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 $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。上記範囲であると、良好な感度と感光層の良好な皮膜特性が得られる。

30

【0174】

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。

【0175】

< 保護層 >

本発明に用いることができる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）が設けられることが好ましい。

前記保護層は、25 °C、1 気圧下における酸素透過性 A が $1.0 \sim 2.0 \text{ (mL/m}^2 \cdot \text{day)}$ であることが好ましい。酸素透過性 A が $1.0 \text{ (mL/m}^2 \cdot \text{day)}$ 以上であると、製造時・保存時における不要な重合反応を抑制でき、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りを抑制できる。また、酸素透過性 A が $2.0 \text{ (mL/m}^2 \cdot \text{day)}$ 以下であると、感度に優れる。酸素透過性 A は、 $1.5 \sim 1.2 \text{ (mL/m}^2 \cdot \text{day)}$ であることがより好ましく、 $2.0 \sim 10.0 \text{ (mL/m}^2 \cdot \text{day)}$ であることがさらに好ましい。

40

【0176】

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を実質的に阻害せず、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が好ましい。このような保護層に関する工夫が従来なされており、米国特

50

許第3458311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0177】

保護層に使用できる材料としては、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（PVA）、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、これらは単独又は混合して使用できる。これらのうち、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、現像工程における除去性といった基本特性的に最も良好な結果を与えるので好ましい。

10

【0178】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及び、アセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解され、重合繰返し単位が300から2,400の範囲のものを挙げることができる。

具体的には、(株)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等が挙げられる。これらは単独又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重量%であることが好ましく、30～90重量%であることがより好ましい。

20

【0179】

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る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、さらにはアルコキシ変性部位、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る各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。

30

【0180】

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又はその変性物が、酸素遮断性、現像工程における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重量%であることが好ましく、10～60重量%であることがより好ましく、15～30重量%であることがさらに好ましい。

40

【0181】

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、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。好ましくは使用する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。

前記ポリビニルアルコール（PVA）等の（共）重合体の分子量は、2,000～1,000万の範囲のものが好ましく使用でき、2万～300万の範囲のものがより好ましく使用できる。

【0182】

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、（共）重合体

50

に対して、数重量%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エーテル、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、（共）重合体に対して、数重量%添加することができる。

【0183】

また、画像部との密着性や、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号明細書、米国特許出願番号第44,563号明細書には、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、アクリル系エマルション又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%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。

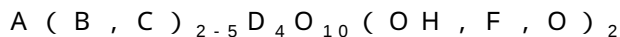
10

【0184】

さらに、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。

20

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、下記式で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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。



（式中、AはK、Na、Caのいずれかを表し、B及びCはFe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかを表し、DはSi又はAlを表す。）

【0185】

本発明においては、前記無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。

30

無機質の層状化合物のアスペクト比は、20以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、200以上であることがさらに好ましい。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、例えば、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。

【0186】

無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が、0.3~20 μm であることが好ましく、0.5~10 μm であることがより好ましく、1~5 μm であることがさらに好ましい。また、前記粒子の平均の厚さは、0.1 μm 以下であることが好ましく、0.05 μm 以下であることがより好ましく、0.01 μm 以下であることがさらに好ましい。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 程度が好ましい。

40

【0187】

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得るため、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。

【0188】

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、重量比で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量が上記の重量比であることが好ましい

50

。

【0189】

保護層に用いる無機質層状化合物の分散方法は、特開2007-171406号公報、特開2007-206216号公報、特開2007-206217号公報、特開2007-225701号公報、特開2007-225702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報等に記載の方法が用いられる。

【0190】

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い。無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

10

【0191】

<支持体>

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状の親水性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）、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属がラミネートされ若しくは蒸着された紙又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及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。

20

【0192】

アルミニウム板としては、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、又は、アルミニウム若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が挙げられる。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、チタン等が挙げられる。合金中の異元素の含有量は10重量%以下であることが好ましい。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。

30

【0193】

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ことが好ましい。表面処理により、親水性の向上及び感光層と支持体との密着性の確保が容易になる。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。

【0194】

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

40

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

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流又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。

【0195】

粗面化処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、さらに、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

50

【0196】

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、クロム酸又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わ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重量%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分であることが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m²であることが好ましく、1.5～4.0 g/m²であることがより好ましい。上記範囲であると、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。

10

【0197】

前記支持体としては、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、親水性、汚れ難さ、断熱性などの改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号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、及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処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、従来公知のいずれも方法も行うことができる。

20

【0198】

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。

中でも、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及び熱水による封孔処理が好ましい。

【0199】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第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、又は、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号及び同第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。

30

【0200】

支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが好ましい。

親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、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、アンチモン及び遷移金属よりなる群から選択された少なくとも1つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネート又はアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

40

【0201】

また、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、支持体の親水性層側又は反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けることが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層と

50

しては、特開 2 0 0 2 - 7 9 7 7 2 号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマツト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【 0 2 0 2 】

支持体の厚さは、0 . 1 ~ 0 . 6 mm であることが好ましく、0 . 1 5 ~ 0 . 4 mm であることがより好ましく、0 . 2 ~ 0 . 3 mm であることがさらに好ましい。

支持体は、中心線平均粗さが 0 . 1 0 ~ 1 . 2 μ m であることが好ましい。上記範囲であると、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 . 1 5 ~ 0 . 6 5 であることが好ましい。上記範囲であると、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。

10

【 0 2 0 3 】

< 下塗り層 >

前記平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。

下塗り層が用いられるときは、感光層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と感光層との密着性を強化し、また、未露光部においては、感光層の支持体からの剥離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

【 0 2 0 4 】

下塗り層としては、具体的には、特開平 1 0 - 2 8 2 6 7 9 号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平 2 - 3 0 4 4 4 1 号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

20

【 0 2 0 5 】

下塗り層の塗布量（固形分）は、0 . 1 ~ 1 0 0 m g / m² であることが好ましく、1 ~ 3 0 m g / m² であることがより好ましい。

【 0 2 0 6 】

< バックコート層 >

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコート層を設けることができる。

バックコート層としては、例えば、特開平 5 - 4 5 8 8 5 号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平 6 - 3 5 1 7 4 号公報に記載されている有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及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、S i (O C H₃)₄、S i (O C₂H₅)₄、S i (O C₃H₇)₄、S i (O C₄H₉)₄ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いることが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

30

【 0 2 0 7 】

I I . 平版印刷版の製造方法、及び、平版印刷版

本発明の平版印刷版の製造方法は、本発明の平版印刷版原版を、レーザーで画像露光する露光工程、及び、p H が 2 ~ 1 1 の水性現像液の存在下、非露光部の感光層を除去する現像工程を含むことを特徴とする。また、本発明の平版印刷版は、本発明の平版印刷版の製造方法により製造されたものである。

40

【 0 2 0 8 】

また、本発明の平版印刷版の製造方法は、前記現像工程が、前記保護層の除去、現像処理及びガム引きを一液で同時に行う工程であることが好ましい。さらに、本発明の平版印刷版の製造方法は、前記現像工程の前及び後のいずれにも水洗工程を施さないことが好ましい。以下、露光工程及び現像工程について説明する。

【 0 2 0 9 】

50

< 露光工程 >

本発明の平版印刷版の製造方法は、本発明の平版印刷版原版を、レーザーで画像露光する露光工程を含む。

上記の現像処理に先立って、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するか、デジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

好ましい光源の波長は、350～450nm又は700～1,200nmの波長が好ましく用いられる。350～450nmの場合は、この領域に吸収極大を有する増感色素を感光層に有する平版印刷版原版が用いられ、700～1,200nmの場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含有する平版印刷版原版が用いられる。350～450nmの光源としては、半導体レーザーが好適である。700～1,200nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。

10

【0210】

< 現像工程 >

本発明の平版印刷版の製造方法は、pHが2～11の水性現像液の存在下、非露光部の感光層を除去する現像工程を含む。また、前記現像工程が、保護層の除去、現像及びガム引きを一液で同時に行う工程であることが好ましい。

従来の現像処理としては、(1)高アルカリ現像液(pHが11より大きい)にて現像する方法、(2)印刷機上で、湿し水及び/又はインキを加えながら現像する方法(機上現像)が挙げられる。

20

(1)高アルカリ現像液(pHが11より大きい)を用いた通常の現像工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いで高アルカリ現像液による現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム引きを行い、乾燥工程で乾燥するという複数の工程が必要になる。

【0211】

一方、本発明においては、pHが2～11の現像液にて現像する方法が用いられ、かかる現像液一液にて保護層を除去し、非露光部の感光層を除去した後、直ちに印刷機にセットして印刷することができる。

【0212】

30

本発明においては、現像液中に水溶性高分子化合物を含有することが好ましく、現像とガム引きとを同時に行うことが好ましい。本発明の平版印刷版の製造方法では、現像液のpHが2～11であるため、アルカリを除去する後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム引きとを行ったのち、乾燥することができる。さらに、保護層を除去する前水洗工程も特に必要とせず、一液で保護層の除去、現像、ガム引きを同時に行うことができるので好ましい。また、現像及びガム引きの後に、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去した後、乾燥を行うことが好ましい。

【0213】

現像工程は、前記現像液の供給手段及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。

40

本発明における平版印刷版原版の現像は、常法に従って、好ましくは0～60℃、より好ましくは15～40℃程度の温度で、例えば、露光処理した感光性平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等により行うことができる。また、このような自動現像機での処理は、機上現像の場合に生ずる保護層/感光層に由来の現像カスへの対応から開放されるという優位性がある。

自動処理機としては、例えば、画像記録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記録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、米国特許第5148746号、同5568768号、英国特許第2297719号等の明細書に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材とし

50

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。

【0214】

回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、さらには、平版印刷版原版における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又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又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又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。

また、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、及び、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）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は、20～400 μ m、毛の長さは、5～30mmのものが好適に使用できる。

さらに、回転ブラシロールの外径は、30～200mmが好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、0.1～5m/secが好ましい。

また、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。

【0215】

本発明において回転ブラシロールの回転方向は、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1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、非画像部の感熱層の除去が、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。

【0216】

現像工程が行われた後、自然乾燥にて平版印刷版から現像液を乾燥させてもよいが、温風などによる乾燥工程を設けることが好ましい。

なお、本発明において、擦り処理後の平版印刷版を、引き続いて、水洗、乾燥処理、不感脂化处理することも任意に可能である。不感脂化处理では、公知の不感脂化液を用いることができる。

【0217】

本発明では従来用いられていた高アルカリ現像液よりもマイルドなpH2～11の現像液を用いる。特に好ましいpHは3～10.5であり、より好ましくは、pH4～10.5である。

【0218】

本発明で使用する現像液は界面活性剤を含有することが好ましい。用いられる界面活性剤は、アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性のいずれを含有してもよい。

【0219】

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、芳香族スルホン酸塩類、芳香族置換ポリオキシエチレンスルホン酸塩類等が挙げられる。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及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。

【0220】

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。

10

【0221】

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、芳香族化合物のポリエチレングリコール付加物、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、ソルビトール及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。

20

【0222】

本発明においては、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、芳香族化合物のポリエチレングリコール付加物、ソルビトール及び/又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。

【0223】

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、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。界面活性剤は単独もしくは組み合わせて使用することができる。界面活性剤の現像液中における含有量は0.01~10重量%が好ましく、0.01~5重量%がより好ましい。

30

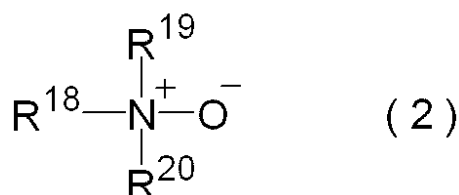
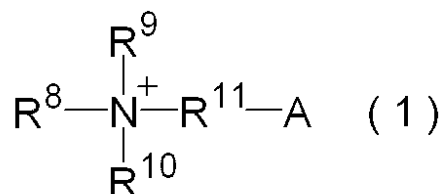
【0224】

両性界面活性剤は、界面活性剤の分野においてよく知られているように、アニオン性部位とカチオン性部位を同一分子内に持つ化合物であり、アミノ酸系、ペタイン系、アミノオキシド系等の両性界面活性剤が含まれる。本発明で使用する現像液に用いられる両性界面活性剤としては、下記式(1)で表される化合物及び下記式(2)で表される化合物が好ましい。

40

【0225】

【化 3 4】



10

【0 2 2 6】

式(1)中、 R^8 はアルキル基を表し、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 R^{11} はアルキレン基を表し、 A はカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

式(2)中、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。但し、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} のすべてが、水素原子であることはない。

20

【0 2 2 7】

上記式(1)において、 R^8 、 R^9 及び R^{10} で表されるアルキル基及び R^{11} で表されるアルキレン基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、さらに、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。

また、置換基としては、ヒドロキシ基、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式(1)で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ の炭素数の総和は好ましくは、8～25であり、より好ましくは11～21である。

30

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ のうち、2つの基が水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

【0 2 2 8】

上記式(2)において、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} で表されるアルキル基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、さらに、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシ基、エチレンオキシド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式(2)で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ の炭素数の総和は好ましくは、8～22であり、より好ましくは10～20である。

40

【0 2 2 9】

両性界面活性剤の総炭素数は、感光層に用いる材料、とりわけバインダーポリマーの性質により影響をうけることがある。親水度の高いバインダーポリマーの場合、総炭素数は比較的小さいものが好ましく、用いるバインダーポリマーの親水度の低い場合には、総炭素数が大きいものが好ましい傾向にある。

【0 2 3 0】

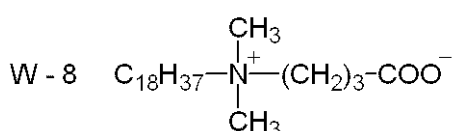
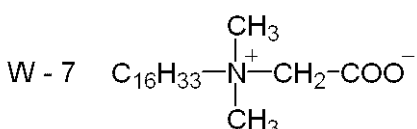
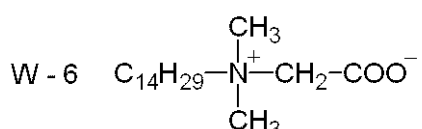
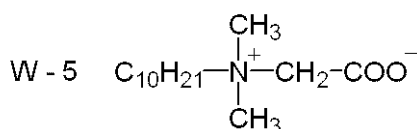
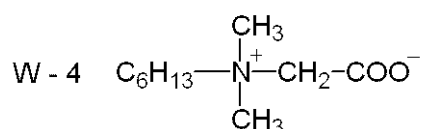
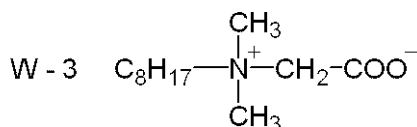
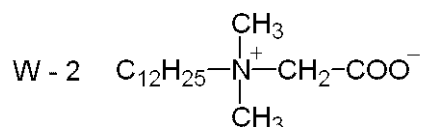
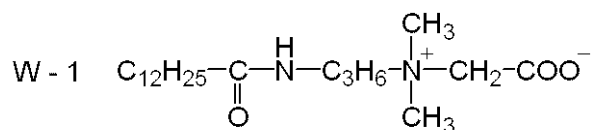
50

本発明においては、式(1)で表される化合物を好ましく用いることができる。

現像液に用いられる両性界面活性剤の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

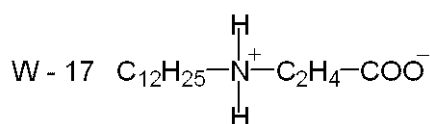
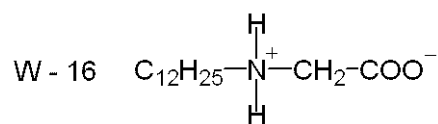
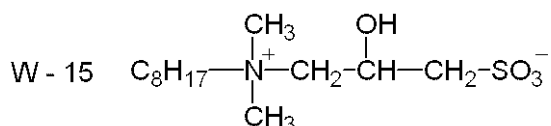
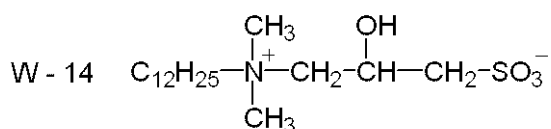
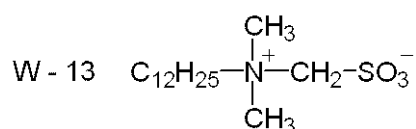
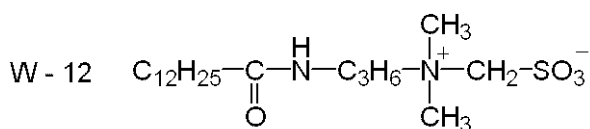
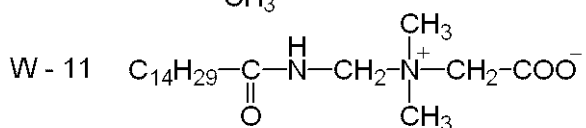
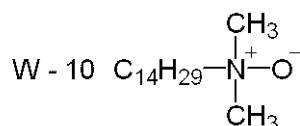
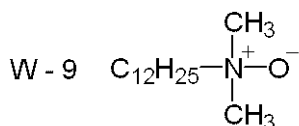
【0231】

【化35】



【0232】

【化36】



10

20

30

40

50

【0233】

本発明で使用する現像液には、さらにpH緩衝剤を含ませることができる。本発明におけるpH緩衝剤としては、pH2～11に緩衝作用を発揮する緩衝剤であれば特に限定なく用いることができる。本発明においてはアルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられる。

本発明に用いることができるpH緩衝剤としては、例えば(a)炭酸イオン及び炭酸水素イオン、(b)ホウ酸イオン、(c)水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、並びに、それらの混合物などが挙げられる。前記混合物としては、例えば(a)炭酸イオン-炭酸水素イオンの組み合わせ、(b)ホウ酸イオン、又は(c)水溶性のアミン化合物-そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが、現像液においてpH緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できるため好ましい。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。

10

【0234】

(a)炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0235】

(b)ホウ酸イオンを現像液中に存在させるには、ホウ酸あるいはホウ酸塩を現像液に加えた後、アルカリを用いて、あるいはアルカリと酸とを用いて、pHを調整することで、適量のホウ酸イオンを発生させる。ここで用いるホウ酸あるいはホウ酸塩は、特に限定されないが、ホウ酸としてオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、中でもオルトホウ酸及び四ホウ酸が好ましい。また、ホウ酸塩としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が挙げられ、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩、八ホウ酸塩などが挙げられ、中でもオルトホウ酸塩、四ホウ酸塩、特にアルカリ金属の四ホウ酸塩が好ましい。好ましい四ホウ酸塩として、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム及び四ホウ酸リチウムなどが挙げられ、中でも四ホウ酸ナトリウムが好ましい。ホウ酸塩を2種以上併用してもよい。本発明で使用するホウ酸又はホウ酸塩として、特に好ましいのは、オルトホウ酸、四ホウ酸あるいは四ホウ酸ナトリウムである。現像液にホウ酸及びホウ酸塩を併用してもよい。

30

【0236】

(c)水溶性のアミン化合物のイオンは、水溶性アミン化合物の水溶液において発生させることができ、水溶性アミン化合物の水溶液にさらにアルカリ又は酸を加えてもよく、また、もともとアミン化合物の塩になっている化合物を添加することにより水溶液中に含有させることができる。水溶性のアミン化合物は、特に限定されないが、水溶性を促進する基を有している水溶性アミン化合物が好ましい。該水溶性を促進する基としてカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、水酸基などが挙げられる。水溶性のアミン化合物は、これらの基を複数合わせ持っていてよい。

40

【0237】

アミン化合物の水溶性をカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基により促進する場合は、アミン化合物はアミノ酸に該当する。アミノ酸は水溶液中で平衡状態にあり、酸基が例えばカルボン酸基であるとき、平衡状態は下記のように表される。本発明におけるアミノ酸とは、下記のBの状態をいい、アミノ酸のイオンとは、Cの状態を意味する。Cの状態におけるカウンターイオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオンが好ましい。

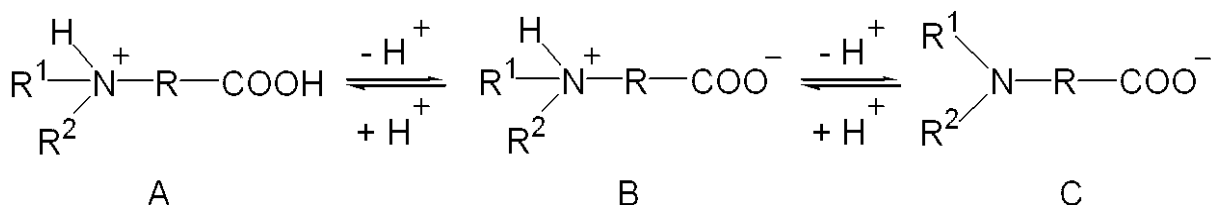
【0238】

[アミノ酸の平衡状態(酸基がカルボン酸の場合)]

【0239】

50

【化 3 7】



(たとえば、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基などを表し、 R は連結基を表す。)

【0 2 4 0】

カルボン酸基やスルホン酸基、スルフィン酸基を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、グリシン、イミノ二酢酸、リシン、スレオニン、セリン、アスパラギン酸、パラヒドロキシフェニルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、アラニン、アントラニル酸、トリプトファン等のアミノ酸、スルファミン酸、シクロヘキシルスルファミン酸、タウリン等の脂肪酸アミンスルホン酸、アミノエタンスルフィン酸等の脂肪酸アミンスルフィン酸などがある。これらの中で、グリシン及びイミノ二酢酸が好ましい。

【0 2 4 1】

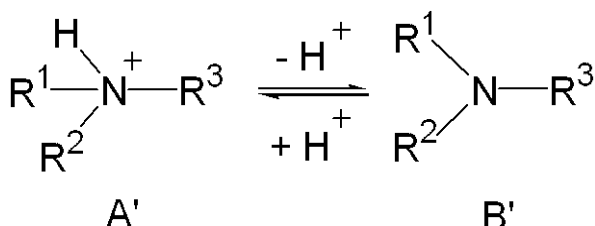
ホスホン酸基(ホスフィン酸基も含む)を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、2-アミノエチルホスホン酸、1-アミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-アミノ-1-フェニルメタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ジメチルアミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミノペンタメチレンホスホン酸などがある。特に2-アミノエチルホスホン酸が好ましい。

【0 2 4 2】

水溶性を促進する基として水酸基を持つ水溶性のアミン化合物は、アルキル基に水酸基を有するアルキルアミンを意味し(下記状態 B')、これらのイオンとは、アミノ基のアンモニウムイオンを意味する(下記状態 A')。

【0 2 4 3】

【化 3 8】



(例えば、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基などを表す。ただし、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの少なくとも1つは水酸基を有するアルキル基である。)

【0 2 4 4】

水酸基を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリスプロパノールアミンなどがある。これらの中で、トリエタノールアミン及びジエタノールアミンが好ましい。アンモニウムイオンのカウンターイオンとしてはクロルイオンが好ましい。

【0 2 4 5】

pHの調整に用いることができるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、有機アルカリ剤、及びそれらの組み合わせなどを用いることができる。また、酸として、無機酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸などを用いることができる。このようなアルカリ又は酸を添加することにより、pHを微調整することができる。

【0246】

本発明で使用する現像液のpHは、好ましくはpH8.5～10.8の範囲にあり、pHが8.5以上であると非画像部の現像性を良好することができ、一方pHが10.8以下であれば、空気中の炭酸ガスの影響を受けにくく、炭酸ガスの影響による処理能力の低下を抑制できる。より好ましくはpH8.8～10.2の範囲、特に好ましくはpH9.0～10.0の範囲である。

【0247】

pH緩衝剤として(a)炭酸イオンと炭酸水素イオンの組み合わせを採用するとき、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、水溶液の全量に対して0.05～5mol/Lが好ましく、0.1～2mol/Lがより好ましく、0.2～1mol/Lが特に好ましい。総量が0.05mol/L以上であると現像性、処理能力が低下せず、5mol/L以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

10

【0248】

また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部感光層の溶解を補助する目的で、補足的にアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

20

【0249】

pH緩衝剤として(b)ホウ酸イオンを採用するとき、ホウ酸イオンの総量は、水溶液の全量に対して0.05～5mol/Lが好ましく、0.1～2mol/Lがより好ましく、0.2～1mol/Lが特に好ましい。ホウ酸塩の総量が0.05mol/L以上であると現像性、処理能力が低下せず、一方、5mol/L以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

【0250】

pH緩衝剤として(c)水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを採用するとき、水溶性のアミン化合物とそのアミン化合物のイオンの総量は、水溶液の全量に対して0.01～1mol/Lが好ましく、水溶性アミン化合物とそのアミン化合物のイオンの総量がこの範囲にあると現像性、処理能力が低下せず、一方廃液処理が容易である。より好ましくは0.03～0.7mol/Lの範囲であり、0.05～0.5mol/Lの範囲が特に好ましい。

30

【0251】

本発明で使用する現像液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機溶剤、有機酸、無機酸、無機塩、水溶性樹脂などを含有させることができる。

【0252】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、湿潤剤は現像液の全重量に基づいて0.1～5重量%の量で使用される。

40

【0253】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘

50

導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液に対して0.01~4重量%の範囲が好ましい。

【0254】

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。2種以上のキレート化合物を併用してもよい。

キレート化合物は処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量は現像液に対して0.001~1.0重量%が好適である。

【0255】

消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましく、一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。その中で乳化分散型及び可溶化等がいずれも好ましく使用できる。消泡剤の含有量は、現像液に対して0.001~1.0重量%の範囲が好適である。

【0256】

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【0257】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0258】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40重量%未満が望ましい。

10

20

30

40

50

【0259】

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、ポリスチレンスルホン酸、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又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。

【0260】

無機酸及び無機塩としては、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。有機酸及び / 又は無機酸等は、2 種以上を併用してもよい。無機塩の含有量は現像液の全質量に基づいて 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量 % の量が好ましい。

【0261】

本発明で使用する現像液に含ませることができる水溶性樹脂としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル / 無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル / 無水マレイン酸共重合体、スチレン / 無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。水溶性樹脂の好ましい酸価は、0 ~ 3 . 0 m e q / g である。

【0262】

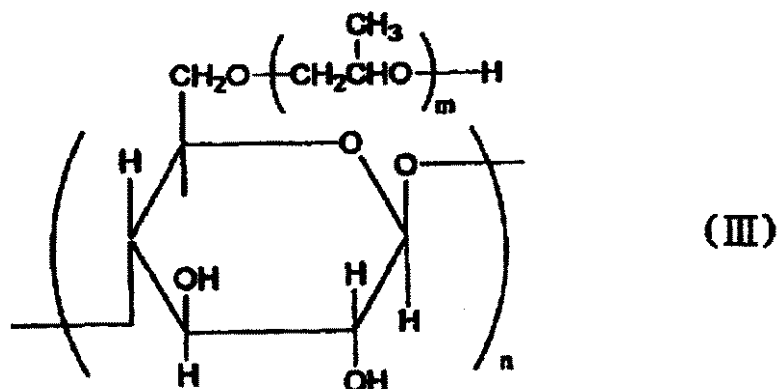
大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品としてソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10 重量 % 水溶液の粘度が 10 ~ 100 m P a ・ s e c の範囲にあるものである。

【0263】

変性澱粉としては、例えば下記式（III）で示されるものがある。式（III）で示される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸又は酵素等で 1 分子当たりグルコース残基数 5 ~ 30 の範囲で分解し、さらにアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【0264】

【化39】



【0265】

式（III）中、エーテル化度（置換度）はグルコース単位当たり 0 . 0 5 ~ 1 . 2 の範囲で、n は 3 ~ 30 の整数を示し、m は 1 ~ 3 の整数を示す。

【0266】

変成澱粉及びその誘導体の例として、プリティッシュガム等の焙焼澱粉、酵素デキストリン及びシャーディングデキストリン等の酵素変成デキストリン、可溶化澱粉に示される酸化澱粉、変成アルファー化澱粉及び無変成アルファー化澱粉等のアルファー化澱粉、燐酸澱粉、脂肪澱粉、硫酸澱粉、硝酸澱粉、キサントゲン酸澱粉及びカルバミン酸澱粉等のエステル化澱粉、カルボキシアルキル澱粉、ヒドロキシアルキル澱粉、スルフォアルキル澱粉、シアノエチル澱粉、アリル澱粉、ベンジル澱粉、カルバミルエチル澱粉、ジアルキルアミノ澱粉等のエーテル化澱粉、メチロール架橋澱粉、ヒドロキシアルキル架橋澱粉、燐酸架橋澱粉、ジカルボン酸架橋澱粉等の架橋澱粉、澱粉ポリアクリルアミド共重合体、澱粉ポリアクリル酸共重合体、澱粉ポリ酢酸ビニル共重合体、澱粉ポリアクリロニトリル共重合体、カオチン性澱粉ポリアクリル酸エステル共重合体、カオチン性澱粉ビニルポリマー共重合体、澱粉ポリスチレンマレイン酸共重合体、澱粉ポリエチレンオキサイド共重合体、澱粉ポリプロピレン共重合体等の澱粉グラフト重合体などがある。

10

【0267】

水溶性樹脂の中でも好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。水溶性樹脂は2種以上を併用することもできる。水溶性樹脂の処理液中における含有量は、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%である。

【0268】

自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液の処理能力が低下してくることがあるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

20

【0269】

現像工程が行われた後、自然乾燥にて現像液を乾燥させてもよいが、温風などによる乾燥工程を設けることが好ましい。

【0270】

本発明においては、露光工程の後、かつ、現像処理工程の前に、平版印刷版原版を100以上に加熱する工程を含むことが好ましい。本発明の平版印刷版の製造方法においては、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、画像記録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。加熱の条件はこれら効果のある範囲で適宜設定することができる。加熱手段としては、慣用の対流オーブン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオーブン等を挙げることができる。

30

加熱工程は、例えば、版面到達温度が100～150の範囲で、1秒～5分間の間で保持することにより行うことができる。好ましくは100～140で5～1分間、より好ましくは100～130で10～30秒間である。この範囲であると上記の効果を効率よく得られ、また熱による平版印刷版の変形などの悪影響がない点で好ましい。

【0271】

加熱処理に用いられる加熱処理手段は、露光工程に用いられるプレートセッタ及び現像処理工程に使用される現像装置とお互いに接続されて、自動的に連続処理されることが好ましい。具体的にはプレートセッタと、現像装置がコンベアなどの運搬手段によって結合されている製版ラインが挙げられる。プレートセッタと現像装置の間に加熱処理手段が入っていてもよく、加熱手段と現像装置は一体の装置となってもよい。

40

【0272】

使用する平版印刷版原版が作業環境における周囲の光の影響を受け易い場合は、上記の製版ラインがフィルター又はカバーなどで遮光されていることが好ましい。

【0273】

また、現像後の平版印刷版に対して、紫外線光などの活性光線で全面露光を行い、画像部の硬化促進を行ってもよい。全面露光時の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、ガリウム灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、各種レーザー光などが挙げられる。十分な耐刷性を得るためには露光量としては少なくとも10mJ/cm²以上が好ましく、より好ましくは100mJ/cm²以上である。

50

【 0 2 7 4 】

全面露光時に同時に加熱を行ってもよく、加熱を行うことによりさらに耐刷性の向上が認められる。加熱装置としては、慣用の対流オーブン、I R 照射装置、I R レーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオーブン等を挙げることができる。このとき版面温度は30 ~ 150 であることが好ましく、より好ましくは、35 ~ 130 であり、さらに好ましくは、40 ~ 120 である。具体的には、特開2000 - 89478号公報に記載の方法を利用することができる。

【 0 2 7 5 】

また、耐刷性等の向上を目的として、現像後の印刷版を非常に強い条件で加熱することもできる。加熱温度は、好ましくは200 ~ 500 の範囲である。上記範囲内であると、十分な画像強化作用が得られ、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じることがない。このようにして得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

10

【実施例】

【 0 2 7 6 】

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、特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味し、「%」は「重量%」を意味する。

【 0 2 7 7 】

〔実施例1~17及び比較例1~4〕

20

< 支持体1の作製 >

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)の表面の圧延油を除去するため、10重量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50 で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 μ mのパミス - 水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いてアルミニウム板の表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45 の25重量%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 で20重量%硝酸に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/m²であった。

【 0 2 7 8 】

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重量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5重量%含む。)、液温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0.8msec、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/dm²、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/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【 0 2 7 9 】

次に、塩酸0.5重量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5重量%含む。)、液温50 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²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。この板を15重量%硫酸(アルミニウムイオンを0.5重量%含む。)を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。このようにして得た支持体の中心線平均粗さ(Ra)を直径2 μ mの針を用いて測定したところ、0.51 μ mであった。

40

さらに、下記下塗り液(1)をバー塗布した後、80 、10秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が10mg/m²になるよう塗布し、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

【 0 2 8 0 】

< 下塗り液(1) >

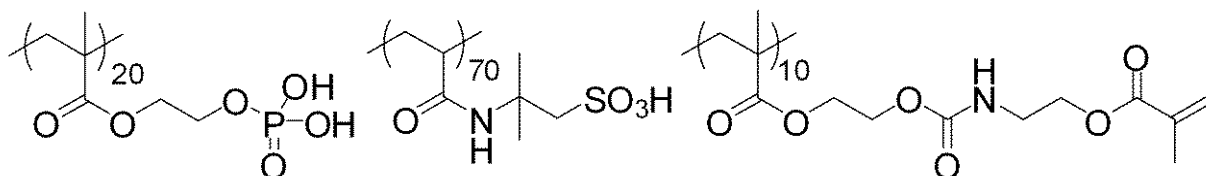
50

・下記下塗り化合物(1)(分子量10万)

0.017部

【0281】

【化40】



下塗り化合物(1)

10

【0282】

・メタノール

9.00部

・水

1.00部

【0283】

<平版印刷版原版(1)~(21)の作製>

上記の下塗り層を付与した支持体上に、下記組成の感光層塗布液(1)をバーコーターを用いて塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.1g/m²の感光層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液(1)を、乾燥塗布量が0.75g/m²となるようにバーコーターを用いて塗布した後、125、70秒で間乾燥して平版印刷版原版(1)を得た。化合物C-01を表2に記載の化合物に変更した以外は、平版印刷版原版(1)と同様にして平版印刷版原版(2)~(21)を作製した。

20

【0284】

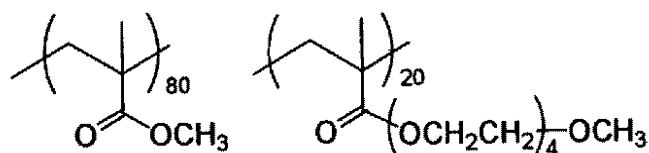
<感光層塗布液(1)>

・下記バインダーポリマー(1)(P-26、平均分子量8.0万)

0.54部

【0285】

【化41】



バインダーポリマー(1)

30

【0286】

・重合性化合物(イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(東亜合成(株)製、アロニックスM-315)

0.40部

・重合性化合物(エトキシ化トリメチロールプロアントリアクリレート、サートマー社製、SR-9035、EO付加モル数15、分子量1,000)

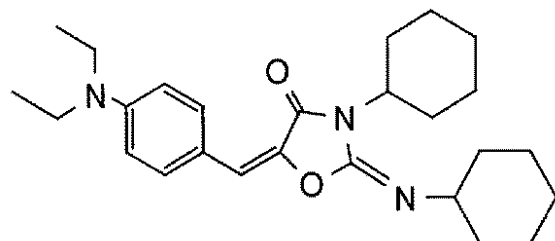
0.08部

・下記増感色素(1)

0.06部

【0287】

【化42】



増感色素(1)

40

【0288】

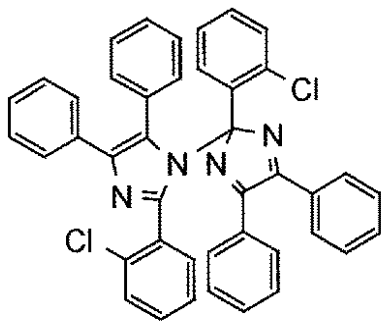
・下記重合開始剤(1)

0.18部

50

【 0 2 8 9 】

【 化 4 3 】



重合開始剤 (1)

10

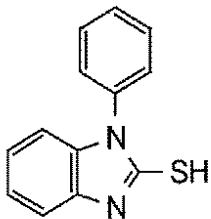
【 0 2 9 0 】

・ 下記連鎖移動剤 (1)

0 . 0 7 部

【 0 2 9 1 】

【 化 4 4 】



連鎖移動剤 (1)

20

【 0 2 9 2 】

・ ε - フタロシアニン顔料分散物 (1)

0 . 4 0 部

〔 顔料 : 1 5 部、分散剤としてアリルメタクリレート / メタクリル酸 (8 0 / 2 0) 共重合体 (分子量 7 万) : 1 0 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 = 1 5 部 / 2 0 部 / 4 0 部 〕

・ 熱重合禁止剤 (N - ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)

30

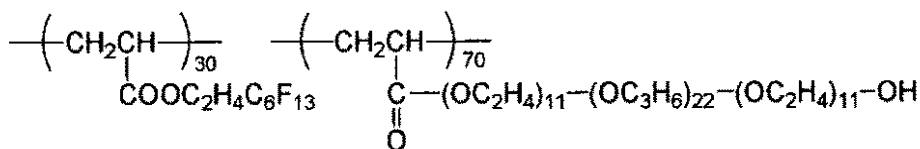
0 . 0 1 部

・ 下記フッ素系界面活性剤 (1) (分子量 1 . 1 万)

0 . 0 0 1 部

【 0 2 9 3 】

【 化 4 5 】



フッ素系界面活性剤 (1)

40

【 0 2 9 4 】

・ 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 4 4)

0 . 0 4 部

・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール

3 . 5 部

・ メチルエチルケトン

8 . 0 部

・ 表 2 記載の化合物

0 . 1 部

【 0 2 9 5 】

< 保護層塗布液 (1) >

・ ポリビニルアルコール (ケン化度 9 8 モル %、重合度 5 0 0)

4 0 部

・ ポリビニルピロリドン (分子量 5 万)

5 部

50

- ・ポリ（ビニルピロリドン／酢酸ビニル（１／１））分子量７万 ０．５部
- ・界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス７１０、日本エマルジョン（株）製） ０．５部
- ・水 ９５０部

【０２９６】

<露光及び現像条件>

（１）標準平版印刷版作製条件

上記平版印刷版原版（１）～（２１）各々について、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600（InGaN系半導体レーザー４０５nm±１０nm発光／出力３０mWを搭載）により画像露光を実施した。画像は、解像度２，４３８dpiで、富士フイルム（株）製FMスクリーン（TAFFETA 20）を用い、５０％の平網を、版面露光量０．０５mJ/cm²で描画した。

10

その後、下記組成の現像液（１）を用い、図１に示す構造の自動現像処理機にて、現像処理を実施した。自動現像処理機は、回転ブラシロールを２本有する自動処理機であり、回転ブラシロールとしては、１本目のブラシロールに、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のブラシロールを用い、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本目のブラシロールには、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のブラシロールを用い、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。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度９５cm/minで行った。

20

現像液は、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。現像液のタンク容量は、１０リットルであった。こうして標準平版印刷版（１）～（２１）を作製した。

【０２９７】

（２）後加熱平版印刷版作製条件

上記平版印刷版原版（１）～（２１）各々について、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600（InGaN系半導体レーザー４０５nm±１０nm発光／出力３０mWを搭載）により画像露光を実施した。画像は、解像度２，４３８dpiで、富士フイルム（株）製FMスクリーン（TAFFETA 20）を用い、５０％の平網を、版面露光量０．０５mJ/cm²で画像様露光を行った後、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℃に、１５秒間保持した。その後、３０秒以内に、標準平版印刷版作製と同様の現像処理を実施し後加熱平版印刷版（１）～（２１）を作製した。

30

【０２９８】

（３）感度評価用平版印刷版作製条件

上記平版印刷版原版（１）～（２１）各々について、出力１００mWの４０５nm半導体レーザーを用いて、露光量を変化させて画像様露光を行った。その後、標準平版印刷版作製条件と同様にして現像を行い、感度評価用平版印刷版（１）～（２１）を作製した。

40

【０２９９】

（４）現像性評価用平版印刷版作製条件

上記平版印刷版原版（１）～（２１）各々について標準平版印刷版作製条件と同様にして露光を行い、平版印刷版原版の搬送速度を種々変化させた以外は標準平版印刷版作製条件と同様にして現像処理を行い、現像性評価用平版印刷版（１）～（２１）を作製した。

【０３００】

<現像液（１）>

- ・水 １００．００部
- ・ベンジルアルコール １．００部

50

- ・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 . 0 0 部
- ・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 部
- ・アラビアガム（ $M_w = 20$ 万） 1 . 0 0 部
- ・エチレングリコール 0 . 5 0 部
- ・第 1 リン酸アンモニウム 0 . 0 5 部
- ・クエン酸 0 . 0 5 部
- ・エチレンジアミンテトラアセテート 4 ナトリウム塩 0 . 0 5 部

リン酸と水酸化ナトリウムを用いて現像液の pH が 7 . 0 となるように調整した。

【 0 3 0 1 】

< 印刷条件 >

10

次いで、現像後の平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水（E U - 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 / 8 9 / 1 0（容量比））と T R A N S - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時 6 , 0 0 0 枚の印刷速度で印刷を行った。

【 0 3 0 2 】

（ 5 ）評価

先に作製した平版印刷版原版及び平版印刷版を用いて、感度、現像性、汚れ性、耐刷性を下記のように評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 3 0 3 】

20

< 感度 >

感度評価用平版印刷版（ 1 ）～（ 2 1 ）を、露光量を変化させて露光を行い、上記の通り現像・印刷（ 1 0 0 枚）を行って、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて 5 0 0 枚の印刷を行った。合計 6 0 0 枚目の印刷物において、画像部のインキ濃度にムラがない露光量（ $\mu J / c m^2$ ）を感度として計測した。

【 0 3 0 4 】

< 現像性 >

現像性評価用平版印刷版（ 1 ）～（ 2 1 ）について、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度（ $c m / m i n$ ）を求め現像性とした。

【 0 3 0 5 】

30

< 汚れ性 >

標準平版印刷版及び後加熱平版印刷版を用いて上記の通り 5 0 0 枚印刷を行った時に、非画像部に発生したインキ汚れを X - R i t e 濃度計を用いて確認した。全く汚れの無い非画像部が得られた場合を 1 0 点、殆どインキが付着して汚れている場合を 0 点として 5 0 0 枚目の印刷物を評価した。1 0 点を合格とした。

【 0 3 0 6 】

【表 1】

点数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
非画像部濃度	1.551	1.194	0.871	0.583	0.540	0.299	0.144	0.116	0.091	0.083	0.081

40

【 0 3 0 7 】

< 耐刷性 >

標準平版印刷版及び後加熱平版印刷版を用いて上述したように印刷を行い、印刷用紙におけるインキ濃度（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、耐刷性を評価した。

【 0 3 0 8 】

【表 2】

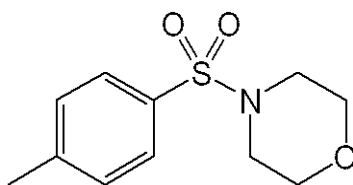
実施例 比較例	平版印刷版原版				評価結果					
	番号	化合物			感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	現像性 (cm/min)	汚れ性		耐刷性	
		番号	双極子 モーメント (debye)	LogP			標準 (点)	後加熱 (点)	標準 (枚)	後加熱 (枚)
実施例 1	(1)	C-01	4.72	-1.55	230	130	10	10	5.5万	6.5万
実施例 2	(2)	C-02	11.15	-2.23	150	150	10	10	9.0万	10.0万
実施例 3	(3)	C-03	7.31	-0.31	180	110	10	10	8.0万	9.0万
実施例 4	(4)	C-07	4.06	-2.24	240	150	10	10	5.5万	6.5万
実施例 5	(5)	C-11	5.19	0.04	200	105	10	10	6.0万	7.0万
実施例 6	(6)	C-15	8.84	-2.04	150	150	10	10	9.0万	10.0万
実施例 7	(7)	C-16	7.01	-0.04	170	105	10	10	8.0万	9.0万
実施例 8	(8)	C-18	6.96	0.65	190	100	10	10	8.0万	9.0万
実施例 9	(9)	C-21	8.68	-1.05	150	130	10	10	9.0万	10.0万
実施例 10	(10)	C-24	6.43	-0.60	190	110	10	10	6.5万	7.5万
実施例 11	(11)	C-25	5.45	-0.35	200	110	10	10	6.0万	7.0万
実施例 12	(12)	C-26	6.08	0.45	190	105	10	10	6.5万	7.5万
実施例 13	(13)	C-27	5.69	0.86	200	100	10	10	6.0万	7.0万
実施例 14	(14)	C-30	4.60	0.59	230	105	10	10	5.5万	6.5万
実施例 15	(15)	C-31	5.12	0.45	200	105	10	10	6.0万	7.0万
実施例 16	(16)	C-36	5.44	0.80	200	100	10	10	6.0万	7.0万
実施例 17	(17)	C-41	4.53	0.87	230	100	10	10	5.5万	6.5万
比較例 1	(18)	無し	0.00	0.00	300	80	9	9	4.0万	5.0万
比較例 2	(19)	R-02	5.15	1.78	200	70	8	8	6.0万	7.0万
比較例 3	(20)	R-03	0.97	-1.76	300	130	10	10	4.0万	5.0万
比較例 4	(21)	R-14	1.20	1.94	300	70	8	8	4.0万	5.0万

【0309】

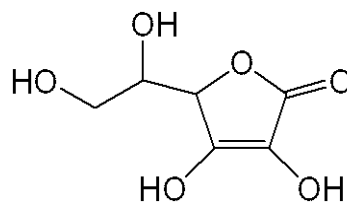
なお、表 2 中、R - 02、R - 03、R - 14 は下記の化合物を指す。

【0310】

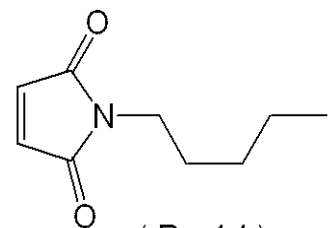
【化 46】



(R - 02)



(R - 03)



(R - 14)

【0311】

〔実施例 18 ~ 20 及び比較例 5〕

< 平版印刷版原版 (22) ~ (25) の作製 >

感光層塗布液 (1) を下記感光層塗布液 (2) に変更した以外は、平版印刷版原版 (1) と同様にして平版印刷版原版 (22) ~ (25) を作製した。

【0312】

< 感光層塗布液 (2) >

・下記バインダーポリマー (2) (P - 28、平均分子量：7.0万) 0.54部

【0313】

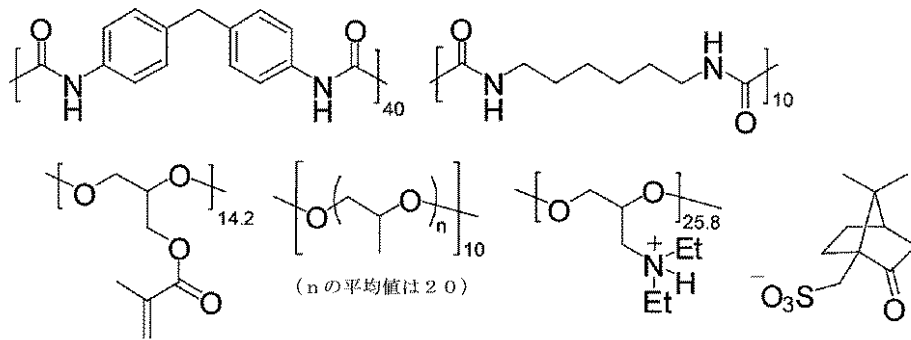
10

20

30

40

【化 4 7】



バインダーポリマー(2)

10

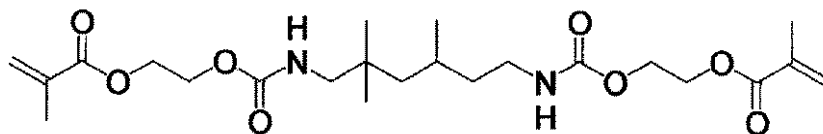
【0314】

・下記重合性化合物(2)

0.48部

【0315】

【化 4 8】



重合性化合物(2)

20

【0316】

・上記増感色素(1)

0.06部

・上記重合開始剤(1)

0.18部

・上記連鎖移動剤(1)

0.07部

・ε-フタロシアニン顔料分散物(1)

0.40部

〔顔料：15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(分子量7万)：10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部/20部/40部〕

30

・熱重合禁止剤(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)

0.01部

・上記フッ素系界面活性剤(1)

0.001部

・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、ブルロニックL44)

0.04部

・1-メトキシ-2-プロパノール

3.5部

・メチルエチルケトン

8.0部

・表3記載の化合物

0.05部

【0317】

こうして得られた平版印刷版原版(22)~(25)を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600(InGaN系半導体レーザー405nm±10nm発光/出力30mWを搭載)により画像露光を実施した。画像は、解像度2,438dpiで、富士フイルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、50%の平網を、版面露光量0.05mJ/cm²で描画した。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℃に、15秒間保持した。その後、30秒以内に、現像液(1)を下記現像液(2)に変更した以外は実施例1と同様にして現像した。結果を表3に示す。

40

【0318】

<現像液(2)>

50

- ・ 水 1 0 0 . 0 0 部
- ・ N - ラウリルジメチルベタイン (竹本油脂 (株) 製 ; パイオニン C 1 5 7 K) 1 0 . 0 0 部
- ・ ポリスチレンスルホン酸 (M w = 5 万) 1 . 0 0 部
- ・ 第 1 リン酸アンモニウム 0 . 0 5 部
- ・ クエン酸 0 . 0 5 部
- ・ エチレンジアミンテトラアセテート 4 ナトリウム塩 0 . 0 5 部

リン酸を用いて現像液の pH が 4 . 5 となるように調整した。

【 0 3 1 9 】

【 表 3 】

10

実施例 比較例	平版印刷版原版				評価結果					
	番号	化合物			感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	現像性 (cm/min)	汚れ性		耐刷性	
		番号	双極子 モーメント (debye)	LogP			標準 (点)	後加熱 (点)	標準 (枚)	後加熱 (枚)
実施例 18	(22)	C-01	4.72	-1.55	240	125	10	10	6.0万	7.0万
実施例 19	(23)	C-02	11.15	-2.23	160	150	10	10	10.0万	11.0万
実施例 20	(24)	C-25	5.45	-0.35	210	105	10	10	7.0万	8.0万
比較例 5	(25)	無し	0.00	0.00	300	80	9	9	5.0万	6.0万

【 0 3 2 0 】

20

[実施例 2 1 ~ 2 3 及び比較例 6]

< 平版印刷版原版 (2 6) ~ (2 9) の作製 >

上記感光層塗布液 (1) を下記組成の感光層塗布液 (3) に変更し、上記保護層塗布液 (1) を下記組成の保護層塗布液 (2) に変更した以外は、平版印刷版原版 (1) と同様に、平版印刷版原版 (2 6) ~ (2 9) を得た。

【 0 3 2 1 】

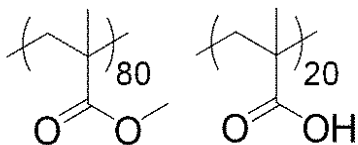
< 感光層塗布液 (3) >

- ・ 下記バインダーポリマー (3) (P - 2 8 、 平均分子量 5 . 0 万) 0 . 5 4 部

【 0 3 2 2 】

【 化 4 9 】

30



バインダーポリマー (3)

【 0 3 2 3 】

- ・ 上記重合性化合物 (2) 0 . 4 8 部
 - ・ 上記増感色素 (1) 0 . 0 6 部
 - ・ 上記重合開始剤 (1) 0 . 1 8 部
 - ・ 上記連鎖移動剤 (1) 0 . 0 7 部
 - ・ ϵ - フタロシアニン顔料分散物 (1) 0 . 4 0 部
- [顔料 : 1 5 部、分散剤としてアリルメタクリレート / メタクリル酸 (8 0 / 2 0) 共重合体 (分子量 7 万) : 1 0 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 = 1 5 部 / 2 0 部 / 4 0 部]
- ・ 熱重合禁止剤 (N - ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩) 0 . 0 1 部
 - ・ 上記フッ素系界面活性剤 (1) 0 . 0 0 1 部
 - ・ 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 4 4) 0 . 0 4 部

40

50

- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 3 . 5 部
- ・ メチルエチルケトン 8 . 0 部
- ・ 表 4 記載の化合物 0 . 0 8 部

【 0 3 2 4 】

< 保護層塗布液 (2) >

- ・ 下記雲母分散液 (1) 1 3 . 0 部
- ・ ポリビニルアルコール (ケン化度 9 8 モル % 、 重合度 5 0 0) 1 . 3 部
- ・ 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ 0 . 2 部
- ・ ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル = 1 / 1) (分子量 7 万) 0 . 0 5 部
- ・ 界面活性剤 (エマレックス 7 1 0 、 日本エマルジョン (株) 製) 0 . 0 5 部
- ・ 水 1 3 3 部

10

【 0 3 2 5 】

< 雲母分散液 (1) の調製 >

水 3 6 8 部に合成雲母 (「ソマシフ ME - 1 0 0」 : コーブケミカル社製、アスペクト比 : 1 , 0 0 0 以上) の 3 2 部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径 (レーザー散乱法) 0 . 5 μ m になる迄分散し、雲母分散液 (1) を得た。

【 0 3 2 6 】

こうして得られた平版印刷版原版 (2 6) ~ (2 9) を、現像液 (1) を下記現像液 (3) に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 4 に示す。

20

【 0 3 2 7 】

< 現像液 (3) >

- ・ 水 1 0 0 . 0 0 部
- ・ ベンジルアルコール 1 . 0 0 部
- ・ 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 $n = 1 3$) 1 . 0 0 部
- ・ 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 部
- ・ アラビアガム (分子量 2 0 万) 1 . 0 0 部
- ・ エチレングリコール 0 . 5 0 部
- ・ 第 1 リン酸アンモニウム 0 . 0 5 部
- ・ クエン酸 0 . 0 5 部
- ・ 炭酸ナトリウム 1 . 4 0 部
- ・ 炭酸水素ナトリウム 0 . 5 9 部

30

リン酸と水酸化ナトリウムを用いて現像液の pH が 9 . 8 となるように調整した。

【 0 3 2 8 】

【 表 4 】

実施例 比較例	平版印刷版原版				評価結果					
	番号	化合物			感度 (μ J/cm ²)	現像性 (cm/min)	汚れ性		耐刷性	
		番号	双極子 モーメント (debye)	LogP			標準 (点)	後加熱 (点)	標準 (枚)	後加熱 (枚)
実施例 21	(26)	C-07	4.06	-2.24	240	150	10	10	6.0万	7.0万
実施例 22	(27)	C-11	5.19	0.04	200	105	10	10	6.5万	7.5万
実施例 23	(28)	C-31	5.12	0.45	200	105	10	10	6.5万	7.5万
比較例 6	(29)	無し	0.00	0.00	300	80	9	9	4.5万	5.5万

40

【 0 3 2 9 】

[実施例 2 4 ~ 2 7 及び比較例 7]

< 平版印刷版原版 (3 0) ~ (3 4) の作製 >

(アルミ支持体 2 の作製)

厚さ 0 . 3 mm の J I S - A - 1 0 5 0 に従うアルミニウム板を用い、下記に示す工程 (a) ~ (k) をこの順序で実施して処理した。

【 0 3 3 0 】

50

(a) 機械的粗面化処理

比重 1.12 の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液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 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は 6,10-ナイロン、毛長 50 mm 、毛の直径は 0.3 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{ mm}$ 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 ($\phi 200\text{ mm}$) の距離は 300 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 200 rpm であった。

10

【0331】

(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 70°C の NaOH 水溶液 (濃度 $26\text{ 重量}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5\text{ 重量}\%$) 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/m^2 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。

【0332】

(c) デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度 $1\text{ 重量}\%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $0.5\text{ 重量}\%$ 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。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

20

【0333】

(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/L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g/L)、温度 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 0.8 ms 、 $DUTY$ 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を使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、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/dm^2 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。

30

【0334】

(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 $26\text{ 重量}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5\text{ 重量}\%$ 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/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに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。エッチング量は、 3.5 g/m^2 であった。

40

【0335】

(f) デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度 $1.5\text{ 重量}\%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $4.5\text{ 重量}\%$ 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。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0336】

(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

50

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 であつた。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であつた。その後、井水を用いてス
プレーによる水洗を行った。

【0337】

（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 重量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 重量%
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、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに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。

10

（i）デスマット処理

温度 60 の硫酸濃度 25 重量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 重量%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。

（j）陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 170 g / リットル（ア
ルミニウムイオンを 0.5 重量%含む。）、温度は 43 であつた。その後、井水を用い
てスプレーによる水洗を行った。電流密度はともに約 30 A / dm²であつた。最終的な
酸化皮膜量は 2.7 g / m²であつた。

20

【0338】

（k）アルカリ金属ケイ酸塩処理

得られたアルミニウム板を温度 30 の 3 号ケイ酸ソーダ 1 重量%水溶液の処理層中へ
、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を作製し
た。その際のシリケート付着量はいずれも 3.6 mg / m²であつた。

【0339】

（下層の形成）

上記のように調製したアルミ支持体 2 の表面上に、以下の組成を有する下塗り層塗布液
を乾燥塗布量が 10 mg / m²となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥させて下層を
形成させた。

30

【0340】

<下塗り層塗布液>

- ・上記下塗り化合物（1）1 部
- ・メタノール1,000 部

【0341】

（感光層の形成）

引き続いて、下記組成の感光層塗布液 4 をバー塗布した後、70 、60 秒でオープン
乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m²の感光層を形成した。

40

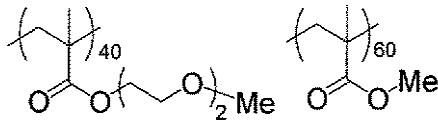
【0342】

<感光層塗布液 4>

- ・下記バインダーポリマー（4）（P-29、平均分子量 8.0 万）0.50 部

【0343】

【化 5 0】



バインダーポリマー (4)

【 0 3 4 4】

・重合性化合物 (イソシアヌル酸 E O 変性トリアクリレート、東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 3 1 5)

1 . 1 5 部

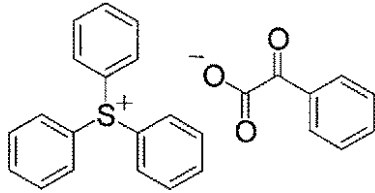
10

・下記重合開始剤 (2)

0 . 2 0 部

【 0 3 4 5】

【化 5 1】



重合開始剤 (2)

20

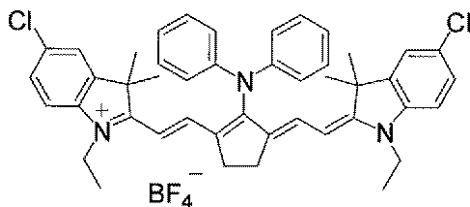
【 0 3 4 6】

・下記赤外線吸収剤 (1)

0 . 0 5 部

【 0 3 4 7】

【化 5 2】



赤外線吸収剤 (1)

30

【 0 3 4 8】

・下記マイクロカプセル液 (1)

2 . 0 0 部

・上記フッ素系界面活性剤 (1)

0 . 0 5 部

・クリスタルバイオレットナフタレンスルホン酸

0 . 0 4 部

・1 - メトキシ - 2 - プロパノール

1 8 . 0 0 部

・表 5 記載の化合物

0 . 0 5 部

【 0 3 4 9】

(マイクロカプセル液 (1) の合成)

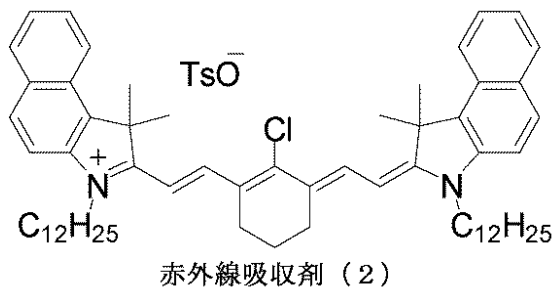
40

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 (三井化学 (株) 製、タケネート D - 1 1 0 N) 1 0 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート (サートマー社製、S R - 4 4 4) 3 . 1 5 部、下記の赤外線吸収剤 (2) 0 . 3 5 部、及びパイオニン A - 4 1 C (ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、竹本油脂 (株) 製) 0 . 1 部を酢酸エチル 1 7 部に溶解した。水相成分として P V A - 2 0 5 の 4 重量 % 水溶液 4 0 部を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 1 2 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 2 5 部に添加し、室温で 3 0 分攪拌後、4 0 で 3 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 (1) の固形分濃度を、2 0 重量 % になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径はいずれも 0 . 3 μ m であった。

50

【 0 3 5 0 】

【 化 5 3 】



10

【 0 3 5 1 】

(保護層の形成)

上記感光層上に上記保護層塗布液(2)を乾燥塗布質量が 0.5 g/m^2 となるように塗布し、100 で1分間乾燥して保護層を設け、平版印刷版原版(30)~(34)を得た。

【 0 3 5 2 】

こうして得られた平版印刷版原版(30)~(34)を、水冷式40W赤外線半導体レーザー(波長 830 nm)搭載のCreo社製Trendsetter 3244VXにて、出力9W、解像度 $2,400 \text{ dpi}$ 、標準露光量 150 mJ/cm^2 の条件で露光した後、実施例1と同様にして現像した。結果を表5に示す(感度評価の際は露光量を変化させて露光)。

20

【 0 3 5 3 】

【 表 5 】

実施例 比較例	平版印刷版原版				評価結果					
	番号	化合物			感度 ($\mu\text{J/cm}^2$)	現像性 (cm/min)	汚れ性		耐刷性	
		番号	双極子 モーメント (debye)	LogP			標準 (点)	後加熱 (点)	標準 (枚)	後加熱 (枚)
実施例 24	(30)	C-01	4.72	-1.55	130	130	10	10	5.5万	6.5万
実施例 25	(31)	C-03	7.31	-0.31	110	110	10	10	8.0万	9.0万
実施例 26	(32)	C-21	8.68	-1.05	100	130	10	10	9.0万	10.0万
実施例 27	(33)	C-27	5.69	0.86	120	100	10	10	6.0万	7.0万
比較例 7	(34)	無し	0.00	0.00	150	80	9	9	4.0万	5.0万

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 3 5 4 】

【 図 1 】 自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【 符号の説明 】

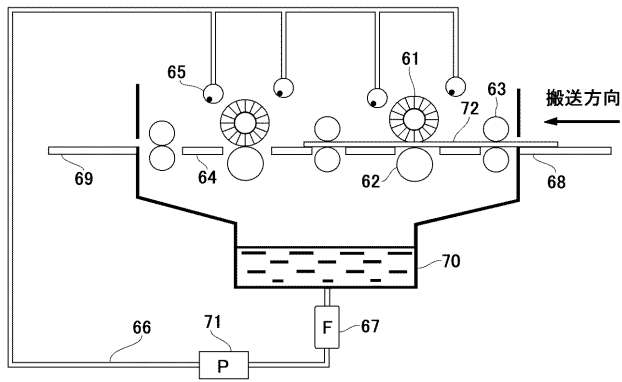
【 0 3 5 5 】

- 6 1 回転ブラシロール
- 6 2 受けロール
- 6 3 搬送ロール
- 6 4 搬送ガイド板
- 6 5 スプレーパイプ
- 6 6 管路
- 6 7 フィルター
- 6 8 給版台
- 6 9 排版台
- 7 0 現像液タンク
- 7 1 循環ポンプ
- 7 2 版

40

50

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AC33 AC35 AC38 AC45 AC65 AC76 AD19 AD24 AE02P AM08P
AM11N AM22N AM24P AM26P AM32P AM53N AM58N AM68P AM72P AM91N
AM96P AN02N AN05P AN12N AN38P AN42P AN47P AN53P AN59P AN64P
AN65P AN66P AN67P AN72P AN73P AN75P AN79P AN82P AN83P AN87P
AN88P AN92P AN94P AP01N AP15N BA02P BA09P BA11P BA12P BA13P
BA16P BA17P BA20N BA31P BA32P BA35P CA04 CB01 CB04 CC01
CC13 CD01P CD40