(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/143598 A1

(51) 国際特許分類:
*G03F 7/039* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
*G03F 7/00* (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056194

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-044430 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加瀬裕貴(KASE, Yuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 飯原明宏(IIHARA, Akihiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 村瀬清一郎(MURASE, Seiichiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE, METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATTER

(54) 発明の名称 : 平版印刷版原版、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷物の製造方法

(57) **Abstract**: A lithographic printing original plate which sequentially comprises, on a substrate, at least a heat-sensitive layer and a silicone rubber layer in this order, and wherein the heat-sensitive layer contains a polyurethane that has a carbonate structure. A method for producing a lithographic printing plate using this lithographic printing original plate. A method for producing a printed matter. To provide: a lithographic printing original plate which is capable of preventing background stain, while having excellent dot reproducibility and printing durability; a method for producing a lithographic printing plate using this lithographic printing original plate; and a method for producing a printed matter.

(57) 要約: 基板上に少なくとも感熱層およびシリコーンゴム層をこの順に有する平版印刷版原版であって、前記感熱層中にカーボネート構造を有するポリウレタンを含有する平版印刷版原版。それを用いた平版印刷版の製造方法。印刷物の製造方法。 網点再現性、耐刷性に優れ、地汚れを防止できる平版印刷版原版、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷物の製造方法を提供すること。

WO 2016/143598 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 平版印刷版原版、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷物の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は平版印刷版原版、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷物の製造方法に関するものであり、微小網点再現性に優れる感熱層を有する平版印刷版原版、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷物の製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] これまでに、シリコーンゴムやフッ素樹脂をインキ反発層として使用した、湿し水を用いない平版印刷（以下、水なし平版印刷という）を行うための印刷版が種々提案されている。水なし平版印刷は、画線部と非画線部とをほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反発性として、インキ付着性の差異を利用して画線部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する平版印刷方法であり、湿し水を用いることなく印刷できることが特徴である。

[0003] 水なし平版印刷版原版の露光方法としては様々な方法が提案されている。これらは、原画フィルムを介して紫外線照射を行う方式と、原画フィルムを用いることなくコンピューターで作成されたデジタルデータを直接平版印刷版原版に書き込むコンピューター・トゥ・プレート（以下、ＣＴＰという）方式とに大別される。ＣＴＰ方式としては、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反発層またはインキ受容層を形成する方法などが挙げられる。これらの中で、レーザー光を照射する方法は、解像度および製版速度の面で、他の方式よりも優れている。

[0004] レーザー光を照射する方法は、光反応によるフォトンモード方式と、光熱

変換を行って熱反応を起こさせるヒートモード方式の２つの方式に分けられる。特にヒートモード方式は、明室で取り扱える利点と、光源となる半導体レーザーの急激な進歩によって、その有用性は大きくなってきている。水なし平版印刷版ではヒートモード方式が採用されており、レーザー光を照射した際に光熱変換を行って熱反応を起こさせる層（以下感熱層）により、画像形成を行う。感熱層には赤外線吸収染料、熱により反応を行うポリマーが必須成分である。しかし、前記赤外線吸収染料、熱により反応を行うポリマーのみでは感熱層組成物を含む溶液を塗布する際にハジキが発生し、耐刷性も得られない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 例えば、特許文献１では、インキ受容層にポリウレタンを含有させ、感熱層組成物を含む溶液を塗布する際の塗工性改良（ハジキの減少）、耐刷性の向上が提案されている。

特許文献1：特開２０００－３３０２６８号公報（特許請求の範囲）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載されるような直描型水なし平版印刷版原版では、ポリウレタンの含有量を増加することで感熱層組成物を含む溶液を塗布する際の塗工性改良（ハジキの減少）、耐刷性の性能向上は確認されるが、一方で微小網点再現性は低下する関係にあった。

[0007] また、被印刷物にインキを転写した後、被印刷物に活性エネルギー線を照射する工程を含む印刷を行う際に地汚れが発生しやすくなるため、適正な印刷物を得ることが難しくなる。

[0008] そこで、本発明では、塗工時のハジキがなく、耐刷性および網点再現性が良好であり、かつ地汚れを防止できる平版印刷版原版の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために本発明の平版印刷版原版は、次の構成を有する。すなわち、

基板上に少なくともシリコーンゴム層と感熱層を有する平版印刷版原版であって、前記感熱層中にカーボネート構造を有するポリウレタンを含有することを特徴とする平版印刷版原版、である。

[0010] また、上記課題を解決するために本発明の平版印刷版の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、

平版印刷版原版にレーザーを照射した後、物理刺激を与える工程を含む平版印刷版の製造方法、である。

[0011] また、上記課題を解決するために本発明の印刷物の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、

上記製造方法にて得られた平版印刷版の表面にインキを付着させる工程と、前記インキを直接またはブランケットを介して被印刷対に転写する工程を含む印刷物の製造方法、である。

[0012] 本発明の平版印刷版原版は、前記ポリウレタンの感熱層の全固形分に対する含有量が１０質量％以上５０質量％以下であることが好ましい。

[0013] 本発明の平版印刷版原版は、前記ポリウレタンが主鎖中に炭素数６以上のアルキル鎖を含むことが好ましい。

[0014] 本発明の平版印刷版原版は、熱重量測定における、前記感熱層の重量減少率が３０％以上となる温度が２７０℃以上３２０℃以下であることが好ましい。

[0015] 本発明の平版印刷版原版は、前記シリコーンゴム層中にシリコーンオイルを含有することが好ましい。

[0016] 本発明の平版印刷版原版は、前記シリコーンゴム層中のシリコーンオイルの含有量が、１０質量％以上、３５質量％以下であることが好ましい。

[0017] 本発明の印刷物の製造方法は、さらに、前記被印刷体に活性エネルギー線を照射する工程を含むことが好ましい。

[0018] 本発明の印刷物の製造方法は、前記活性エネルギー線の波長が３００ｎｍ

～４５０ｎｍであることが好ましい。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、感熱層組成物を含む溶液の塗工時のハジキがなく、耐刷性および微小網点再現性が良好であり、かつ地汚れを防止できる平版印刷版原版が得られる。

## 発明を実施するための形態

[0020] 本発明の平版印刷版原版は、基板上に少なくともシリコーンゴム層と感熱層を有する平版印刷版原版である。前記感熱層には、少なくとも、カーボネート構造を有するポリウレタンを含有することを特徴とする。本発明の平版印刷版原版は、水なし平版印刷版原版として用いられる。ここで、水なし平版印刷版原版とは、湿し水を用いずに印刷が可能な平版印刷版原版を指し、また、直描型水なし平版印刷版原版とは、レーザー光を用いてコンピューターで作成されたデジタルデータを直接平版印刷版原版に書き込むことができる水なし平版印刷版原版を指す。

[0021] 本発明の平版印刷版原版について、以下に説明する。

[0022] 基板としては、従来印刷版の基板として用いられてきた寸法的に安定な公知の紙、金属、ガラス、フィルムなどを使用することができる。具体的には、紙、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などの金属板、ソーダライム、石英などのガラス板、シリコンウエハー、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、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などのプラスチックのフィルム、上記金属がラミネートまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムは透明でも不透明でもよい。検版性の観点からは、不透明のフィルムが好ましい。

[0023] これら基板のうち、アルミニウム板は寸法的に安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の柔軟な基板としては、ポリエチレ

ンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

[0024] 基板の厚みは特に限定されず、平版印刷に使用される印刷機に対応した厚みを選択すればよい。

[0025] 次に、本発明に好ましく用いることができる感熱層について説明する。感熱層としては、レーザー描画により物性が変化する層および／またはレーザー描画によりシリコーンゴム層との接着力が低下する層が好ましい。例えば、（１）ノボラック樹脂、（２）有機錯化合物、（３）光熱変換物質および（４）ポリウレタンの各成分を含む溶液を必要に応じて加熱、乾燥して得られる層が好ましい例として挙げられる。

[0026] 本発明の平版印刷版原版は、感熱層にカーボネート構造を有するポリウレタンを含有することを特徴とする。

[0027] 特許文献１に記載されるような直描型水なし平版印刷版原版は、バインダーポリマーであるポリウレタンを含有することで感熱層組成物を含む溶液の塗工時のハジキを抑制し、耐刷性を向上する効果が得られるが、一方で微小網点再現性が低下する。

[0028] 本発明の平版印刷版原版は、感熱層にカーボネート構造を有するポリウレタンを含有することにより、感熱層の微小網点再現性、耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる。

[0029] 以下に感熱層を構成する各成分について説明をする。

（１）ノボラック樹脂

本発明の平版印刷版原版において、感熱層に好ましく用いられるノボラック樹脂の例としては、下記に例示するフェノール類と、下記に例示するアルデヒド類とを酸性触媒下で反応させて得られるノボラック樹脂が挙げられる。

[0030] 前記フェノール類としては、例えば、フェノール；ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｏ－クレゾール等のクレゾール類；２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、３，５－キシレノール、３，４－キシレノール等のキシレノール類；アルキルフェノール類；アルコキシフェノール類；イソプロ

ペニルフェノール類；アリルフェノール類；ポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また２種類以上を組み合わせて用いても良い。これらのフェノール類の中では、フェノールまたはｏ－クレゾールが好ましい。

[0031] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのアルデヒド類の中では、ホルムアルデヒドが好ましい。

[0032] 前記酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。

[0033] 上記のノボラック樹脂の中では、フェノールノボラック樹脂またはｏ－クレゾールノボラック樹脂が好ましい。

[0034] ノボラック樹脂の重量平均分子量は、５０００以下が好ましく、４０００以下がより好ましい。重量平均分子量が５０００以下のノボラック樹脂を用いることで、レーザー照射時の架橋切断が容易となり、感熱層の感度をより向上させることができる。一方、ノボラック樹脂の重量平均分子量は、５００以上が好ましく、８００以上がより好ましい。重量平均分子量が５００以上のノボラック樹脂を用いることで、感熱層とシリコーンゴム層の接着性が向上する。なお、本発明において、ノボラック樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（ｇｅｌ　ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）法により求めたものを言う。ただし、ＧＰＣ法で測定されるのは相対的な分子量分布および重量平均分子量であり、本発明における重量平均分子量とは、標準物質であるポリスチレンに換算された分子量である。

[0035] ノボラック樹脂の含有量は、塗工性の観点から感熱層の全固形分中２０～９５質量％が好ましい。下限は５０質量％以上がより好ましく、また、上限は９０質量％以下がより好ましい。

（２）有機錯化合物

本発明の平版印刷版原版において、感熱層に好ましく用いられる有機錯化

合物は、金属と有機化合物からなり、活性水素を有するポリマーの架橋剤として、および／または、熱硬化反応の触媒として機能する。有機錯化合物が架橋剤として機能する場合であっても、感熱層にさらに他の架橋剤を含有してもよい。

[0036] 本発明において感熱層に好ましく用いられる有機錯化合物としては、金属に有機配位子が配位した有機錯塩、金属に有機配位子および無機配位子が配位した有機無機錯塩、金属と有機分子が酸素を介して共有結合している金属アルコキシド類などが挙げられる。これらの中でも、配位子が２個以上のドナー原子を有し、金属原子を含む環を形成するような金属キレート化合物が、有機錯化合物自身の安定性や感熱層組成物溶液の安定性などの面から好ましく用いられる。

[0037] 有機錯化合物を形成する主な金属としては、Ａｌ（III）、Ｔｉ（IV）、Ｍｎ（II）、Ｍｎ（III）、Ｆｅ（II）、Ｆｅ（III）、Ｃｏ（II）、Ｃｏ（III）、Ｎｉ（II）、Ｎｉ（IV）、Ｃｕ（ｌ）、Ｃｕ（II）、Ｚｎ（II）、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎ（II）、Ｓｎ（IV）、Ｚｒ（IV）、Ｈｆ（IV）が好ましい。Ａｌ（III）は感度向上効果が得られやすい点から特に好ましく、Ｔｉ（IV）は印刷インキやインキ洗浄剤に対する耐性が発現しやすい点から特に好ましい。

[0038] また、配位子としては、酸素、窒素、硫黄などをドナー原子として有する配位基を有する化合物が挙げられる。配位基の具体例としては、酸素をドナー原子とするものとしては、－ＯＨ（アルコール、エノールおよびフェノール）、－ＣＯＯＨ（カルボン酸）、＞Ｃ＝Ｏ（アルデヒド、ケトン、キノン）、－Ｏ－（エーテル）、－ＣＯＯＲ（エステル、ここでＲは脂肪族または芳香族炭化水素を表す）、－Ｎ＝Ｏ（ニトロソ化合物）、－$NO_2$（ニトロ化合物）、＞Ｎ－Ｏ（Ｎ－オキシド）、－$SO_3H$（スルホン酸）、－$PO_3H_2$（亜リン酸）などが挙げられる。窒素をドナー原子とするものとしては、－$NH_2$（１級アミン、アミド、ヒドラジン）、＞ＮＨ（２級アミン、ヒドラジン）、＞Ｎ－（３級アミン）、－Ｎ＝Ｎ－（アゾ化合物、複素環化合物）、

＝Ｎ－ＯＨ（オキシム）、－ＮＯ$_2$（ニトロ化合物）、－Ｎ＝Ｏ（ニトロソ化合物）、＞Ｃ＝Ｎ－（シッフ塩基、複素環化合物）、＞Ｃ＝ＮＨ（アルデヒド、ケトンイミン、エナミン類）、－ＮＣＳ（イソチオシアナート）などが挙げられる。硫黄をドナー原子とするものとしては、－ＳＨ（チオール）、－Ｓ－（チオエーテル）、＞Ｃ＝Ｓ（チオケトン、チオアミド）、＝Ｓ－（複素環化合物）、－Ｃ（＝Ｏ）－ＳＨ、－Ｃ（＝Ｓ）－ＯＨ、－Ｃ（＝Ｓ）－ＳＨ（チオカルボン酸）、－ＳＣＮ（チオシアナート）などが挙げられる。

[0039] 上記のような金属と配位子から形成される有機錯化合物のうち、好ましく用いられる化合物としては、Ａｌ（III）、Ｔｉ（IV）、Ｆｅ（II）、Ｆｅ（III）、Ｍｎ（III）、Ｃｏ（II）、Ｃｏ（III）、Ｎｉ（II）、Ｎｉ（IV）、Ｃｕ（ｌ）、Ｃｕ（II）、Ｚｎ（II）、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎ（II）、Ｓｎ（IV）、Ｚｒ（IV）、Ｈｆ（IV）などの金属のβ－ジケトン類、アミン類、アルコール類、カルボン酸類との錯化合物が挙げられる。さらにはＡｌ（III）、Ｆｅ（II）、Ｆｅ（III）、Ｔｉ（IV）、Ｚｒ（IV）のアセチルアセトン錯体、アセト酢酸エステル錯体などが特に好ましい有機錯化合物として挙げられる。

[0040] このような有機錯化合物の具体例としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（プロピルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（ブチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（ヘキシルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（ノニルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（ヘキサフルオロペンタジオネート）、アルミニウムトリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムビス（アセチルアセトネート）モノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（プロピルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムビス（ブチルアセトアセテ

ート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムビス（ヘキシルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムビス（プロピルアセトアセテート）モノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（ブチルアセトアセテート）モノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（ヘキシルアセトアセテート）モノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（ノニルアセトアセテート）モノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジブトキシドモノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムジイソプロポキシドモノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムジイソプロポキシドモノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウム－ｓ－ブトキシドビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジ－ｓ－ブトキシドモノ（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジイソプロポキシドモノ（－９－オクタデセニルアセトアセテート）、チタニウムトリイソプロポキシドモノ（アリルアセトアセテート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（トリエタノールアミン）、チタニウムジ－ｎ－ブトキシドビス（トリエタノールアミン）、チタニウムジイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジ－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムジ－ｎ－ブトキシドビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムトリ－ｎ－ブトキシドモノ（エチルアセトアセテート）、チタニウムトリイソプロポキシドモノ（メタクリルオキシエチルアセトアセテート）、チタニウムオキサイシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラ（２－エチル－３－ヒドロキシヘキシルオキサイド）、チタニウムジヒドロキシビス（ラクテート）、チタニウム（エチレングリコーレート）ビス（ジオクチルフォスフェート）、ジルコニウムジ－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（ヘキサフルオロペンタンジオネート）、ジルコニウムテトラキス（トリフルオロペンタンジオネート）、ジルコニウムトリ－ｎ－プロポキシドモノ（メタクリルオキシエチルア

セトアセテート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネート）、トリグリコラートジルコン酸、トリラクテートジルコン酸、鉄（III）アセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン鉄（II）、トロポロン鉄、トリストロポロノ鉄（III）、ヒノキチオール鉄、トリスヒノキチオロ鉄（III）、アセト酢酸エステル鉄（III）、鉄（III）ベンゾイルアセトネート、鉄（III）ジフェニルプロパンジオネート、鉄（III）テトラメチルヘプタンジオネート、鉄（III）トリフルオロペンタンジオネートなど。これらを２種以上含有してもよい。

[0041] 有機錯化合物の含有量は、感熱層の全固形分中０．５～５０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。有機錯化合物の含有量を０．５質量％以上とすることによって、上記のような、活性水素を有するポリマーの架橋剤として機能する効果、および／または、熱硬化反応の触媒として機能する効果、感度向上効果、印刷インキやインキ洗浄剤に対する耐性をより高める効果を得ることができる。一方、５０質量％以下とすることによって、印刷版の高い耐刷性を維持することができる。

（３）光熱変換物質

本発明の平版印刷版原版において、感熱層に好ましく用いられる光熱変換物質としては、レーザー光を吸収するものであれば特に限定されるものではなく、赤外線または近赤外線を吸収する顔料、染料が好ましい。例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、結晶水含有無機化合物、鉄、銅、クロム、ビスマス、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、コバルト、バナジウム、マンガン、タングステンなどの金属粉、またはこれら金属の硫化物、水酸化物、珪酸塩、硫酸塩、燐酸塩、ジアミン化合物錯体、ジチオール化合物錯体、フェノールチオール化合物錯体、メルカプトフェノール化合物錯体などを挙げることができる。

[0042] また、赤外線または近赤外線を吸収する染料としては、エレクトロニクス用や記録用の染料で、最大吸収波長が７００ｎｍ～１５００ｎｍの範囲にあるシアニン系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料、アゾ系分散染料、ビスアゾスチルベン系染料、ナフトキノン系染料、アントラキノン系染料、ペリレン系染料、フタロシアニン系染料、ナフタロシアニン金属錯体系染料、ポリメチン系染料、ジチオールニッケル錯体系染料、インドアニリン金属錯体染料、分子間型ＣＴ染料、ベンゾチオピラン系スピロピラン、ニグロシン染料などが好ましく使用される。

[0043] これらの染料のなかでも、モル吸光度係数εの大きなものが好ましく使用される。具体的には、εは１×１０$^{4}$以上が好ましく、より好ましくは１×１０$^{5}$以上である。εが１×１０$^{4}$以上であれば、初期感度をより向上させることができる。

[0044] これらの光熱変換物質を２種以上含有してもよい。吸収波長の異なる２種以上の光熱変換物質を含有することにより、発信波長の異なる２種以上のレーザーに対応させることができる。

[0045] これらのなかでも、光熱変換率、経済性および取り扱い性の面から、カーボンブラック、赤外線または近赤外線を吸収する染料が好ましい。

[0046] これら光熱変換物質の含有量は、感熱層の全固形分中０．１～７０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～４０質量％である。光熱変換物質の含有量を０．１質量％以上とすることで、レーザー光に対する感度をより向上させることができる。一方、７０質量％以下とすることで、印刷版の高い耐刷性を維持することができる。

（４）ポリウレタン

本発明の平版印刷版原版において、感熱層に用いられるポリウレタンの例としては、下記に例示する、ポリイソシアネートと多価アルコールより得られるポリウレタンを挙げることができる。ポリウレタンは直鎖でも分岐していてもよく、また、水酸基などの種々の官能基を有してもよい。これらを２種以上含有しても良い。ポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシア

ネート、脂環族ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネートを使用できる。

[0047] 芳香族ポリイソシアネートとしては、パラフェニレンジイソシアネート、２，４－または２，６－トルイレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）等が例示される。これらはそれぞれ単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。

[0048] 脂環族ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ｍ－キシレンジイソシアネート等であり、これらはそれぞれ単独でまたは２種類以上を混合して用いることができる。

[0049] また、本発明では、前記ポリイソシアネートの変性体、誘導体等を用いることができる。このような変性体または誘導体としては、例えば、ポリイソシアネートとアルコールとの反応物であるウレタン変性体；２個あるいは３個のポリイソシアネートの反応物としての二量体（別名ウレチジオン）または三量体（別名イソシアヌレート）；脱炭酸ガスにより生成するポリカルボジイミド；あるいはポリイソシアネート、アルコール、アミン化合物などとの反応物であるアロハネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体など；さらにはブロックドイソシアネートなどが挙げられる。

[0050] 多価アルコールとしては、熱による分解性が高いことからポリカーボネートポリオールが好ましい、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール等の低分子量ポリオールを開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどの２価アルコールと、エチレンカーボネートの開環重合物とを共重合した非晶性ポリカ

ーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0051] 本発明の平版印刷版原版において、感熱層に含まれるポリウレタンは、カーボネート構造を有することを特徴とする。感熱層は、レーザー照射をした際に光熱変換層が発生する熱で分解をすることがこれまでに判明している。しかし、これまで感熱層に含まれるポリウレタンの分解については考えられておらず、感熱層に含まれるカーボネート構造を有するポリウレタンを使用することで、熱に分解しやすくなるため、優れた微小網点再現性が得られる。

[0052] 本発明の平版印刷版原版において、ポリウレタンを含有する感熱層は、マクロ熱重量測定装置ＴＧＡ－５０（（株）島津製作所製）（以下、ＴＧＡ）にて熱に対する分解性を容易に測定することが可能である。測定は以下の手順にて温度上昇を行い、重量減少率（１００－（所定の温度での重量／初期重量）＊１００）が３０％以上となる温度（以下、熱分解温度）を測定した。

[0053] ＴＧＡの温度を２０℃／ｍｉｎの加熱温度で温度上昇し、１００℃の状態で２０ｍｉｎホールドし、その後２０℃／ｍｉｎの加熱温度で温度上昇し、２００℃の状態で２０ｍｉｎホールドした。さらに、１０℃／ｍｉｎの加熱温度で温度上昇し、５９０℃の状態で１ｍｉｎホールドした（測定条件：圧空下、２０℃、２０ｍｌ（ｍＬ／ｍｉｎ））。ＴＧＡの温度を上昇させた時に、熱分解温度が低い程分解性が良好であり、微小網点再現性に優れる。熱分解温度は３２０℃以下が好ましく、より好ましくは３１０℃以下であり、さらに好ましくは３００℃以下である。一方、耐溶剤性が不足するため、重量減少率が３０％以上となる温度は２７０℃以上が好ましい。より好ましくは２８０℃以上である。

[0054] また、本発明の平版印刷版原版において、感熱層に含まれるカーボネート構造を有するポリウレタンに、炭素数が６以上のアルキル鎖を含むポリウレタンを選択する場合、局所的な凝集力がさらに得られ、熱に分解しやすくなるため、好ましい。

[0055] 感熱層において、カーボネート構造を有するポリウレタンの含有量は、感熱層組成物を含む溶液の塗工時のハジキの抑制および耐刷性が得られることから、感熱層の全固形分中１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましい。一方、優れた微小網点再現性を維持する観点から、感熱層の全固形分中５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下であることがより好ましい。

[0056] また、本発明の平版印刷版原版において、感熱層は必要に応じて各種の添加剤を含有してもよい。例えば、塗布性を改良するためにシリコーン系界面活性剤やフッ素系界面活性剤などを含有してもよい。また、シリコーンゴム層との接着性を強化するためにシランカップリング剤、チタンカップリング剤などを含有してもよい。これら添加剤の含有量はその使用目的によって異なるが、一般的には感熱層の全固形分中０．１～３０質量％である。

[0057] 感熱層の膜厚は、耐刷性と生産性の観点から０．１～１０ｇ／ｍ$^2$が好ましい。膜厚の下限は０．５ｇ／ｍ$^2$以下がより好ましく、また、上限は７ｇ／ｍ$^2$以下がより好ましい。

[0058] 感熱層を加熱乾燥する場合、感熱層の加熱乾燥温度は微小網点再現性、耐溶剤性の観点から３０℃以上、１９０℃以下であることが好ましい、加熱乾燥温度の下限は５０℃以上がより好ましく、また、上限は１５０℃以下がより好ましい。

[0059] 本発明の平版印刷版原版は、基板と感熱層間の接着性向上、光ハレーション防止、検版性向上、断熱性向上、耐刷性向上等を目的に、基板と感熱層の間にプライマー層を有してもよい。プライマー層としては、例えば特開２００４－１９９０１６号公報等に記載されたプライマー層を挙げることができる。

[0060] 本発明の平版印刷版原版において、シリコーンゴム層としては、付加反応型シリコーンゴム層組成物または縮合反応型シリコーンゴム層組成物を塗布して得られる層、これらの組成物の溶液を塗布し、必要に応じて加熱、乾燥して得られる層が挙げられる。

[0061] 付加反応型のシリコーンゴム層組成物は、少なくともビニル基含有オルガノポリシロキサン、ＳｉＨ基含有化合物（付加反応型架橋剤）および硬化触媒を含むことが好ましい。さらに、反応抑制剤を含有してもよい。

[0062] ビニル基含有オルガノポリシロキサンは、下記一般式（Ｉ）で表される構造を有し、主鎖末端もしくは主鎖中にビニル基を有するものである。中でも主鎖末端にビニル基を有するものが好ましい。これらを２種以上含有してもよい。

[0063] －（ＳｉＲ$^{1}$Ｒ$^{2}$－Ｏ－）$_{n}$－ （Ｉ）

式中、ｎは２以上の整数を示し、Ｒ$^{1}$およびＲ$^{2}$は同じであっても異なっていてもよく、炭素数１～５０の飽和または不飽和の炭化水素基を表す。炭化水素基は直鎖状でも枝分かれ状でも環状でもよく、芳香環を含んでいてもよい。

[0064] 上記式中、Ｒ$^{1}$およびＲ$^{2}$は全体の５０％以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反発性の面で好ましい。また、取扱い性や印刷版のインキ反発性、耐傷性の観点から、ビニル基含有オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は１万～６０万が好ましい。

[0065] ＳｉＨ基含有化合物としては、例えば、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、ジオルガノハイドロジェンシリル基を有する有機ポリマーが挙げられ、好ましくはオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。これらを２種以上含有してもよい。

[0066] オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有し、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルハイドロジェンシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重

合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式：$R_3SiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R_2HSiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R_2HSiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$RHSiO_{2/2}$で示されるシロキサン単位と式：$RSiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位または式：$HSiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体などが挙げられる。これらのオルガノポリシロキサンを２種以上用いてもよい。上記式中、Ｒはそれぞれ独立にアルケニル基以外の一価の炭化水素基であり、炭化水素基に含まれる水素原子が他の基で置換されていてもよい。一価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が挙げられる。

[0067] ジオルガノハイドロジェンシリル基を有する有機ポリマーとしては、例えば、ジメチルハイドロジェンシリル（メタ）アクレート、ジメチルハイドロジェンシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのジメチルハイドロジェンシリル基含有（メタ）アクリル系モノマーと、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、スチレン、α－メチルスチレン、マレイン酸、酢酸ビニル、酢酸アリルなどのモノマーとを共重合したオリゴマーなどが挙げられる。

[0068] ＳｉＨ基含有化合物の含有量は、シリコーンゴム層の硬化性の観点から、シリコーンゴム層組成物中０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。また、２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましい。

[0069] 反応抑制剤を用いることもシリコーンゴム層の硬化速度を調整することができるので好ましい。好ましい反応抑制剤としては、含窒素化合物、リン系化合物、不飽和アルコールなどが挙げられ、アセチレン基含有アルコールが好ましく用いられる。これらを２種以上含有してもよい。反応抑制剤の含有量は、シリコーンゴム層組成物やその溶液の安定性の観点から、シリコーンゴム層組成物中０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層の硬化性の観点から、シリコーンゴム層組成物中２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましい。

[0070] 硬化触媒を用いることもシリコーンゴム層の硬化速度を促進することができるので好ましい。好ましい硬化触媒は公知のものから選ばれる。好ましくは白金系化合物であり、具体的には白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金、白金のアルコール変性錯体、白金のメチルビニルポリシロキサン錯体などを挙げることができる。これらを２種以上含有してもよい。硬化触媒の含有量は、シリコーンゴム層の硬化性の観点から、シリコーンゴム層組成物中０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層組成物やその溶液の安定性の観点から、シリコーンゴム層組成物中２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましい。

[0071] また、これらの成分の他に、水酸基含有オルガノポリシロキサンや加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）、ゴム強度を向上させる目的でシリカなどの公知の充填剤、接着性を向上させる目的で公知のシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、アルコキシシラン類、アセトキシシラン類、ケトキシミノシラン類などが好ましく、特にビニル基やアリル基を有するものが好ましい。

[0072] 縮合反応型のシリコーンゴム層組成物は、少なくとも水酸基含有オルガノポリシロキサン、架橋剤および硬化触媒を含むことが好ましい。

[0073] 水酸基含有オルガノポリシロキサンは、前記一般式（Ｉ）で表される構造を有し、主鎖末端もしくは主鎖中に水酸基を有するものである。中でも主鎖

末端に水酸基を有するものが好ましい。これらを２種以上含有してもよい。

[0074] 架橋剤としては、下記一般式（ＩＩ）で表される、脱酢酸型、脱オキシム型、脱アルコール型、脱アセトン型、脱アミド型、脱ヒドロキシルアミン型などのケイ素化合物を挙げることができる。

[0075] $(R^3)_{4-m}SiX_m$（ＩＩ）

式中、ｍは２～４の整数を示し、$R^3$は同一でも異なってもよく、炭素数１以上の置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはこれらの組み合わされた基を示す。Ｘは同一でも異なってもよく、加水分解性基を示す。加水分解性基としては、アセトキシ基などのアシロキシ基、メチルエチルケトオキシム基などのケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、イソプロペノキシ基などのアルケニルオキシ基、アセチルエチルアミノ基などのアシルアルキルアミノ基、ジメチルアミノキシ基などのアミノキシ基などが挙げられる。上記式において、加水分解性基の数ｍは３または４であることが好ましい。

[0076] 具体的な化合物としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシランなどのアセトキシシラン類、ビニルメチルビス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、エチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、アリルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、テトラキス（メチルエチルケトキシミノ）シランなどのケトキシミノシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシランなどのアルコキシシラン類、ビニルトリスイソプロペノキシシラン、ジイソプロペノキシジメチルシラン、トリイソプロペノ

キシメチルシランなどのアルケニルオキシシラン類、テトラアリロキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、シリコーンゴム層の硬化速度、取扱い性などの観点から、アセトキシシラン類、ケトキシミノシラン類が好ましい。これらを２種以上含有してもよい。

[0077] 架橋剤の含有量は、シリコーンゴム層組成物やその溶液の安定性の観点から、シリコーンゴム層組成物中０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層の強度や印刷版の耐傷性の観点から、シリコーンゴム層組成物中２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましい。

[0078] 硬化触媒としては、有機カルボン酸、酸類、アルカリ、アミン、金属アルコキシド、金属ジケテネート、錫、鉛、亜鉛、鉄、コバルト、カルシウム、マンガンなどの金属の有機酸塩などが挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉄などを挙げることができる。これらを２種以上含有してもよい。

[0079] 硬化触媒の含有量は、シリコーンゴム層の硬化性、接着性の観点から、シリコーンゴム層組成物中０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層組成物やその溶液の安定性の観点から、シリコーンゴム層組成物中１５質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。

[0080] また、本発明における水なし平版印刷版原版のシリコーンゴム層中には微小網点再現性、地汚れ開始温度を向上させる目的で、シリコーンオイルを含有することが好ましい。前記シリコーンオイルの添加により、前処理液のシリコーン層への浸透性が早くなるため、感熱層表面をより溶解させ、微小網点再現性が良好となる。また、印刷時にシリコーンゴム層表面にシリコーンオイルが表出し、インキの剥離を助けるためインキ反発性が向上し、地汚れ開始温度を上昇させることができる。また、前記シリコーンオイルの１気圧

における沸点は１５０℃以上が好ましい。沸点が１５０℃以上であれば、水なし平版印刷版原版を製造時に揮発することが少なく、インキ反発性を失うことがない。インキ反発層中に上記液体を含むことでインキ反発性は向上するが、シリコーンゴム層中への添加量は１０質量％以上３５質量％以下が好ましい。１０質量％以上であれば微小網点再現性、インキ反発性が顕著に向上し、３５質量％以下であればシリコーンゴム層の強度は十分確保できるため、耐刷性や、耐傷性を維持することができる。

[0081] 耐傷性とは現像時、または取り扱い時にシリコーン層に傷が入り印刷物に欠点が発生する現象に対する耐性である。

[0082] 本発明において、シリコーンオイルとは、インキ反発層の架橋に携わらないポリシロキサン成分のことを指す。従って、末端ジメチルポリジメチルシロキサン、環状ポリジメチルシロキサン、末端ジメチル-ポリジメチル－ポリメチルフェニルシロキサンコポリマー、末端ジメチル－ポリジメチル－ポリジフェニルシロキサンコポリマーなどのジメチルシリコーンオイル類、またアルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アミド変性シリコーンオイル、カルバナ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸変性シリコーンオイルなどの分子中のメチル基の一部に各種有機基を導入した変性シリコーンオイル類を用いることができる。さらには、付加重合型のシリコーンゴム層組成物においては、架橋に携わらないと言う観点から末端水酸基のポリジメチルシロキサンを用いることができる。一方、縮合重合型のシリコーンゴム層組成物においてはメチルハイドロジェンシリコーンオイルも用いることができる。これらシリコーンオイルの分子量としては、重量平均分子量Ｍｗは数１００～１０万のものが好ましい。

[0083] また、これらの成分の他に、ゴム強度を向上させる目的でシリカなどの公

知の充填剤を含有してもよい。

[0084] また、現像後の平版印刷版に検版性を付与する目的で、シリコーンゴム層中に有色顔料を含有することが好ましい。ここで、有色顔料とは、可視光波長域（３８０～７８０ｎｍ）における何れかの光を吸収する顔料をいう。

[0085] 一般に、顔料は水や脂肪族炭化水素などの溶剤に不溶であるため、顔料を含むことにより、水や溶剤に可溶な染料を含む場合に比べて、現像工程において用いられる水や有機薬液、印刷工程において用いられるインキ中の溶剤や各種洗浄剤などによる色素抽出が格段に抑えられる。

[0086] 現像後の平版印刷版の検版性としては、目視による目視検版性、網点面積率測定装置による機器検版性が挙げられる。一般的に、機器検版性は目視検版性よりも画像識別能が低いため、機器検版性が良好な版印刷版は目視検版性もまた良好である場合が多い。

[0087] 一般的な網点面積率測定装置は、印刷版上に形成された網点部分に、青色光（波長４００～５００ｎｍ）、緑色光（波長５００～６００ｎｍ）、赤色光（波長６００～７００ｎｍ）、または白色光（波長４００～７００ｎｍ）の何れかの光を照射し、画線部／非画線部間の反射光量差から網点面積率を算出する。このため、画線部／非画線部間の反射光量差が小さい場合や、反射光量差がない場合は、網点面積率測定が困難となり、機器検版性が低下する。平版印刷版原版の断熱層や感熱層を構成する有機化合物の多くは青色光を吸収するため、青色光を吸収する黄色や橙色などの有色顔料で着色したシリコーンゴム層を用いた場合、画線部／非画線部間の反射光量差が小さくなり、機器検版性が低下する。さらに、目視検版性も低下する場合がある。このような理由から、緑色光または赤色光を吸収する有色顔料を用いることが、機器検版性や目視検版性の観点から好ましい。さらに、緑色光または赤色光を吸収する有色顔料の中でも、密度３ｇ／ｃｍ$^3$以下の有色顔料が、シリコーンゴム層組成物やその溶液における分散性の観点から好ましい。緑色光または赤色光を吸収する有色顔料の中で、密度が３ｇ／ｃｍ$^3$以下の有色顔料としては、コバルトブルー、紺青、含水硅酸塩、群青、カーボンブラック、体

質顔料（炭酸石灰粉、沈降性炭酸カルシウム、石膏、アスベスト、クレー、シリカ粉、珪藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナホワイト）にローダミン、メチルバイオレット、ピーコックブルー、アルカリブルー、マラカイトグリーン、アリザリンなどの染料を染め付けた捺染系顔料、アルカリブルー、アニリンブラック、リソールレッド、レーキレッドC、ブリリアントカーミン６Ｂ、ウォッチヤングレッド、ボルドー１０Ｂ、パラレッド、レーキレッド４Ｒ、ナフトールレッド、クロモフタルスカーレットＲＮ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、フタロシアニングリーン、アントラキノン系顔料、ペリレンレッド、チオインジゴレッド、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、ナフトールグリーンＢなどが挙げられる。これらを２種以上含有してもよい。

[0088] 本発明の平版印刷版原版において、シリコーンゴム層中に有色顔料を含有させる場合、有色顔料の含有量は、シリコーンゴム層中の０．１体積％以上が好ましく、０．２体積％以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層のインキ反発性を維持する観点から、２０体積％以下が好ましく、１０体積％以下がより好ましい。

[0089] シリコーンゴム層中における有色顔料の分散性を向上させるために、シリコーンゴム層組成物に顔料分散剤を含有することが好ましい。顔料分散剤を含有することにより、シリコーンゴム層組成物を溶剤により希釈する際や、シリコーンゴム層組成物またはその溶液中で経時により発生する有色顔料の凝集を抑制することができる。顔料分散剤としては、顔料表面をよく濡らし、かつオルガノポリシロキサンや、後述する有色顔料含有シリコーン液の希釈に用いられる溶剤などの低極性化合物との親和性が良好な顔料分散剤が好ましい。そのような顔料分散剤であれば公知の顔料分散剤を用いることができる。顔料分散剤は界面活性剤や表面改質剤などの名称で用いられることもある。顔料分散剤としては、金属と有機化合物から形成される有機錯化合物、アミン系顔料分散剤、酸系顔料分散剤、ノニオン界面活性剤などを挙げる

ことができる。中でも、金属と有機化合物から形成される有機錯化合物、またはアミン系顔料分散剤が好ましい。

[0090] 有機錯化合物を形成するための金属および有機化合物としては、感熱層の架橋剤として先に例示した金属錯化合物を形成するための金属および有機化合物が挙げられる。中でも、有機化合物としては、カルボン酸やリン酸、スルホン酸などの酸化合物や、金属との間でキレート環を形成できるジケトンやケトエステル、ジエステル化合物が金属との配位力の点から好ましい。

[0091] 顔料分散剤として用いられる最も単純な有機錯化合物は、上記有機化合物と金属アルコキシドを室温下または加熱下で撹拌し、配位子を交換することにより得ることができる。１つの金属に対し上記有機化合物を１分子以上配位させることが好ましい。

[0092] 市販されている金属と有機化合物から形成される有機錯化合物の例を以下に挙げる。アルミニウム系としては、“オクトープ”（登録商標）ＡＩ、“オリープ”ＡＯＯ、ＡＯＳ（以上、ホープ製薬（株）製）、“プレンアクト”（登録商標）ＡＬ－Ｍ（味の素ファインテクノ（株）製）など。チタニウム系としては、“プレンアクト”ＫＲ－ＴＴＳ、ＫＲ４６Ｂ、ＫＲ５５、ＫＲ４１Ｂ、ＫＲ３８Ｓ、ＫＲ１３８Ｓ、ＫＲ２３８Ｓ、ＫＲ３３８Ｘ、ＫＲ９ＳＡ（以上、味の素ファインテクノ（株）製）、“ＫＥＮ－ＲＥＡＣＴ”（登録商標）ＴＴＳ－Ｂ、５、６、７、１０、１１、１２、１５、２６Ｓ、３７ＢＳ、４３、５８ＣＳ、６２Ｓ、３６Ｂ、４６Ｂ、１０１、１０６、１１０Ｓ、１１２Ｓ、１２６Ｓ、１３７ＢＳ、１５８ＤＳ、２０１、２０６、２１２、２２６、２３７、２６２Ｓ（以上、ＫＥＮＲＩＣＨ ＰＥＴＲＯＣＨＥＭＩＣＡＬＳ社製）など。

[0093] 上記有機錯化合物は、特に付加反応型シリコーンゴム層に好適に使用できる。中でも、分子中に１級または２級のアミン、リン、硫黄を含まない有機錯化合物は白金触媒の触媒毒として作用しないため、白金触媒を用いて硬化を促進する付加反応型のシリコーンに用いる際に極めて好適である。

[0094] 一方、アミン系顔料分散剤としては、その分子中に１個のアミノ基を有す

るモノアミンタイプ、分子中に複数個のアミノ基を有するポリアミンタイプがあり、何れも好適に使用できる。具体的には、“ソルスパース”（登録商標）９０００、１３２４０、１３６５０、１３９４０、１７０００、１８０００、１９０００、２８０００（以上、ＬＵＢＲＩＺＯＬ社製）などを挙げることができる。

[0095] 顔料分散剤は、顔料の表面積に対して、２～３０ｍｇ／ｍ$^2$含有することが好ましい。言い換えると、例えば、比表面積５０ｍ$^2$／ｇの顔料を１０ｇ含有する場合、顔料分散剤の含有量は、１～１５ｇが好ましい。

[0096] 本発明の平版印刷版原版において、シリコーンゴム層の平均膜厚は０．５～２０μｍが好ましい。シリコーンゴム層の平均膜厚を０．５μｍ以上とすることで印刷版のインキ反発性や耐傷性、耐刷性が十分となり、２０μｍ以下とすることで経済的見地から不利とならず、現像性、インキマイレージの低下が起こりにくい。ここで、シリコーンゴム層の平均膜厚は、ＴＥＭ観察により求めることができる。より詳しくは、平版印刷版原版から超薄切片法によって試料を作製し、加速電圧１００ｋＶ、直接倍率２０００倍の条件でＴＥＭ観察を行うことで膜厚を測定することができる。シリコーンゴム層からランダムに選んだ１０箇所について膜厚を計測し、その数平均値を算出することにより、平均膜厚を求めることができる。

[0097] 本発明の平版印刷版原版は、シリコーンゴム層保護の目的で保護フィルムおよび／または合紙、また、例えば特開２０１３－２２１０４５号公報に記載されたような保護膜をシリコーン層上部に形成することもできる。

[0098] 保護フィルムとしては、露光光源波長の光を良好に透過する厚み１００μｍ以下のフィルムが好ましい。代表例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、セロファンなどを挙げることができる。また、曝光による原版の感光を防止する目的で、特開平２－０６３０５０号公報に記載されたような種々の光吸収剤や光退色性物質、光発色性物質を保護フィルム上に有してもよい。

[0099] 合紙としては、坪量３０～１２０ｇ／ｍ$^2$のものが好ましく、より好ましく

は３０～９０ｇ／ｍ²である。坪量３０ｇ／ｍ²以上であれば機械的強度が十分であり、１２０ｇ／ｍ²以下であれば経済的に有利であるばかりでなく、平版印刷版原版と紙の積層体が薄くなり、作業性が有利になる。好ましく用いられる合紙の例として、例えば、情報記録原紙４０ｇ／ｍ²（名古屋パルプ（株）製）、金属合紙３０ｇ／ｍ²（名古屋パルプ（株）製）、未晒しクラフト紙５０ｇ／ｍ²（中越パルプ工業（株）製）、ＮＩＰ用紙５２ｇ／ｍ²（中越パルプ工業（株）製）、純白ロール紙４５ｇ／ｍ²（王子製紙（株）製）、クルパック７３ｇ／ｍ²（王子製紙（株）製）などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0100] 次に、本発明の平版印刷版原版の製造方法について説明する。本発明の平版印刷版原版の製造方法は、基板上に、感熱層を形成する工程およびシリコーンゴム層を形成する工程を少なくとも含む。さらに他の工程を設けてもよい。例えば、感熱層を形成する工程を、（ａ）断熱層を有してもよい基板上に、感熱層組成物または感熱層組成物溶液を塗布し、必要により乾燥することにより感熱層を形成する工程としてもよい。また、シリコーンゴム層を形成する工程を、（ｂ）感熱層上に、シリコーンゴム層組成物またはシリコーンゴム層組成物溶液を塗布し、必要により乾燥することによりシリコーンゴム層を形成する工程としてもよい。

[0101] （ａ）断熱層を有してもよい基板上に、感熱層組成物または感熱層組成物溶液を塗布し、必要により乾燥することにより感熱層を形成する工程について説明する。

[0102] 感熱層組成物を塗布し感熱層を形成する場合、感熱層組成物は感熱層を形成する材料から構成される無溶剤の液体であり、前述の感熱層を構成する成分および必要に応じて他の成分を混合することにより調製できる。

[0103] 上記感熱層組成物または感熱層組成物溶液を、基板上に直接塗布してもよいし、必要により断熱層などの樹脂層を有する基板上に、感熱層組成物溶液を塗布してもよい。基板は塗布面を脱脂しておくことが好ましい。

[0104] 塗布装置の例としては、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコー

ター、オフセットグラビアコーター、リバースロールコーター、ナチュラルロールコーター、エアーナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、ディップコーター、カーテンコーター、スピンコーターなどが挙げられる。塗膜精度や生産性およびコストの面で、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーターが特に好ましい。

[0105] 感熱層組成物溶液の塗布重量は、印刷版の耐刷性や希釈溶剤が揮散しやすく生産性で優れる点で乾燥後の重量で０．１～１０ｇ／ｍ$^2$の範囲が適当であり、好ましくは０．５～７ｇ／ｍ$^2$の範囲である。感熱層組成物溶液の乾燥は非加熱下、または加熱下において実施される。加熱する場合には、熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いて、感熱層の加熱乾燥温度は微小網点再現性、耐溶剤性の観点から３０℃以上、１９０℃以下であることが好ましい、加熱乾燥温度の下限は５０℃以上がより好ましく、また、上限は１５０℃以下がより好ましく、３０秒～５分間乾燥することが好ましい。

[0106] 次に、（ｂ）感熱層上にシリコーンゴム層組成物またはシリコーンゴム層組成物溶液を塗布し、必要により乾燥することによりシリコーンゴム層を形成する工程について説明する。ここで、シリコーンゴム層組成物はシリコーンゴム層を形成する材料から構成される無溶剤の液体であり、シリコーンゴム層組成物溶液はシリコーンゴム層組成物と溶剤とを含有する希釈液である。

[0107] 有色顔料の分散や、シリコーンゴム層組成物溶液に用いられる溶剤としては、例えば、脂肪族飽和炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類などが挙げられる。これら溶剤の溶解度パラメーターは、１７．０（ＭＰａ）$^{1/2}$以下が好ましく、１５．５（ＭＰａ）$^{1/2}$以下がより好ましい。例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソオクタン、“アイソパー（登録商標）”Ｃ、“アイソパー”Ｅ、“アイソパー”Ｇ、“アイソパー”Ｈ、“アイソパー”Ｋ、“アイソパー”Ｌ、“アイソパー”Ｍ（エクソン化学（株）製

）などの脂肪族飽和炭化水素、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセンなどの脂肪族不飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、トリフルオロトリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。経済性および安全性の点から、脂肪族および脂環族炭化水素が好ましい。これら脂肪族および脂環族炭化水素の炭素数は４～２０が好ましく、炭素数６～１５がより好ましい。

[0108] 以下に、（ｉ）シリコーンゴム層組成物、（ｉｉ）シリコーンゴム層組成物溶液の具体的な作製方法を記載する。

[0109] （ｉ）シリコーンゴム層組成物（無溶剤）

例えば、水酸基またはビニル基含有オルガノポリシロキサンと、必要により有色顔料、顔料分散剤、微粒子を分散機で均一に分散混合することにより、シリコーンペーストを得る。分散機としては、三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ディスパーサー、ホモジナイザー、アトライター、超音波分散機などが挙げられる。得られたシリコーンペースト中に、架橋剤、反応触媒、および必要に応じてその他の添加剤（反応抑制剤など）を添加し、撹拌して成分を均一とし、液中に混入した空気の泡を除去することで、シリコーンゴム層組成物を得る。脱泡は自然脱泡でも減圧脱泡でもよいが、減圧脱泡がより好ましい。

[0110] （ｉｉ）シリコーンゴム層組成物溶液（溶剤含有）

例えば、水酸基またはビニル基含有オルガノポリシロキサンと、必要により有色顔料、顔料分散剤、微粒子を前述した分散機で均一に分散混合することにより、シリコーンペースト得て、これを撹拌しながら溶剤で希釈する。これを紙やプラスチック、またはガラスなどの一般的なフィルターを用いて濾過し、希釈液中の不純物（分散が不十分な有色顔料の巨大粒子など）を取り除くことが好ましい。濾過後の希釈液は、乾燥空気や乾燥窒素などによるバブリングにより系中の水分を除去することが好ましい。十分に水分の除去

を行った希釈液に架橋剤、反応触媒、および必要に応じてその他の添加剤（反応抑制剤など）を添加し撹拌して成分を均一とし、液中に混入した空気の泡を除去する。脱泡は自然脱泡でも減圧脱泡でもよい。

[0111] また、有色顔料を含有するシリコーンゴム層組成物溶液の他の作製方法としては、有色顔料分散液とシリコーン液、またはシリコーン希釈液を予め別々に作製しておき、後に両液を混合する方法が挙げられる。有色顔料分散液は、少なくとも顔料分散剤および溶剤を含有する溶液中に、有色顔料、必要により微粒子を添加し、上述の分散機で均一に分散混合することにより得られる。一方、シリコーン液は、水酸基またはビニル基含有オルガノポリシロキサン、架橋剤、反応触媒、および必要に応じてその他の添加剤（反応抑制剤など）を混合することにより得られる。また、得られたシリコーン液を溶剤で希釈することで、シリコーン希釈液を得ることができる。

[0112] シリコーンゴム層組成物またはシリコーンゴム層組成物溶液を塗布する際、感熱層表面に付着した水分を可能な限り除去することが接着性の観点から好ましい。具体的には、乾燥ガスを充填、または、連続供給することで水分を除去した空間で、シリコーンゴム層組成物またはシリコーンゴム層組成物溶液を塗布する方法が挙げられる。塗布装置は、感熱層の塗布と同様の装置が使用できる。

[0113] シリコーンゴム層組成物溶液を塗布する場合には、ついで、シリコーンゴム層組成物溶液を乾燥してシリコーンゴム層を形成する。乾燥や硬化のために加熱処理を行ってもよい。シリコーンゴム層組成物およびシリコーンゴム層組成物溶液は、塗布後、直ちに加熱されることが硬化性や対感熱層接着性の観点から好ましい。

[0114] 得られた平版印刷版原版上に、保護フィルムおよび／または合紙を設けて保管することが、版面保護の観点から好ましい。

[0115] 次に、本発明の平版印刷版原版から平版印刷版を製造する方法の例について説明する。

[0116] ここで、平版印刷版は、画線部をインキ受容層、非画線部をインキ反発層

として、画線部と非画線部とをほぼ同一平面に有し、インキ付着性の差異を利用して画線部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷するための平版印刷版である。

[0117] 水なし平版印刷版を用いた印刷では、地汚れ開始温度が高いほど厳密な温度管理が不溶となり、印刷時の温度管理が容易となる。地汚れとは、印刷版の非画線部にインキが残り、本来インキの付着を意図していない被印刷物の箇所にインキを転写してしまうことを指す。水なし印刷においては、版面温度が高くなるほど地汚れが発生しやすくなるが、地汚れが発生しなければ安定的な印刷が可能となる。水なし印刷は、特にプラスチックシート、表面処理紙等の非吸収性素材に印刷する場合、水の調節が不要なため水あり印刷よりも容易に印刷できると考えられる。地汚れ開始温度については印刷環境にもよるが、３０℃以上が好ましく、より好ましくは３２℃以上である。３０℃以上であれば地汚れなく印刷が可能であり、３２℃以上であれば厳密な温度管理が不要になるため、より印刷が容易となる。

[0118] また、感熱層にポリウレタンを含有することによってクッション性が生まれ、より高い耐刷性が得られる。耐刷性とは、印刷し続けていくことによってシリコーン層が摩耗、またはシリコーン層が剥がれることによって、適切な印刷ができなくなることを指す。

[0119] 平版印刷版の製造方法は、本発明の上記平版印刷版原版に、レーザーを照射した後、物理刺激を与える工程を含むことを特徴とする。

[0120] まず、レーザーを照射する工程について説明する。本発明の平版印刷版原版を、デジタルデータによって走査されるレーザービームにより、像に従って露光する。平版印刷版原版が保護フィルムを有する場合、保護フィルム上から露光してもよいし、保護フィルムを剥離して露光してもよい。露光工程で用いられるレーザー光源としては、発光波長領域が３００ｎｍ～１５００ｎｍの範囲にあるものが挙げられる。これらの中でも近赤外領域付近に発光波長領域が存在する半導体レーザーやＹＡＧレーザーが好ましく用いられる。具体的には、明室での版材の取扱い性などの観点から、７８０ｎｍ、８３

０ｎｍ、１０６４ｎｍの波長のレーザー光が露光に好ましく用いられる。

[0121] 次に、レーザー照射を行った平版印刷版原版に物理刺激を与える工程について説明する。物理刺激を与えることで、レーザー照射部のシリコーンゴム層を除去することができる。物理刺激としては、例えば、（ｉ）現像液を含浸した不織布、脱脂綿、布、スポンジなどで版面を拭き取る方法、（ｉｉ）現像液で版面を前処理した後に水道水などをシャワーしながら回転ブラシで擦る方法、（ｉｉｉ）高圧の水や温水、または水蒸気を版面に噴射する方法などが挙げられる。

[0122] また、本発明の平版印刷版原版に物理刺激を与える工程の前後に、レーザー照射後の平版印刷版原版を処理液で処理する工程を加えても良い。露光後の平版印刷版原版は、前処理液にて露光部の感熱層表面を溶解することができる。前処理液としては、例えば、水や水にアルコールやケトン、エステル、カルボン酸などの極性溶媒を添加したもの、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などの少なくとも１種からなる溶媒に極性溶媒を添加したもの、あるいは極性溶媒が用いられる。また、上記の現像液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。界面活性剤としては、安全性、廃棄する際のコストなどの点から、水溶液にしたときにｐＨが５～８になるものが好ましい。界面活性剤の含有量は現像液の１０質量％以下であることが好ましい。このような現像液は安全性が高く、廃棄コストなどの経済性の点でも好ましい。さらに、グリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を主成分として用いることが好ましく、アミン化合物を共存させることがより好ましい。

[0123] 前処理液、現像液としては、特開昭６３－１７９３６１号公報、特開平４－１６３５５７号公報、特開平４－３４３３６０号公報、特開平９－３４１３２号公報、特許第３７１６４２９号公報に記載された前処理液、現像液を用いることができる。前処理液の具体例としては、ＰＰ－１、ＰＰ－３、ＰＰ－Ｆ、ＰＰ－ＦＩＩ、ＰＴＳ－１、ＰＨ－７Ｎ、ＣＰ－１、ＮＰ－１、ＤＰ－１、ＣＰ－Ｙ（何れも東レ（株）製）などを挙げることができる。この

ような処理液によってレーザー照射部の感熱層表面を溶解する。

[0124] また、画線部の視認性や網点の計測精度を高める目的から、これらの現像液にクリスタルバイオレット、ビクトリアピュアブルー、アストラゾンレッド等の染料を添加して現像と同時に画線部のインキ受容層の染色を行うこともできる。さらには、現像の後に上記の染料を添加した液によって染色することもできる。

[0125] 上記現像工程の一部または全部は、自動現像機により自動的に行うこともできる。自動現像機としては現像部のみの装置、前処理部、現像部がこの順に設けられた装置、前処理部、現像部、後処理部がこの順に設けられた装置、前処理部、現像部、後処理部、水洗部がこの順に設けられた装置などを使用できる。このような自動現像機の具体例としては、ＴＷＬ－６５０シリーズ、ＴＷＬ－８６０シリーズ、ＴＷＬ－１１６０シリーズ（何れも東レ（株）製）などや、特開平４－２２６５号公報、特開平５－２２７２号公報、特開平５－６０００号公報などに開示されている自動現像機を挙げることができる。これらを組み合わせて使用してもよい。

[0126] 現像処理された平版印刷版を積み重ねて保管する場合には、版面保護の目的で、版と版の間に合紙を挟んでおくことが好ましい。

[0127] 現像処理された平版印刷版は、画線部と非画線部とをほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反発性として、インキ付着性の差異を利用して画線部のみにインキを着肉させることできる。この際のインキは送風乾燥を行うインキ（油性インキ）だけでなく、活性エネルギー線の照射により硬化しうるインキ（ＵＶインキ、ＬＥＤインキ）も使用することができる。活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線などをあげることができるが、反応速度が速く、エネルギー線発生装置が比較的安価である観点から、紫外線を照射することが好ましい。紫外線は一般的に波長が１００～４００ｎｍの電磁波を指す。光源としては、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ＵＶ－ＬＥＤなどが使用できるが、特に限定されない。光源の中でも消費電力の観点から波長

域３００ｎｍ～４５０ｎｍの照射を行う、ＵＶ－ＬＥＤが好ましい。着肉したインキを、紙などの被印刷体に直接転写する方法、またはブランケットを介して転写することで印刷するオフセット印刷を用いることで、被印刷体に任意の画像を形成し、印刷物を製造することができる。

## 実施例

[0128] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。各実施例・比較例における評価は次の方法で行った。

[0129] （１）平版印刷版原版のＴＥＭ観察

レーザー照射前の平版印刷版原版から超薄切片法によって試料を作製した。透過型電子顕微鏡：Ｈ－１７００ＦＡ型（（株）日立ハイテクノロジーズ製）を使用して、加速電圧１００ｋＶ、倍率２０００倍で感熱層断面を観察した。保護膜、シリコーンゴム層、感熱層、断熱層の平均膜厚は、以下に記載の方法により計測した。

[0130] （１－１）保護膜、シリコーンゴム層、感熱層、断熱層の平均膜厚

超薄切片法により得られた平版印刷版原版の垂直断面のＴＥＭ写真において、ランダムに選んだ１０箇所について保護膜、シリコーンゴム層、感熱層、断熱層の膜厚を計測し、その数平均値を平均膜厚とした。

[0131] （２）感度の評価

（２－１）レーザー照射条件

得られた平版印刷版原版（１０３０×８００ｍｍ）を、露光機“ＰｌａｔｅＲｉｔｅ”８８００Ｅ（ＳＣＲＥＥＮグラフィックアンドプレシジョンソリューションズ製）に装着し、照射エネルギー　１２０ｍＪ／ｃｍ$^2$、２４００ｄｐｉ（１７５線）の解像度でポジ画像：１０μｍ×１０μｍを１ドットとする最小網点（０．５％）、０．５％の網点を横に２ドット繋げた網点（１．０％）、０．５％の網点を縦、横２ドット繋げた４ドットの網点（２．０％）を各１００個レーザー照射した。ここでドット（％）は網点のサイズを表す。

[0132] （２－２）自動現像機の条件

上述の（２－１）記載の方法により得られたレーザー照射後の平版印刷版原版を、自動現像機“ＴＷＬ－１１６０Ｆ”（東レ（株）製）を使用し、下記条件で現像を行った。

[0133] 前処理液（４５℃）：ＣＰ－Ｙ（東レ（株）製）

現像液（室温）：水道水

後処理液（室温）：ＰＡ－１（東レ（株）製）

通版速度：８０ｃｍ／分の条件

ただし、実施例６のみ、下記条件で現像を行った。

[0134] 前処理液（４５℃）：ＣＰ－Ｙ（東レ（株）製）

現像液（室温）：水道水

後処理液（室温）：水道水

通版速度：８０ｃｍ／分

露光現像にて得られた印刷版において、各網点のシリコーンゴム層が剥がれている個数を確認し、シリコーンゴム層が剥がれている個数が多い程網点再現性に優れると判定し、４ドットの再現性１００％以上にて実用可能と判断した。

[0135] （３）印刷条件

（３－１）油性印刷

上述の（２－２）記載の方法により得られた印刷版をオフセット印刷機小森スプリント４色機（（株）小森コーポレーション製）に取り付け、（株）Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製“アルポ”（登録商標）ＧＴを用いて印刷試験を行った。ベタ印刷部の反射濃度が１．８（墨）になるように油性インキの供給量を制御し、油性インキの転写した薄紙（コート紙）を送風乾燥を行うことで印刷物を得た。

[0136] （３－２）ＵＶ印刷

（株）Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製“ＵＶ１７１ＣＴ－ＴＷ”を用いて、印刷機“オリバー２６６ＥＰＺ”（桜井グラフィックシステムズ（株）製）の排紙部に、速度可変式コンベアを内蔵した紫外線照射装置を連結したもので印刷試

験を行った。ベタ印刷部の反射濃度が１．８（墨）になるようにＵＶインキの供給量を制御し、ＵＶインキの転写した薄紙（コート紙）に活性エネルギー線照射を行うことで印刷物を得た。

[0137] （３－３）ＬＥＤＵＶ印刷

内外インキ製造（株）製“リッチキュア　ＷＬ　ＬＥＤ”を用いて、印刷機“オリバー２６６ＥＰＺ”（桜井グラフィックシステムズ（株）製）の排紙部に、速度可変式コンベアを内蔵した波長３００～４５０ｎｍの活性エネルギー線照射を行う照射装置を連結したもので印刷試験を行った。ベタ印刷部の反射濃度が１．８（墨）になるようにＬＥＤＵＶインキの供給量を制御し、ＬＥＤＵＶインキの転写した薄紙（コート紙）に波長３００～４５０ｎｍの活性エネルギー線照射を行うことで印刷物を得た。

[0138] （４）地汚れ開始温度の測定

上記（３）の印刷において、チラーを用いてインキローラーの温度を制御し、水なし平版印刷版の版面温度を変更した。版面温度は非接触温度計で測定し、温度ごとに非画線部の地汚れを確認した。

[0139] （５）耐刷の評価

上述の（３）の印刷において、墨、藍、紅、黄インキを用いて、上質紙（６２．５ｇ／菊）にて印刷を行った。印刷物の汚れおよび印刷終了後の版面のシリコーンゴム層及び感光層の損傷状態を目視観察することによって評価した。

[0140] （６）感熱層の熱分解性評価

マクロ熱重量測定装置ＴＧＡ－５０（（株）島津製作所製）（以下、ＴＧＡ）にて熱に対する分解性の測定を行った。測定は以下の手順にて温度上昇を行い、重量減少率（１００－（所定の温度での重量／初期重量）＊１００）が３０％以上となる温度を測定した。（以下、熱分解温度）

ＴＧＡの温度を２０℃／ｍｉｎの加熱温度で温度上昇し、１００℃の状態で２０ｍｉｎホールドした。その後２０℃／ｍｉｎの加熱温度で温度上昇し、２００℃の状態で２０ｍｉｎホールドした。さらに、１０℃／ｍｉｎの加

熱温度で温度上昇し、５９０℃の状態で１ｍｉｎホールドした。（測定条件：圧空下、２０℃、２０（ｍＬ／ｍｉｎ））

（７）傷耐性の評価

上記（３）の印刷にて得られた印刷物上非画線部欠点の有無を確認した。

[0141] （合成例１）ポリウレタンＡの合成

精留塔、撹拌機、温度計、窒素導入管を備えたガラス製丸底フラスコに、窒素ガスを導入しながら、ガラス製フラスコにエチレンカーボネートを１００質量部、１，４－ブタンジオールを１００質量部、１，６－ヘキサンジオールを２０質量部仕込み、触媒としてチタンテトラブトキシド０．０２質量部を加えながら室温で混ぜて系内均一にし、系内温度を１５０℃から１６０℃へ徐々にあげながら２０時間反応を行った。その後、０．５ｋＰａまで減圧し、ジオールとエチレンカーボネートを留去しながら、１７０℃でさらに１０時間反応し、主鎖を４とするポリカーボネートジオールＡ（数平均分子量２０００）を得た。

[0142] 精留塔、撹拌機、温度計、窒素導入管を備えたガラス製丸底フラスコに、窒素ガスを導入しながら、ポリカーボネートジオールＡ２００質量部、１，４－ブタンジオール（和光純薬工業（株）製）２０質量部を仕込み、大気圧下で撹拌した。さらにメチルエチルケトン６０質量部を室温で混ぜて系内均一にし、系内温度を５０℃とした後、イソホロンジイソシアネート（和光純薬工業（株）製）２０質量部を仕込み、８０℃で４時間反応を行い、さらに、メチルエチルケトン２７５質量部、シクロヘキサノン３３５質量部を加えた。結果、ポリカーボネートジオールＡ、ブタンジオールを多価アルコールとし、イソホロンジイソシアネートをポリイソシアネートとするポリウレタンＢ溶液（樹脂濃度３０％）を得た。得られたポリウレタンＡ溶液をテトラヒドロフランにて樹脂濃度１０％まで希釈し、熱風乾燥機１５０℃にて２時間乾燥し、ポリウレタンＢ（樹脂濃度１００％）を得た。

[0143] （合成例２）ポリウレタンＢの合成

精留塔、撹拌機、温度計、窒素導入管を備えたガラス製丸底フラスコに、

窒素ガスを導入しながら、ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＵＨ－２００（１，６－ヘキサンジオールをベースとしたポリカーボネートジオール、数平均分子量２０００）（宇部興産（株）製）２００質量部、１，４－ブタンジオール（和光純薬工業（株）製）２０質量部を仕込み、大気圧下で撹拌した。さらにメチルエチルケトン６０質量部を室温で混ぜて系内均一にし、系内温度を５０℃とした後、イソホロンジイソシアネート（和光純薬工業（株）製）２０質量部を仕込み、８０℃で４時間反応を行い、さらに、メチルエチルケトン２７５質量部、シクロヘキサノン３３５質量部を加えた。結果、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ブタンジオールを多価アルコールとし、イソホロンジイソシアネートをポリイソシアネートとするポリウレタンＡ溶液（樹脂濃度３０％）を得た。得られたポリウレタンＢ溶液をテトラヒドロフランにて樹脂濃度１０％まで希釈し、熱風乾燥機１５０℃にて２時間乾燥し、ポリウレタンＡ（樹脂濃度１００％）を得た。

[0144] （実施例１）

感熱層組成物を含む感熱層組成物溶液を乾燥する工程を含む、以下の製造方法によって、平版印刷版原版を以下の方法で作製した。

[0145] 厚み０．２４ｍｍの脱脂したアルミ基板（三菱アルミニウム（株）製）上に下記の断熱層組成物溶液を塗布し、断熱層を設けた。

[0146] ＜断熱層組成物溶液＞

（ａ）ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂：“エピコート”（登録商標）１０１０（ジャパンエポキシレジン（株）製）：３５質量部

（ｂ）エステル構造ポリウレタン：“サンプレン”（登録商標）ＬＱ－Ｔ１３３１Ｄ（三洋化成工業（株）製）：７５質量部

（ｃ）アルミニウムトリスエチルアセトアセテート：ＡＬＣＨ－ＴＲ（川研ファインケミカル（株）製）：１０質量部

（ｄ）炭化水素系界面活性剤：“ディスパロン”（登録商標）ＬＣ９５１（楠本化成（株）製）：０．１質量部

（ｅ）酸化チタン：“タイペーク”（登録商標）ＣＲ－５０（石原産業（株

）：３０質量部

（ｆ）Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド：９６０質量部

（ｇ）メチルエチルケトン：３５０質量部

次いで、下記の感熱層組成物溶液－１を前記断熱層上に塗布し、感熱層を設けた。

[0147] ＜感熱層組成物溶液－１＞

（ａ）シアニン化合物：ＹＫＲ２０１６（山本化成（株）製）：１０質量部

（ｂ）有機錯化合物：チタニウム－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）：“ナーセム”（登録商標）チタン（日本化学産業（株）製）：１０質量部

（ｃ）フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂：“スミライトレジン”（登録商標）ＰＲ５３１９５（住友ベークライト（株）製）：６０質量部

（ｄ）ポリウレタン：合成例１にて得られたポリウレタンＡ（樹脂濃度１００％）、（カーボネート構造、主鎖の炭素数４）：２０質量部

（ｅ）テトラヒドロフラン：９００質量部

次いで、塗布直前に調製した下記のシリコーンゴム層組成物溶液を前記感熱層上に設けることで平版印刷版原版を得た。

[0148] ＜シリコーンゴム層組成物溶液－１＞

（ａ）α，ω－ジビニルポリジメチルシロキサン：“ＴＦ”２２（重量平均分子量１００，０００、東レダウコーニング（株）製）：９０．０質量部

（ｂ）シリコーンオイル：ＫＦ－９６－５０ｃｓ（粘度平均分子量：３，７８０、信越化学工業（株）製）：０．０質量部

（ｃ）メチルハイドロジェンシロキサンＨＭＳ３０５（ＧＥＬＥＳＴ社製）：２．９５質量部

（ｄ）ビニルトリス（メチルエチルケトオキシイミノ）シラン：０．８８質量部

（ｅ）白金触媒ＳＲＸ２１２（東レダウコーニング（株）製）：６．１７質量部

（ｆ）“アイソパー”Ｅ（エクソンモービル社製）：９００質量部

下記（ａ）～（ｃ）をジルコニアビーズ（φ０．３ｍｍ）が充填されたビーズミル“スターミル”（登録商標）ミニツェア（アシザワ・ファインテック（株）製）で分散することで紺青分散液を得た。一方、（ｄ）～（ｈ）を混合することでシリコーン希釈液を得た。紺青分散液を撹拌しながらシリコーン希釈液を加え、均一になるまでよく撹拌した。得られた液を自然脱泡した。

（ａ）Ｎ６５０紺青（大日精化（株）製）：４質量部

（ｂ）“プレンアクト”（登録商標）ＫＲ－ＴＴＳ（味の素ファインテクノ（株）製）：１．５質量部

（ｃ）“アイソパー”（登録商標）Ｇ（エクソンモービル社製）：８３質量部

（ｄ）α，ω－ジビニルポリジメチルシロキサン：ＤＭＳ－Ｖ５２（重量平均分子量１５５０００、ＧＥＬＥＳＴ　Ｉｎｃ．製）：８３質量部

（ｅ）メチルハイドロジェンシロキサンＳＨ１１０７（東レダウコーニング（株）製）：４質量部

（ｆ）ビニルトリス（メチルエチルケトオキシイミノ）シラン：３質量部

（ｇ）白金触媒ＳＲＸ２１２（東レダウコーニング（株）製）：６質量部

（ｈ）“アイソパー”Ｅ（エクソンモービル社製）：８１７質量部。

[0149] 作製した平版印刷版原版を上述（２－１）の方法で露光を行い、上述（２－２）の方法で現像したところ０．５％の網点が０個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。比較例１と比較し、熱分解温度が、２０℃低くなっ

ていることを確認した。また、１．０％の微小網点が１００個多く再現し、２．０％の微小網点が４０個多く再現していることを確認した。さらに、耐刷性が４．０万枚多く有していることを確認した。他は同様の評価結果が得られた。評価結果を表１に示す。

[0150] （実施例２）

感熱層組成物溶液－１中のノボラック樹脂を４０質量部に、ポリウレタンを４０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作成し、評価した。

[0151] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が８０個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較し、１．０％の微小網点が２０個再現していないことを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0152] （実施例３）

感熱層組成物溶液－１中のノボラック樹脂を７０質量部に、ポリウレタンを１０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。

[0153] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１

０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較したところ、同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0154] （実施例４）

感熱層組成物溶液－１中のノボラック樹脂を３０質量部に、ポリウレタンを５０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。

[0155] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が５０個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較し、１．０％の微小網点が５０個再現していないことを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0156] （実施例５）

感熱層組成物溶液－１中のノボラック樹脂を７５質量部に、ポリウレタンを５質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。

[0157] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が８０個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線

部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較し、１．０％の微小網点が２０個再現していないことを確認した。また、耐刷性が１．０万枚であり、４．０万枚低いことを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0158] （実施例６）

シリコーンゴム組成物溶液－１を以下のシリコーンゴム層組成物溶液－２に変更したこと以外は実施例５と同様にして、平版印刷版原版を得た。

下記（ａ）～（ｃ）をジルコニアビーズ（φ０．３ｍｍ）が充填されたビーズミル“スターミル”（登録商標）ミニツェア（アシザワ・ファインテック（株）製）で分散することで紺青分散液を得た。一方、（ｄ）～（ｈ）を混合することでシリコーン希釈液を得た。紺青分散液を撹拌しながらシリコーン希釈液を加え、均一になるまでよく撹拌した。得られた液を自然脱泡した。

（ａ）Ｎ６５０紺青（大日精化（株）製）：４質量部

（ｂ）“プレンアクト”（登録商標）ＫＲ－ＴＴＳ（味の素ファインテクノ（株）製）：１．５質量部

（ｃ）“アイソパー”（登録商標）Ｇ（エクソンモービル社製）：８３質量部

（ｄ）α，ω－ジビニルポリジメチルシロキサン：ＤＭＳ－Ｖ５２（重量平均分子量１５５０００、ＧＥＬＥＳＴ　Ｉｎｃ．製）：８３質量部

（ｅ）メチルハイドロジェンシロキサンＳＨ１１０７（東レダウコーニング（株）製）：４質量部

（ｆ）ビニルトリス（メチルエチルケトオキシイミノ）シラン：３質量部

（ｇ）白金触媒ＳＲＸ２１２（東レダウコーニング（株）製）：６質量部

（ｈ）“アイソパー”Ｅ（エクソンモービル社製）：８１７質量部。

[0159] 実施例６と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が８０個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価

したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較し、１．０％の微小網点が２０個再現していないことを確認した。また、耐刷性が１．０万枚であり、４．０万枚低いことを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0160] （実施例７）

感熱層組成物溶液－１中のノボラック樹脂を２０質量部に、ポリウレタンを６０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が０個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３１０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較し、１．０％の微小網点が１００個再現していないことを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0161] （実施例８）

感熱層組成物溶液－１を以下の感熱層組成物溶液－２に変更したこと以外は実施例１と同様にして、平版印刷版原版を得た。

[0162] ＜感熱層組成物溶液－２＞

（ａ）シアニン化合物：ＹＫＲ２０１６（山本化成（株）製）：１０質量部

（ｂ）有機錯化合物：チタニウム－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）：“ナーセム”（登録商標）チタン（日本化学産業（株）製）：１０

質量部

（ｃ）フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂：“スミライトレジン”（登録商標）ＰＲ５３１９５（住友ベークライト（株）製）：６０質量部

（ｄ）ポリウレタン：合成例２にて得られたポリウレタンＢ（樹脂濃度１００％）、（カーボネート構造、主鎖の炭素数４）：２０質量部

（ｅ）テトラヒドロフラン：９００質量部

＜感熱層組成物溶液－２＞

（ａ）シアニン化合物：ＹＫＲ２０１６（山本化成（株）製）：８質量部

（ｂ）有機錯化合物：チタニウム－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）：“ナーセム”（登録商標）チタン（日本化学産業（株）製）：３質量部

（ｃ）フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂：“スミライトレジン”（登録商標）ＰＲ５３１９５（住友ベークライト（株）製）：６０質量部

（ｄ）ポリウレタン：合成例２にて得られたポリウレタンＢ（樹脂濃度１００％）、（カーボネート構造、主鎖の炭素数６）：２０質量部

（ｅ）アイソパーＭ（エクソンモービル社製）：１０重量部

（ｅ）テトラヒドロフラン：９００質量部

実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が５０個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１と比較して、熱分解温度が、２０℃低くなっていることを確認した。また、０．５％の微小網点が５０個再現していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0163] （実施例９）

シリコーンゴム層組成物溶液－１中のα，ω－ジビニルポリジメチルシロキサンを８０質量部に変更し、シリコーンオイルを１０質量部に変更した以外は実施例８と同様にして、平版印刷版原版を得た。

[0164] 実施例８と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が１００個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３５℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例８と比較して、０．５％の微小網点が５０個再現していることを確認した。また、耐刷性が１０．０万であり、５．０万枚向上していることを確認した。また、地汚れ開始温度が３℃向上していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0165] （実施例１０）

シリコーンゴム層組成物溶液－１中のα，ω－ジビニルポリジメチルシロキサンを５５質量部に変更し、シリコーンオイルを３５質量部に変更した以外は実施例８と同様にして、平版印刷版原版を得た。

[0166] 実施例８と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が１００個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３５℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例８と比較して、０．５％の

微小網点が５０個再現していることを確認した。また、耐刷性が１０．０万であり、５．０万枚向上していることを確認した。また、地汚れ開始温度が３℃向上していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0167] （実施例１１）

シリコーンゴム層組成物溶液－１中のα，ω－ジビニルポリジメチルシロキサンを４０質量部に変更し、シリコーンオイルを５０質量部に変更した以外は実施例８と同様にして、平版印刷版原版を得た。

[0168] 実施例８と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が１００個、１．０％の網点が１００個、２．０％の網点が１００個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３５℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、７．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点が見られた。実施例８と比較して、０．５％の微小網点が５０個再現していることを確認した。また、耐刷性が７．０万であり、２．０万枚向上していることを確認した。また、地汚れ開始温度が３℃向上していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0169] （実施例１２）

実施例８で得られた刷版に上述（３－２）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３０℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、５．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例８と比較して、地汚れ開始温度が２℃低下していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0170] （実施例１３）

実施例９で得られた刷版に上述（３－２）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３３℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例９と比較して、地汚れ開始温度が２℃低下していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0171] （実施例１４）

実施例１０で得られた刷版に上述（３－２）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３３℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１０と比較して、地汚れ開始温度が２℃低下していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0172] （実施例１５）

実施例９で得られた刷版に上述（３－３）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例９と比較して、地汚れ開始温度が３℃低下していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0173] （実施例１６）

実施例１０で得られた刷版に上述（３－３）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１０．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ２９０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。実施例１０と比較して、地汚れ開始温度が３℃低下していることを確認した。他は同様の結果であった。評価結果を表１に示す。

[0174] （比較例１）

感熱層組成物溶液－１を感熱層組成物溶液－３に変更した以外は実施例１と同様にして平版印刷版原版を得た。

[0175] ＜感熱層組成物溶液－３＞

（ａ）赤外線吸収染料：ＹＫＲ２０１６（山本化成（株）製）：１０質量部

（ｂ）有機錯化合物：チタニウム－ｎ－ブトキシドビス（アセチルアセトネート）：“ナーセム”（登録商標）チタン（日本化学産業（株）製）：１０質量部

（ｃ）フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂：“スミライトレジン”（登録商標）ＰＲ５３１９５（住友ベークライト（株）製）：７５質量部

（ｄ）ポリウレタン：“サンプレン”（登録商標）ＬＱ－Ｔ１３３１（三洋化成（株）製、エステル構造、主鎖の炭素数４）：５質量部

（ｅ）テトラヒドロフラン：９００質量部

実施例２と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が０個、２．０％の網点が６０個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で印刷を行い、１．０万枚の耐刷性を有していることを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３３０℃であった。さらに、上述（７）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に

欠点がないことを確認した。評価結果を表１に示す。

[0176] （比較例２）

感熱層組成物溶液－３中のノボラック樹脂を２０質量部に、ポリウレタンを６０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。

[0177] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が０個、２．０％の網点が１０個の網点再現性が得られた。上述（３－１）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３２℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３３０℃であった。さらに、上述（７）の方法で溶剤耐性を確認したところシリコーン層が欠落していないことを確認した。評価結果を表１に示す。

[0178] （比較例３）

感熱層組成物溶液－３中のノボラック樹脂７５質量部に、ポリウレタンを５質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価した。

[0179] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が０個、２．０％の網点が６０個の網点再現性が得られた。上述（３－２）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が３０℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３３０℃であった。さらに、上述（７）の方法で溶剤耐性を確認したところシリコーン層が欠落していないことを確認した。評価結果を表１に示す。

[0180] （比較例４）

感熱層組成物溶液－３中のノボラック樹脂２０質量部に、ポリウレタンを６０質量部にした以外は全て実施例１と同様にして、平版印刷版原版を作製

し、評価した。

[0181] 実施例１と同様の評価を行ったところ、０．５％の網点が０個、１．０％の網点が０個、２．０％の網点が１０個の網点再現性が得られた。上述（３－３）の方法で印刷を行い、上述（４）の方法で地汚れ開始温度を評価したところ、地汚れ開始温度が２９℃であることを確認した。また、上述（５）の方法で傷耐性を確認したところ、非画線部に欠点がないことを確認した。さらに、上述（６）の方法で感熱層の熱分解温度を測定したところ３３０℃であった。さらに、上述（７）の方法で溶剤耐性を確認したところシリコーン層が欠落していないことを確認した。評価結果を表１に示す。

[0182]

[表1]

【表１】

| | ポリウレタン | | | | 感熱層分解温度 | シリコーン層内オイル含有量（重量%） | 硬化方法 | 耐刷性（万枚） | 網点再現性 | | | 地汚れ開始温度（℃） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | ジオール（構造） | 含有量（質量%） | ジオール（主鎖の炭素数） | | | | | 0.5% | 1.0% | 2.0% | |
| 実施例1 | ポリウレタンA | カーボネート | 20 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 100 | 100 | 32 |
| 実施例2 | ポリウレタンA | カーボネート | 40 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 80 | 100 | 32 |
| 実施例3 | ポリウレタンA | カーボネート | 10 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 100 | 100 | 32 |
| 実施例4 | ポリウレタンA | カーボネート | 50 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 50 | 100 | 32 |
| 実施例5 | ポリウレタンA | カーボネート | 5 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 1.0 | 0 | 80 | 100 | 32 |
| 実施例6 | ポリウレタンA | カーボネート | 5 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 1.0 | 0 | 80 | 100 | 32 |
| 実施例7 | ポリウレタンA | カーボネート | 60 | 4 | 310 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 0 | 100 | 32 |
| 実施例8 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 50 | 100 | 100 | 32 |
| 実施例9 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 10 | 送風乾燥 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 35 |
| 実施例10 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 35 | 送風乾燥 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 35 |
| 実施例11 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 50 | 送風乾燥 | 7.0 | 100 | 100 | 100 | 35 |
| 実施例12 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 0 | 活性エネルギー線照射 | 5.0 | 50 | 100 | 100 | 30 |
| 実施例13 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 10 | 活性エネルギー線照射 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 33 |
| 実施例14 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 35 | 活性エネルギー線照射 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 33 |
| 実施例15 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 10 | LEDランプ照射 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 32 |
| 実施例16 | ポリウレタンB | カーボネート | 20 | 6 | 290 | 35 | LEDランプ照射 | 10.0 | 100 | 100 | 100 | 32 |
| 比較例1 | LQ-T1331 | エステル | 5 | 4 | 330 | 0 | 送風乾燥 | 1.0 | 0 | 0 | 60 | 32 |
| 比較例2 | LQ-T1331 | エステル | 60 | 4 | 330 | 0 | 送風乾燥 | 5.0 | 0 | 0 | 10 | 32 |
| 比較例3 | LQ-T1331 | エステル | 5 | 4 | 330 | 0 | 活性エネルギー線照射 | 1.0 | 0 | 0 | 60 | 30 |
| 比較例4 | LQ-T1331 | エステル | 60 | 4 | 330 | 0 | LEDランプ照射 | 5.0 | 0 | 0 | 10 | 29 |

## 産業上の利用可能性

[0183] 本発明の平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製造することができる。また、この平版印刷版を用いて一般的な印刷分野（商業印刷、新聞印刷、フィルムや樹脂板、または金属などの非吸収体への印刷）に利用できる。本発明の平版印刷版原版は感熱層組成物を含む溶液の塗工時のハジキがなく、耐刷性および微小網点再現性が良好であり、かつ地汚れを防止できる。

# 請求の範囲

[請求項1] 基板上に少なくともシリコーンゴム層と感熱層を有する平版印刷版原版であって、前記感熱層中にカーボネート構造を有するポリウレタンを含有することを平版印刷版原版。

[請求項2] 前記ポリウレタンの感熱層の全固形分に対する含有量が１０質量％以上５０質量％以下である、請求項１に記載の平版印刷版原版。

[請求項3] 前記ポリウレタンが主鎖中に炭素数６以上のアルキル鎖を含む、請求項１または２に記載の平版印刷版原版。

[請求項4] 熱重量測定における、前記感熱層の重量減少率が３０％以上となる温度が２７０℃以上３２０℃以下である、請求項１～３のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項5] 前記シリコーンゴム層中にシリコーンオイルを含有する、請求項１～４のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項6] 前記シリコーンゴム層中のシリコーンオイルの含有量が、１０質量％以上、３５質量％以下である請求項５に記載の平版印刷版原版。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の平版印刷版原版にレーザーを照射した後、物理刺激を与える工程を含む平版印刷版の製造方法。

[請求項8] 請求項７に記載の製造方法にて得られた平版印刷版の表面にインキを付着させる工程と、前記インキを直接またはブランケットを介して被印刷体に転写する工程を含む印刷物の製造方法。

[請求項9] さらに、前記被印刷体に活性エネルギー線を照射する工程を含む、請求項８に記載の印刷物の製造方法。

[請求項10] 前記活性エネルギー線の波長が３００ｎｍ～４５０ｎｍである、請求項９に記載の印刷物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/039, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11, B41C1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | WO 2012/043282 A1 (Toray Industries, Inc.),<br>05 April 2012 (05.04.2012),<br>claims; paragraph [0141]; examples<br>& JP 2012-133322 A & JP 2012-133321 A<br>& JP 2012-93728 A & US 2013/0273473 A1<br>claims; paragraph [0146]; examples<br>& EP 2624053 A1 & AU 2011309417 A<br>& CA 2811891 A & CN 103154817 A<br>& KR 10-2014-0000194 A | 1,4,7-8<br>2,5-6,9-10<br>3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 April 2016 (21.04.16) | 10 May 2016 (10.05.16) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/056194

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | WO 2012/099003 A1 (Toray Industries, Inc.),<br>26 July 2012 (26.07.2012),<br>paragraph [0097]; comparative examples 5 to 6, 8 to 9<br>& US 2013/0298794 A1<br>paragraph [0116]; comparative examples 5 to 6, 8 to 9<br>& EP 2667251 A1 | 1-2,4,7-8<br>3,5-6,9-10 |
| Y | JP 2005-309126 A (Toray Industries, Inc.),<br>04 November 2005 (04.11.2005),<br>claims; paragraphs [0083], [0091], [0104]<br>(Family: none) | 2 |
| Y | JP 2001-232959 A (Toray Industries, Inc.),<br>28 August 2001 (28.08.2001),<br>claims; paragraphs [0019], [0063]<br>(Family: none) | 5-6 |
| Y | JP 2005-015755 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),<br>20 January 2005 (20.01.2005),<br>claims; paragraphs [0010], [0092]<br>(Family: none) | 9-10 |
| Y | JP 10-130559 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>19 May 1998 (19.05.1998),<br>claims; paragraphs [0043] to [0046]<br>(Family: none) | 9-10 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５６１９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11, B41C1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | WO 2012/043282 A1 (東レ株式会社) 2012.04.05,<br>請求の範囲, [０１４１], 実施例<br>& JP 2012-133322 A & JP 2012-133321 A & JP 2012-93728 A<br>& US 2013/0273473 A1, Claims, [0146], Examples<br>& EP 2624053 A1 & AU 2011309417 A & CA 2811891 A<br>& CN 103154817 A & KR 10-2014-0000194 A | 1,4,7-8<br>2,5-6,9-10<br>3 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２１．０４．２０１６ | １０．０５．２０１６ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３２０９
倉持　俊輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | WO 2012/099003 A1（東レ株式会社）2012.07.26,<br>［００９７］，比較例５－６，８－９<br>& US 2013/0298794 A1, [0116], Comparative Examples 5-6 and 8-9<br>& EP 2667251 A1 | 1-2,4,7-8<br>3,5-6,9-10 |
| Y | JP 2005-309126 A（東レ株式会社）2005.11.04,<br>［特許請求の範囲］,［００８３］,［００９１］,［０１０４］<br>（ファミリーなし） | 2 |
| Y | JP 2001-232959 A（東レ株式会社）2001.08.28,<br>［特許請求の範囲］,［００１９］,［００６３］<br>（ファミリーなし） | 5-6 |
| Y | JP 2005-015755 A（東洋インキ製造株式会社）2005.01.20,<br>［特許請求の範囲］,［００１０］,［００９２］<br>（ファミリーなし） | 9-10 |
| Y | JP 10-130559 A（大日本インキ化学工業株式会社）1998.05.19,<br>［特許請求の範囲］,［００４３］－［００４６］<br>（ファミリーなし） | 9-10 |