

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5711168号
(P5711168)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int.Cl.	F 1					
G03F 7/00	(2006.01)	G03F 7/00	503			
B41N 1/14	(2006.01)	B41N 1/14				
G03F 7/32	(2006.01)	G03F 7/32				
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038	501			
G03F 7/027	(2006.01)	G03F 7/027	502			
請求項の数 13 (全 58 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号 特願2012-40056 (P2012-40056)
 (22) 出願日 平成24年2月27日(2012.2.27)
 (65) 公開番号 特開2013-174779 (P2013-174779A)
 (43) 公開日 平成25年9月5日(2013.9.5)
 審査請求日 平成26年5月2日(2014.5.2)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 小山 一郎
 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
 (72) 発明者 阿部 純也
 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
 審査官 外川 敬之

最終頁に続く

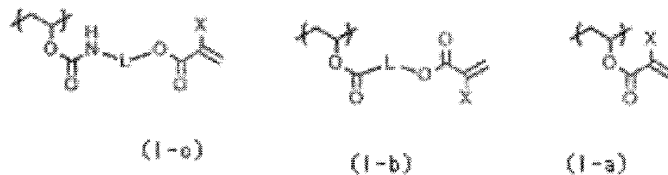
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に光重合性層を有し、該光重合性層が、(A)重合性化合物、(B)重合開始剤、(C)一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニルアセタールバインダー、ならびに(D)アクリル樹脂を含むバインダーを含み、
 前記(C)ポリビニルアセタールバインダーと前記(D)アクリル樹脂を含むバインダーの質量比が1:1~6:1である、平版印刷版原版。

【化1】



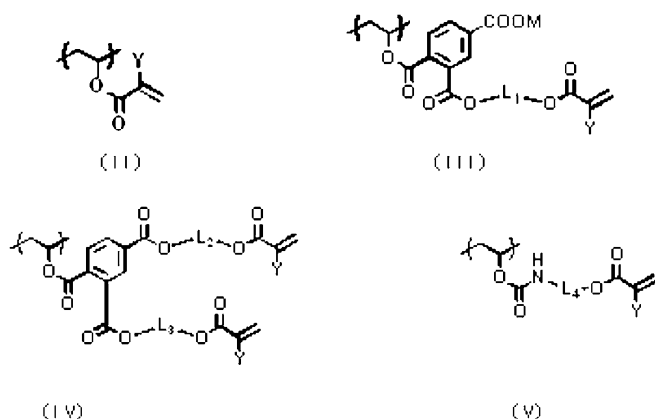
(上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Lは、それぞれ、2価の連結基を表す。)

【請求項2】

前記(C)バインダーが、下記一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)および一般式(V)のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニル

アセタールバインダーである、請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



10

(上記式中、Y は、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、M は水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を表し、L¹ ~ L⁴ は、それぞれ、置換基を有していても良いアルキル基、アルキレン基、または、アリール基を表す。)

【請求項 3】

前記 (A) 重合性化合物が、ウレタン結合を有する請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項 4】

前記 (A) 重合性化合物が、さらにウレア結合を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記 (A) 重合性化合物が、ウレタンを結合および/またはウレア結合を有する(メタ)アクリレートである、請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

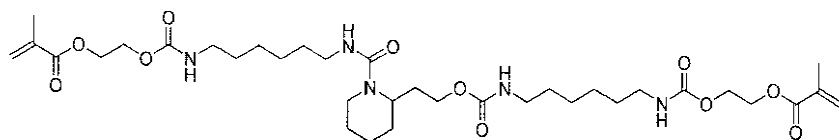
前記 (A) 重合性化合物が、多官能化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記 (A) 重合性化合物の少なくとも 1 種が下記で表される化合物である、請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

30

【化 3】

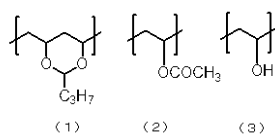


【請求項 8】

前記ポリビニルアセタールバインダーが、一般式 (I - c)、一般式 (I - b) および一般式 (I - a) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 種と、下記繰り返し単位 (1) ~ (3) と、酸基を含むポリビニルアセタールバインダーである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

40

【化 4】



【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、露光

50

した前記平版印刷版原版を、pHが2～14の現像液の存在下で、非露光部の前記感光層を除去する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10】

前記露光工程で、露光後に前駆体を予備加熱装置内で80以上の温度で加熱することを特徴とする、請求項9に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項11】

前記現像工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む(但し、水洗工程を含まない)、ことを特徴とする請求項9または10に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項12】

前記現像液のpHを、2.0～10.0に制御する工程を含むことを特徴とする、請求項9～11のいずれか1項に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項13】

請求項1～8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンピューター等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版および平版印刷版の作製方法、特に簡易処理に適した平版印刷版原版および平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

20

30

【0003】

また、従来の平版印刷版原版(以下、PS版ともいう)では、画像露光の後、強アルカリ性水溶液を用いて非画像部を溶解除去する工程(現像処理)が不可欠であり、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程も必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のPS版の大きな検討課題となっている。前記のデジタル処理によって製版工程の前半(画像露光)が簡素化されても、後半(現像処理)が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不十分である。

40

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっており、環境への配慮からも、より中性域に近い現像液での処理や廃液の低減が課題として挙げられている。特に湿式の後処理は、簡素化するか、乾式処理に変更することが望ましい。

【0004】

このような観点から、処理工程を簡略化する方法として、現像とガム液処理を同時に行う1液処理あるいは1浴処理による方法がある。すなわち、前水洗工程を行わずに印刷版原版を画像露光後、保護層の除去、非画像部の除去、ガム液処理を1液あるいは1浴で同

50

時に行い、後水洗工程を行わずに乾燥し、印刷工程に入る簡易現像方式である。このような簡易現像に適した平版印刷版原版は、後水洗工程を省略するため、強アルカリ性でない処理液に可溶性感光層を有し、しかも非画像部の耐汚れ性を良好化するために、親水性の支持体表面が必要とされる。しかしながら従来のPS版では、このような要求を満たしながら高い耐刷性、耐薬品性を実現することは実質的に不可能であった。

【0005】

また処理工程を簡易化する方法の一つに、露光済みの平版印刷版原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、平版印刷版原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する方式である。

10

このような機上現像に適した平版印刷版原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶性画像形成層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。しかしながら、従来のPS版では、このような要求を十分に満足することは、実質的に不可能であった。

そこで、このような要求を満足するために、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献7参照）。その製版に際しては、赤外線レーザーで画像露光して、光熱変換により生じた熱で熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて画像形成した後、印刷機のシリンダー上に版を取り付け、湿し水およびインキの少なくともい

20

【0006】

しかし、熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて形成する画像は、強度が不十分で、平版印刷版としての耐刷性に問題がある。

また、熱可塑性微粒子に代えて、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献8～13参照）。このような提案にかかる平版印刷版原版では、重合性化合物の反応により形成されるポリマー画像が微粒子の融着により形成される画像よりも強度に優れているという利点がある。

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

30

【0007】

しかしながら、上記特許文献7～13に記載の従来の平版印刷版原版では、レーザー露光により形成される画像の耐刷性が十分ではなく、更なる改良が求められている。即ち、これら簡易処理型の平版印刷版原版においては、親水性の高い表面を有する支持体を使用しており、その結果、印刷中の湿し水により画像部が支持体から剥離しやすく十分な耐刷性が得られなかった。逆に、支持体表面を疎水性にすると、印刷中に非画像部にもインキが付着するようになり、印刷汚れが発生してしまう。このように、耐刷性と耐汚れ性の両立は極めて難しく、耐汚れ性が良好であり、且つ十分な耐刷性を有する機上現像型の平版印刷版原版はこれまでに知られていない。

40

【0008】

これに対し、支持体表面との密着性を高めた親水性層を設け、耐刷性と耐汚れ性をともに改善しようとした平版印刷版原版が知られている。例えば、特許文献14には、支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有する平版印刷版用支持体が開示されている。特許文献15、16には、アルミニウム支持体またはシリケート処理されたアルミニウム支持体上に、当該支持体表面に直接若しくは架橋構造を有する構成成分を介して化学結合し得る反応性基を有する親水性ポリマーが化学結合してなる親水性表面を備える平版印刷版用支持体が開示されている。特許文献17には、支持体上に、重合開始剤、重合性化合物、および水またはアルカリ水

50

溶液に溶解あるいは膨潤するバインダーポリマーを含有する感光層を有し、感光層またはその他の層に、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する繰り返し単位と支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ有する繰り返し単位とを含む共重合体を含有する平版印刷版原版が開示されている。特許文献18には、支持体上に、該支持体表面と直接化学結合しうる反応性基、および、該支持体表面と架橋構造を介して化学結合しうる反応性基のうちの少なくとも1種の反応性基と、正電荷および負電荷を有する部分構造と、を有する親水性ポリマーが前記支持体表面に化学結合してなる親水性層と、画像形成層と、をこの順で有することを特徴とする平版印刷版原版が開示されている。

【0009】

また、近年では、印刷工程における耐薬品性、耐傷性、着肉性についても改善し、高いレベルでバランスをとることが求められてきている。これらは1浴処理、機上現像では現像後の版面保護工程が無いため非常に困難である。これらバランスをとるべく、画像部にポリビニルブチラール、アクリルバインダーを使用した平版印刷版が提案されている（例えば特許文献19）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許4708925号明細書

【特許文献2】特開平8-276558号公報

【特許文献3】米国特許2850445号明細書

【特許文献4】特公昭44-20189号公報

【特許文献7】日本国特許2938397号明細書

【特許文献8】特開2000-211262号公報

【特許文献9】特開2001-277740号公報

【特許文献10】特開2002-29162号公報

【特許文献11】特開2002-46361号公報

【特許文献12】特開2002-137562号公報

【特許文献13】特開2002-326470号公報

【特許文献14】特開2001-166491号公報

【特許文献15】特開2003-63166号公報

【特許文献16】特開2004-276603号公報

【特許文献17】特開2008-213177号公報

【特許文献18】特開2007-118579号公報

【特許文献19】特表2009-516222号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記とは別に印刷版原版に求められる性能として、現像工程では現像液（機上現像の場合は湿し水）の連続使用時の交換頻度（現像液のランニング性）、印刷工程では安定した画質が得られる印刷条件の幅広さが重要視される。このような状況のもと、本発明者らが、特許文献19に記載の平版印刷版原版を検討したところ、現像液のランニング性と印刷時の湿し水供給量の適性範囲（水幅）の広さが未だ不十分であることが判明した。現像工程においては、現像された非画像部残渣が現像液中に堆積し、現像液交換頻度が著しく短くなる問題が発生した。また、印刷工程において湿し水供給量のインキ着肉性に対する影響が大きいため、良好な画像を得るための供給量調整が極めて困難であった。

【0012】

上記課題が発生する原因として、ポリビニルブチラールとアクリルバインダーとの低相溶性が要因の一つであることが分かった。しかし、相溶性を改良するのみでは、十分な画像部強度が得られず、耐刷性が低下するという問題が発生していた。

【0013】

従って、本発明が解決しようとする課題は、現像液のランニング性に優れ、広い水幅を持ち、かつ耐刷性に優れた平版印刷版を提供できる平版印刷版原版、および平版印刷版の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を有するポリビニルアセタール樹脂に、アクリル樹脂を配合することにより、上記課題を解決できることを見出した。

かかる課題は、以下の知見に基づいて成し遂げられたものである。

バインダーとして、従来のポリビニルアセタール樹脂を用いると、樹脂中に存在する水酸基が凝集してしまい、水の浸透パスとなってしまうことが分かった。そのため、印刷時の水量が多い条件では画像部に含水することで着肉性が低下してしまっていた。また、ポリビニルアセタール樹脂に架橋性基を持たせても、水酸基部位は凝集してしまいうため、この問題を解決できなかった。一方、バインダーとして、アクリル樹脂のみを用いると、現像で生成するカスの凝集性が高く、現像機中にカスが堆積するため、現像液のランニング性が低下してしまっていた。そして、ポリビニルアセタール樹脂とアクリル樹脂とをブレンドしても、両者の相溶性が低いために感光層中でポリマー同士が分離してしまい、上記の問題が同時に発生するだけであることが分かった。

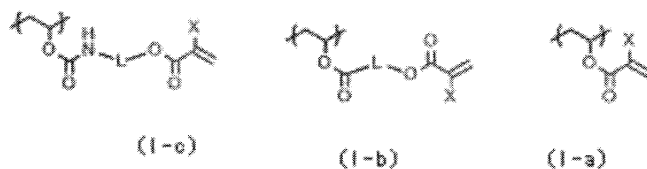
ここで、ポリビニルアセタール樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入すると、ポリビニルアセタール樹脂とアクリル樹脂との相溶性が改善され、かつ、ポリビニルアセタール樹脂とアクリル樹脂とが均一化されることが分かった。このとき、ポリビニルブチラール樹脂の水酸基はアクリル樹脂と相互作用し、凝集性が低下している。この状態で露光して架橋すると、画像部のポリビニルブチラール樹脂の水酸基がアクリル樹脂と共に画像部に固定化され、水量が多い条件で印刷しても画像部が含水せず良好な着肉性が得られる。一方、非画像部ではアクリル樹脂がポリビニルブチラール樹脂により分散されているため、カスが微細化され、現像液中に堆積しにくくなる。その結果、現像液のランニング性が向上することが分かった。

【0015】

具体的には、以下の手段により、本発明の課題は解決された。

< 1 > 支持体上に光重合性層を有し、該光重合性層が、(A) 重合性化合物、(B) 重合開始剤、(C) 一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニルアセタールバインダー、ならびに(D) アクリル樹脂を含むバインダーを含む平版印刷版原版。

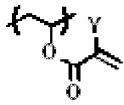
【化1】



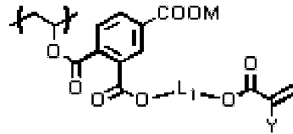
(上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Lは、それぞれ、2価の連結基を表す。)

< 2 > 前記(C)バインダーが、下記一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)および一般式(V)のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニルアセタールバインダーである、< 1 >に記載の平版印刷版原版。

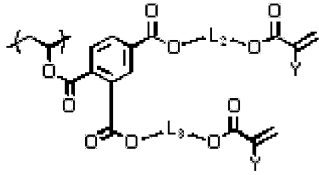
【化 2】



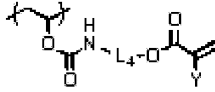
(II)



(III)



(IV)



(V)

(上記式中、Yは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を表し、L¹~L⁴は、それぞれ、置換基を有していても良いアルキル基、アルキレン基、または、アリール基を表す。)

< 3 > 前記 (A) 重合性化合物が、ウレタン結合を有する < 1 > または < 2 > に記載の平版印刷版原版。

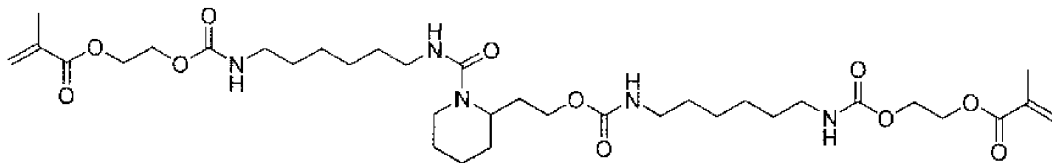
< 4 > 前記 (A) 重合性化合物が、さらにウレア結合を有する < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の平版印刷版原版。

< 5 > 前記 (A) 重合性化合物が、ウレタンを結合および/またはウレア結合を有する (メタ) アクリレートである、< 1 > または < 2 > に記載の平版印刷版原版。

< 6 > 前記 (A) 重合性化合物が、多官能化合物である、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の平版印刷版原版。

< 7 > 前記 (A) 重合性化合物の少なくとも 1 種が下記で表される化合物である、< 1 > または < 2 > に記載の平版印刷版原版。

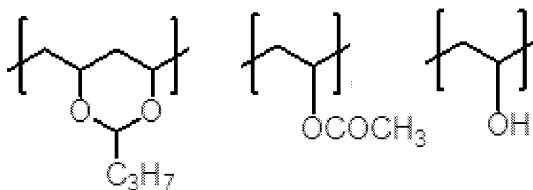
【化 3】



30

< 8 > 前記ポリビニルアセタールバインダーが、一般式 (I - c)、一般式 (I - b) および一般式 (I - a) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 種と、下記繰り返し単位 (1) ~ (3) と、酸基とを含むポリビニルアセタールバインダーである、< 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【化 4】



(1)

(2)

(3)

40

< 9 > < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、露光した前記平版印刷版原版を、pHが2~14の現像液の存在下で、非露光部の前記感光層を除去する工程を含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

< 10 > 前記露光工程で、露光後に前駆体を予備加熱装置内で80以上の温度で加熱す

50

ることを特徴とする、< 9 >に記載の平版印刷版の製造方法。

< 1 1 >前記現像工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む（但し、水洗工程を含まない）、ことを特徴とする< 9 >または< 1 0 >に記載の平版印刷版の製造方法。

< 1 2 >前記現像液のpHを、2.0～10.0に制御する工程を含むことを特徴とする、< 9 >～< 1 1 >のいずれかに記載の平版印刷版の製造方法。

< 1 3 >< 1 >～< 8 >のいずれかに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【発明の効果】

10

【0016】

本発明の構成によれば、現像液のランニング性に優れ、広い水幅を持ち、かつ耐刷性に優れた平版印刷版を提供できる平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【図2】自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

20

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書中、一般式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、当該基がさらに置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、一般式において、「Rはアルキル基、アリール基または複素環基を表す」との記載があれば、「Rは無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基または置換複素環基を表す」ことを意味する。また、本明細書中、(メタ)アクリルは、アクリルとメタクリルを共に含む概念を表す。

30

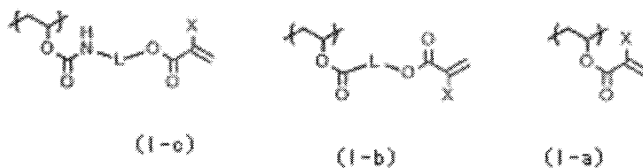
【0019】

[平版印刷版原版]

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版は、支持体上に光重合性層を有し、該光重合性層が、(A)重合性化合物、(B)重合開始剤、(C)一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニルアセタールバインダー（以下、「特定ポリビニルアセタールバインダー」ということがある）、ならびに(D)アクリル樹脂を含むバインダーを含むことを特徴とする。

【化5】

40



(上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Lは、それぞれ、2価の連結基を表す。)

【0020】

本発明の平版印刷版原版は、コンピューター等のデジタル信号から各種レーザーを用い

50

て直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能であることが好ましい。また、特に、pH 2.0 ~ 10.0 以下の水溶液や印刷機上においても現像可能であることが好ましい。

【0021】

以下、本発明の平版印刷版原版の好ましい態様について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体と、該支持体上に設けられた感光層を含む。さらに、本発明の平版印刷版原版は、前記支持体と前記感光層との間に、中間層としての下塗り層が設けられていても良い。さらに、本発明の平版印刷版原版は、他の構成層を有していてもよい。本発明では、支持体と中間層が互いに接していることが好ましく、支持体と、中間層と、感光層が該順に互いに接していることがより好ましい。しかしながら、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、支持体と中間層の間、中間層と感光層の間に、さらに中間層（下塗り層）が設けられていてもよい。本発明の平版印刷版原版は、前記感光層の前記支持体とは反対側の表面上に、保護層を含むことが好ましい。また、本発明の平版印刷版原版は、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。

10

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する支持体、中間層、感光層、その他の層、保護層、バックコート層について順に説明し、本発明の平版印刷版原版を形成する方法を説明する。

【0022】

〔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な親水性支持体であればよい。特に、アルミニウム支持体が好ましい。

20

アルミニウム支持体の中でも、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施されたアルミニウム支持体が好ましい。この粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施されたアルミニウム支持体の詳細は特表2009-516222号公報、および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載されており、参照することができる。

アルミニウム支持体の粗面化处理には酸が使用される。粗面化处理に使用する酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩化水素を含んでなる酸などが挙げられ、好ましくは塩化水素を含んでなる酸である。また、例えば、塩化水素および酢酸の混合物も使用できる。

一方、電気化学的な粗面化处理、および電極電圧のような陽極酸化のパラメータの関係は、酸電解質の性質と濃度、または消費電力、一方でRaおよび陽極の重量（アルミニウム表面上で生成する Al_2O_3 の g/m^2 ）から平版の性質を得ることはすでに知られており、より詳細は、例えばATB Metallurgie Journal, volume 42 nr. 1-2 (2002) pag. 69に発表されたF. R. Mayersによる論文“Management of Change in the Aluminium Printing Industry”に見ることができる。

30

【0023】

陽極酸化処理が施されたアルミニウム支持体は、いわゆる後陽極酸化処理（post-anodic treatment）にかけ、その表面の親水性の性質を改良してもよい。例えば、アルミニウム支持体の表面を例えば95℃に上昇させた珪酸ナトリウム溶液で処理することにより珪酸で被覆処理するようにしてもよい。或いは、無機弗化物をさらに含有するリン酸塩溶液と共に酸化アルミニウム表面を処理するリン酸塩処理を行ってもよい。さらに、酸化アルミニウム表面をクエン酸またはクエン酸塩溶液に浸漬させてもよい。この処理は室温において行ってもよく、約30~50℃のわずかに高められた温度条件下において行うこともできる。さらに、重炭酸塩溶液とともに酸化アルミニウム表面を浸漬させてもよい。また、酸化アルミニウム表面は、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル類、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル類、およびスルホン化された脂肪族アルデヒドとの反応により生成するポリビニルアルコール類のアセタール類によっても処理できる。

40

【0024】

後陽極酸化処理は、ポリアクリル酸または少なくとも30mol%のアクリル酸単量体

50

単位を含んでなる重合体、例えばアライド・コロイズ (ALLIED COLLOIDS) から市販されているポリアクリル酸である GLASCOL E 15 の溶液を用いても行うことができる。

【0025】

粗面化処理されて陽極酸化されたアルミニウム支持体は、板のようなシート状材料であってもよく、例えば印刷機の印刷シリンダーの周りを動くスリーブのような円筒状部品であってもよい。

【0026】

粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理以外に、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) を施してもよい。これらの処理については、特開 2007-206217 号公報の段落番号 [0241] ~ [0245] に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0027】

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

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

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

【0028】

支持体は、親水性層 (以下、ベース層ともいう) を有する柔軟性支持体であってもよい。柔軟性支持体は、例えば、紙、プラスチックフィルムまたはアルミニウムなどが挙げられる。プラスチックフィルムの好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられ、プラスチックフィルム支持体は不透明であってもよく、透明であってもよい。

【0029】

ベース層は、好ましくは硬化剤、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアネートまたは加水分解されたテトラ - アルキルオルト珪酸エステルで架橋結合された親水性結合剤から得られる架橋結合された親水性層である。後者が特に好ましい。親水性ベース層の厚さは $0.2 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内で変動することができ、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。ベース層の好ましい態様のさらなる詳細は例えば欧州特許出願公開第 1025992 号明細書に見ることができる。

【0030】

〔支持体親水化処理、下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版においては、非画像部領域の親水性を向上させ印刷汚れを防止するために、支持体表面の親水化処理を行ったり、支持体と感光層との間に下塗り層を設けたりすることも好適である。

【0031】

支持体表面の親水化処理としては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液に浸漬処理または電解処理するアルカリ金属シリケート処理、フッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、リン酸基を含んだポリマー、ポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられるが、ポリビニルホスホン酸水溶液に浸漬処理する方法が好ましく用いられる。

【0032】

下塗り層としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。これらの化合物は、感光層との密着性を向上させる為に、さらに重合性基を含有することが好ましい。さらに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。

これらの化合物は低分子でも高分子ポリマーであってもよい。特開平10-282679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2-304441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。

最も好ましい下塗り層としては、特開2005-238816、特開2005-125749、特開2006-239867、特開2006-215263公報記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面に相互作用する官能基および親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものが挙げられる。

【0033】

下塗り層の塗布量は、 $0.001 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.003 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.005 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0034】

<中間層の形成方法>

中間層は、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥する方法、又は、水、あるいは、メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物の濃度 $0.005 \sim 10$ 質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は $0.01 \sim 20$ 質量%、好ましくは $0.05 \sim 5$ 質量%であり、浸漬温度は $20 \sim 90$ 、好ましくは $25 \sim 50$ であり、浸漬時間は 0.1 秒 ~ 20 分、好ましくは 2 秒 ~ 1 分である。

【0035】

[バックコート層]

支持体に表面処理を施した後また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5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0036】

<感光層>

本発明における感光層は、(A)重合性化合物、(B)重合開始剤、(C)特定ポリビニルアセタールバインダー、(D)アクリル樹脂バインダーを有する。また(E)増感剤、(F)着色剤を有していても良い。またこれら以外のその他感光層成分を有していても良い。

【0037】

<(A)重合性化合物>

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と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、ヒドロキシル

10

20

30

40

50

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或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

【0038】

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、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、トリメチロールプロパンリアクリレート、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テトラアクリレート、ソルビトールリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性リアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。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、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、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。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。

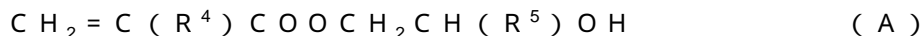
20

【0039】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのようなウレタン構造を有する化合物の具体例としては、例えば、特公昭48-41708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、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

30

【0040】



(ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0041】

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

40

【0042】

また、特表2007-506125に記載の光-酸化可能な重合性化合物も好適であり、少なくとも1個のウレア基および/または第三級アミノ基を含有する重合可能な化合物が特に好ましい。

本発明では特に、ウレタン結合および/またはウレア結合を有する化合物が好ましく、ウレタン結合および/またはウレア結合を有する(メタ)アクリレートがより好ましい。本発明では、また、多官能の重合性化合物が好ましく、2または3官能の重合性化合物が

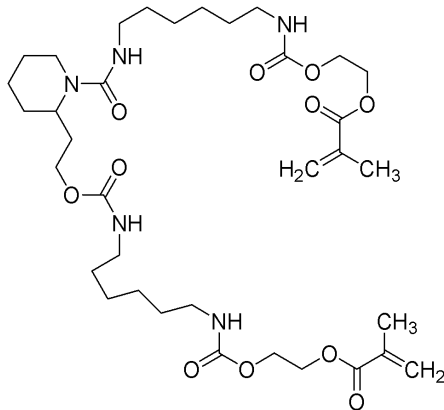
50

より好ましい。このような化合物を採用することにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

具体的には、下記の化合物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

【化 6】



10

【 0 0 4 4 】

これらの重合性化合物の構造、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稿の性能設計にあわせて任意に設定できるが、1つの態様として、ウレタン結合を有する化合物と、ウレア結合を有する化合物の併用が例示される。上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、好ましくは5～75重量%、より好ましくは25～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%の範囲で使用される。

20

【 0 0 4 5 】

< (B) 重合開始剤 >

本発明の感光層は重合開始剤（以下、開始剤化合物とも称する）を含有することが好ましい。本発明においては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

【 0 0 4 6 】

本発明における開始剤化合物としては、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、ヘキサアリアルピ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。なかでも、ヘキサアリアルピ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およびメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリアルピイミダゾール系化合物が好ましい。上記の重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

30

【 0 0 4 7 】

ヘキサアリアルピ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、欧州特許24629号、欧州特許107792号、米国特許4、410、621号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο-プロモフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο, p-ジクロロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2-ビス(ο, ο'-ジクロロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο-ニトロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο-メチルフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(ο-トリフルオロフェニル)-4,4-, 5,5-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

40

ヘキサアリアルピイミダゾール系化合物は、300～450nmに極大吸収を有する増

50

感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

【0048】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750～1400 nm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。

【0049】

前記オニウム塩として、特開2012-031400号公報の段落番号0049の記載を参酌できる。

より好ましいものとして、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

【0050】

前記ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基またはアルコキシ基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、さらに好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - メトキシフェニル - 4 - (2 - メチルプロピル)フェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - (2 - メチルプロピル)フェニル - p - トリルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - ヘキシルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - ヘキシルオキシフェニル - 2, 4 - ジエトキシフェニルヨードニウム = テトラフルオロボラート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = 1 - ベルフルオロブタンスルホナート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム = テトラフェニルボラートが挙げられる。

【0051】

前記スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマー、ビス(4 - クロロフェニル)フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマー、ビス(4 - クロロフェニル) - 4 - メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラート、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = 3, 5 - ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

【0052】

前記アジニウム塩の例としては、1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - クロロ - 1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - シアノピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、3, 4 - ジクロロ - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ)ピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - ベンジルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - フェネチルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = p - トルエンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ベルフルオロブタンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = プロミド、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = テトラフルオロボラートが挙げられる。

これらオニウム塩は、750～1400 nmの波長域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。

【0053】

10

20

30

40

50

その他の重合開始剤としては、特開2007-206217号公報段落番号0071~0129に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0054】

本発明における重合開始剤は単独もしくは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重量に対し、好ましくは0.01~20重量%、より好ましくは0.1~15重量%である。さらに好ましくは1.0重量%~10重量%である。

【0055】

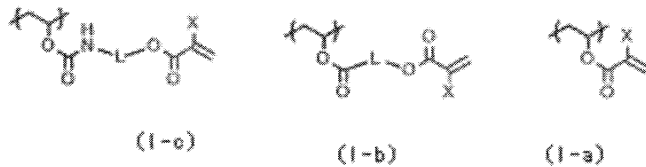
<(C)一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有するポリビニルアセタールを含むバインダー>

本発明における特定ポリビニルアセタールバインダーは、少なくとも、ビニルアセタールの繰り返し単位と、一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有することを特徴とする。本発明で用いるポリビニルアセタールはポリビニルブチラールであることが好ましい。

このような特定ポリビニルアセタールバインダーは、例えば、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを醗化して得られるポリビニルアルコールとアルデヒドを酸性条件下で反応(アセタール化反応)させて合成されたポリビニルアセタールを変性させることで一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を導入したポリマーである。アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、ブチルアルデヒドが最も好ましい。

【0056】

【化7】



(上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Lは、それぞれ、2価の連結基を表す。)

一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位は、一般式(I-b)または(I-c)で表される繰り返し単位が好ましく、一般式(I-c)で表される繰り返し単位がさらに好ましい。

一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位は、下記一般式(II)~(V)のいずれかで表されることが好ましく、一般式(III)~(V)のいずれかで表されることがより好ましく、一般式(III)~(V)のいずれかで表されることがさらに好ましい。

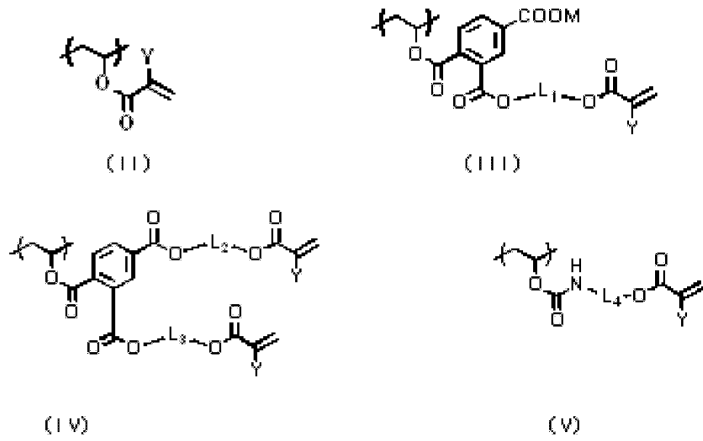
【0057】

10

20

30

【化 8】



10

(上記式中、Yは、それぞれ、水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を表し、L¹~L⁴は、それぞれ、置換基を有していても良いアルキル基、アルキレン基、または、アリール基を表す。)

Yは水素原子が好ましい。

L¹~L⁴は、それぞれ、アルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、炭素数1~4のアルキル基がさらに好ましく、炭素数2のアルキル基が特に好ましい。L¹~L⁴が有していてもよい置換基としては、水酸基が挙げられる。

20

本発明における一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位の好適な一例としては、以下の特定単位を有する共重合体が挙げられる。しかしながら、本発明は、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

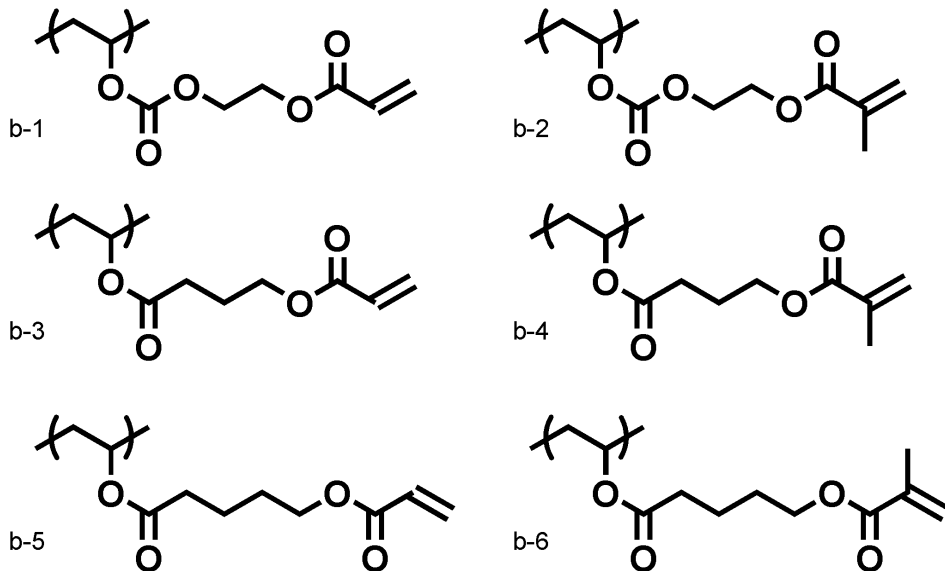
【0058】

【化 9】



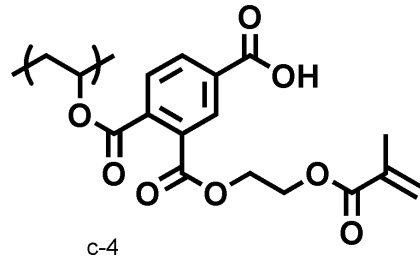
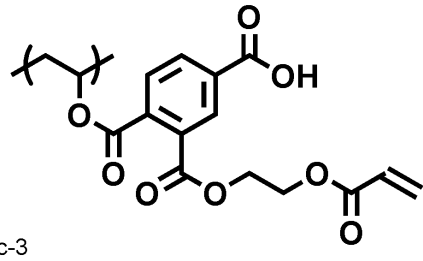
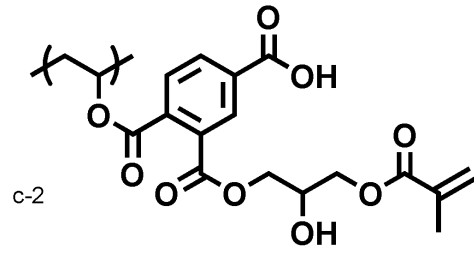
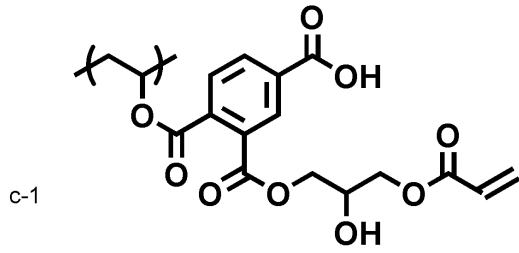
30

【化 10】

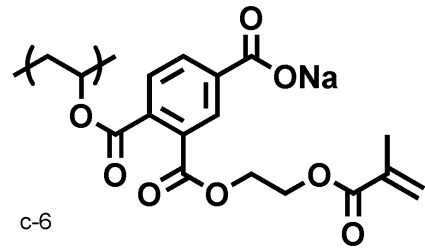
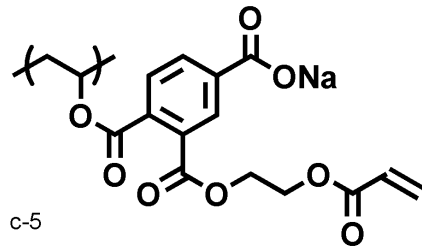


40

【化 1 1】

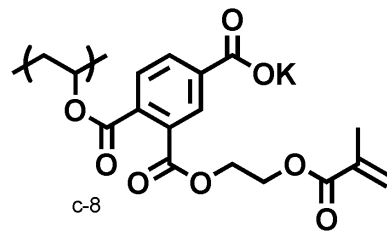
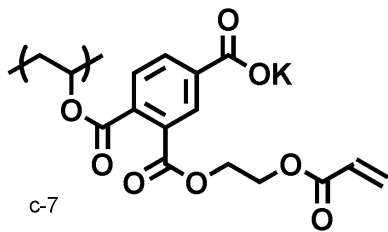


10

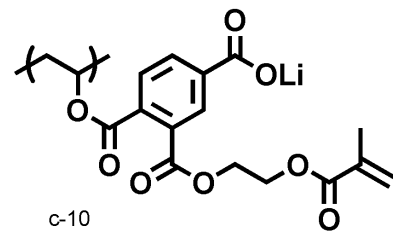
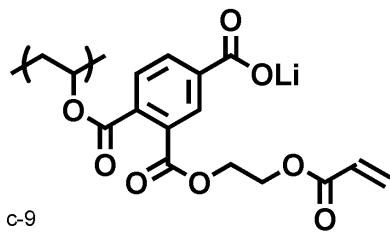


20

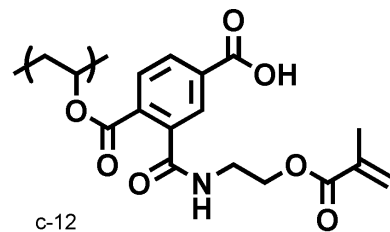
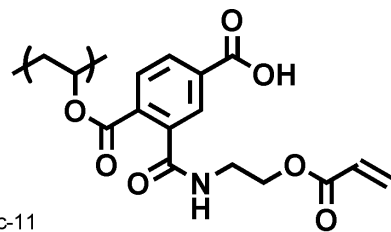
【化 1 2】



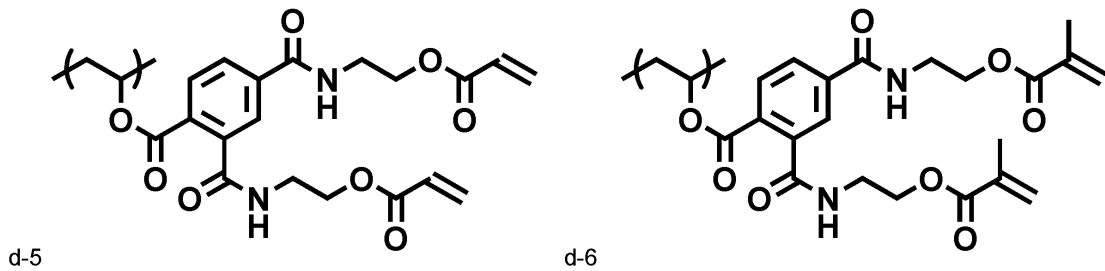
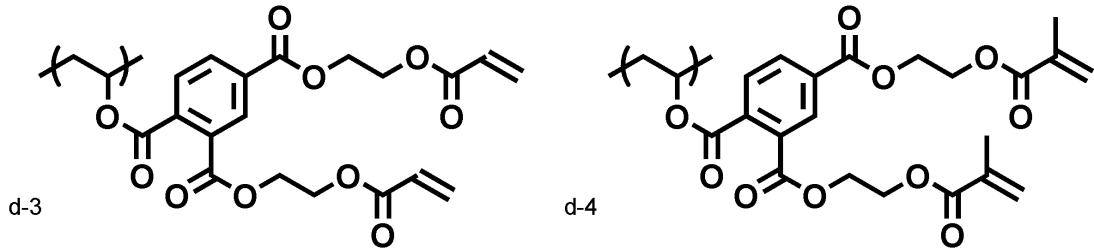
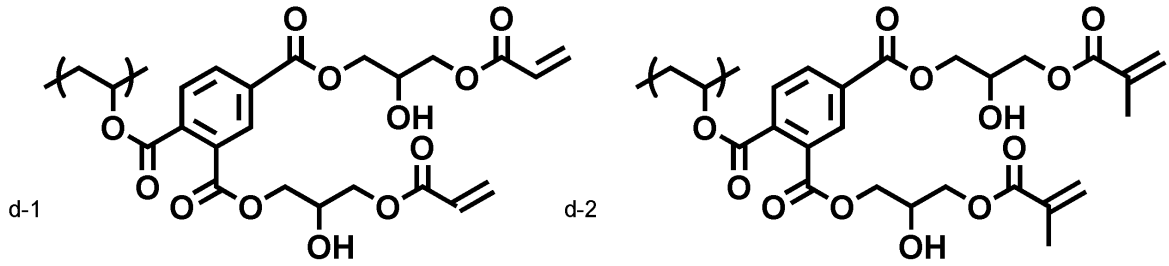
30



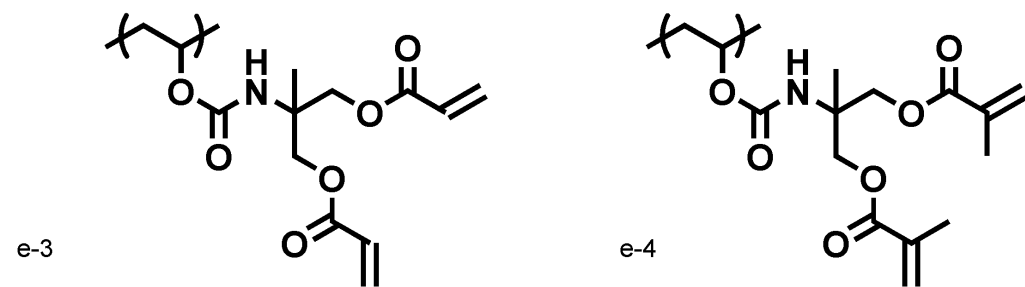
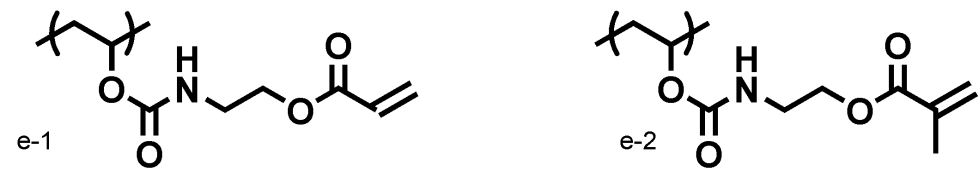
40



【化 1 3】



【化 1 4】



【0059】

このうち、特定単位としては、a - 1、a - 2、c - 1、c - 2、d - 1、d - 2、e - 1 ~ e 4 が好ましく、c - 1、c - 2、d - 1、d - 2、e - 1 ~ 4 がより好ましく、e - 1 ~ 4 が特に好ましく用いられる。

【0060】

本発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーは、一般式 (I - c)、一般式 (I - b) および一般式 (I - a) で表される繰り返し単位を合計で、5 ~ 35 mol % の割合で含まれることが好ましく、10 ~ 25 mol % の割合で含まれることがより好ましい。

本発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーは、上記 (1) を、40 ~ 90 m

10

20

30

40

50

0.1%の割合で含まれることが好ましく、55～85mol%の割合で含まれることがより好ましい。

本発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーは、上記(2)を0～25mol%の割合で含まれることが好ましく、0～10mol%の割合で含まれることがより好ましい。

本発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーは、上記(3)を1～40mol%の割合で含まれることが好ましく、1～35mol%の割合で含まれることがより好ましい。

発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーは、酸基を、0～35mol%の割合で含まれることが好ましく、0～25mol%の割合で含まれることがより好ましい。

10

【0061】

さらに、本発明の特定ポリビニルアセタールバインダーは、一般式(I-c)、一般式(I-b)および一般式(I-a)で表される繰り返し単位、上記(1)～(3)および酸基以外の繰り返し単位の割合が、20mol%以下であることが好ましく、10mol%以下であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

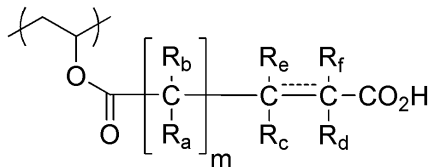
【0062】

本発明で用いる特定ポリビニルアセタールバインダーが有する酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましく、(メタ)アクリル酸由来の繰り返し単位や、下記一般式(II)で表される繰り返し単位、式(4)で表される繰り返し単位が好ましい。

20

【0063】

【化15】



(II)

(一般式(II)において、Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rfは、それぞれ、単結合、水素原子、または、置換基を有してもよい一価の置換基であり、mは0または1である。)

30

Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rfの好ましい置換基としては、置換基を有してもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリーール基が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基などの直鎖アルキル基、カルボン酸が置換したアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、カルボン酸が置換したフェニル基が挙げられる。

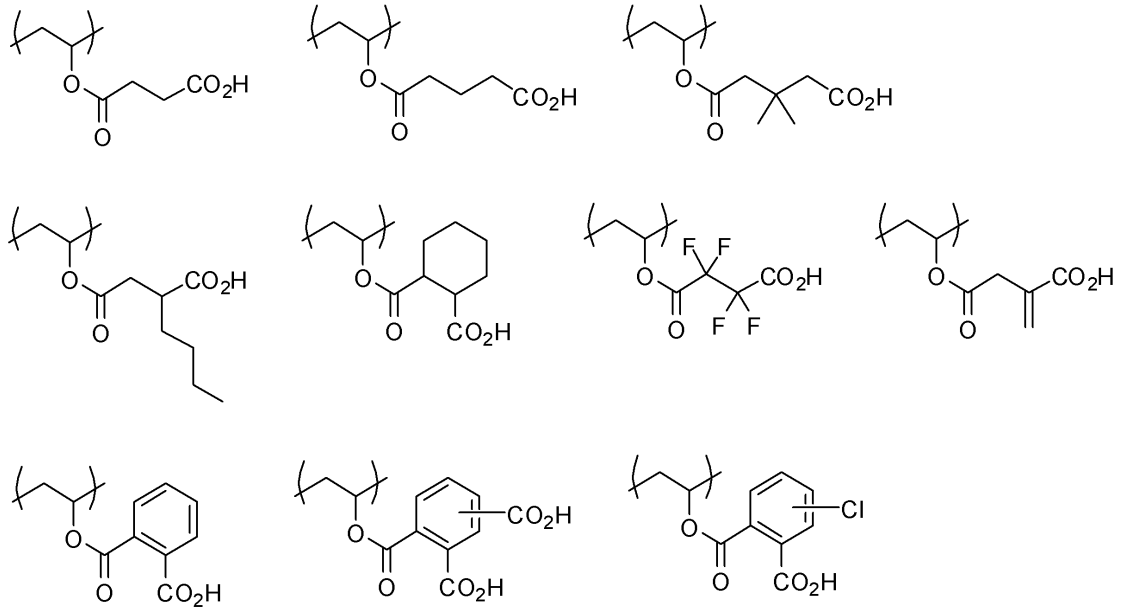
RcおよびRd、ReおよびRfは、それぞれ、を形成することができる。RcとReの結合する炭素原子およびRdとRfの結合する炭素原子間の結合は、単結合または二重結合または芳香族性二重結合であり、二重結合または芳香族性二重結合の場合、Rc-RdまたはRe-RfまたはRc-RfまたはRe-Rdはそれぞれ結合して単結合を形成する。

40

上記カルボン酸基含有単位の好ましい具体例としては、下記の例が挙げられる。

【0064】

【化16】



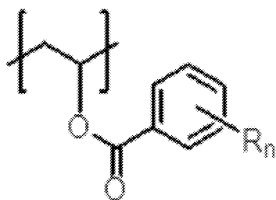
10

【0065】

次に、式(4)で表される繰り返し単位について説明する。

20

【化17】



(4)

上記式において、Rは、 COOR^1 を表し、 R^1 は、Li、NaまたはKを表す。nは、1～5の整数であり、2が好ましい。

30

R^1 は、NaまたはKが好ましく、Naがさらに好ましい。

【0066】

さらに、特定ポリビニルアセタールバインダーの好適な一例である、酸基を含有するポリマーの酸基は、塩基性化合物で中和されていても良く、特に、アミノ基、アミジン基、グアニジン基等の塩基性窒素を含有する化合物で中和されていることが好ましい。さらに、塩基性窒素を含有する化合物がエチレン性不飽和基を有することも好ましい。具体的な化合物としては、WO2007/057442公報記載の化合物が挙げられる。

【0067】

特定ポリビニルアセタールバインダーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、1万～10万であるのがさらに好ましい。また、本発明におけるバインダーポリマーは、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0であるのが好ましい。

40

【0068】

特定ポリビニルアセタールバインダーは、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。特定ポリビニルアセタールバインダーの含有量は、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、5～80重量%が好ましく、10～75重量%がより好ましく、10～65重量%であるのが更に好ましい。

【0069】

50

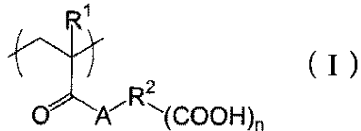
< (D) アクリル樹脂 >

本発明における感光層は、特定ポリビニルアセタールバインダーに加え、(D)アクリル樹脂バインダーを含む。現像性の観点から、アクリル樹脂バインダーとしては酸基を有するものが好ましい。

【0070】

本発明におけるアクリル樹脂の酸基の好適な一例としては酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましく、(メタ)アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式(I)で表されるものが好ましく用いられる。

【化18】



【0071】

(一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は単結合又はn+1価の連結基を表す。Aは酸素原子又は-NR³-を表し、R³は水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基を表す。nは1~5の整数を表す。)

【0072】

一般式(I)におけるR²で表される連結基は、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、その原子数は好ましくは1~80である。具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。R²としては、単結合、アルキレン、置換アルキレンであることが好ましく、単結合、炭素数1~5のアルキレン、炭素数1~5の置換アルキレンであることが特に好ましく、単結合、炭素数1~3のアルキレン、炭素数1~3の置換アルキレンであることが最も好ましい。

置換基としては、水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0073】

R³は水素原子又は炭素数1~5の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1~3の炭化水素基が特に好ましく、水素原子又はメチル基が最も好ましい。nは1~3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。

【0074】

アクリル樹脂における、全繰り返し単位のうち、カルボン酸基を有する共重合成分の割合(モル%)は、現像性の観点から、1~70%が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1~50%がより好ましく、1~30%が特に好ましい。

【0075】

本発明に用いられるアクリル樹脂はさらに架橋性基を有していても良い。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基が好ましい。

10

20

30

40

50

【0076】

アクリル樹脂は、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、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。

【0077】

アクリル樹脂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1g当たり、好ましくは0.01~10.0mmol、より好ましくは0.05~5.0mmol、最も好ましくは0.1~2.0mmolである。

10

【0078】

本発明に用いられるアクリル樹脂は、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、（メタ）アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルの重合単位を有していてもよい。（メタ）アクリル酸アルキ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。

【0079】

アクリル樹脂は、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1~10であるのが好ましい。

20

アクリル樹脂は単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、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、5~75質量%が好ましく、10~70質量%がより好ましく、10~60質量%であるのが更に好ましい。

【0080】

また、特定ポリアセタールバインダーとアクリル樹脂の重量比は、1:1~6:1であることが好ましく、2:1~4:1であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

30

【0081】

また、本発明におけるバインダー全成分と重合性化合物の合計含有量は、感光層の全固形分に対して、80質量%以下であることが好ましい。80質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35~75質量%である。

【0082】

本発明においては、平版印刷版原版の感光層中の重合性化合物と全バインダーポリマー（例えば、特定ポリアセタールバインダーとアクリル樹脂の合計）の割合を調節することにより、現像液の感光層への浸透性がより向上し、現像性が更に向上する。即ち、感光層中のラジカル重合性化合物/バインダーポリマーの質量比は、1.2以上が好ましく、より好ましくは1.25~4.5、最も好ましくは、2~4である。

40

【0083】

<増感色素>

本発明における感光層は、増感色素を含有することが好ましい。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300~450nm又は750~1400nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0084】

350~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素

50

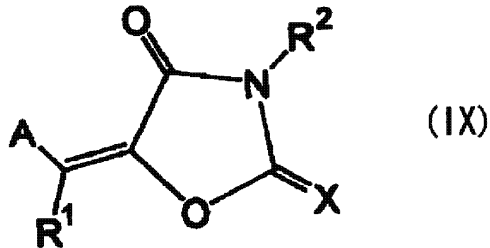
類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類等を挙げることができる。

【0085】

360nmから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色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0086】

【化19】



10

【0087】

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

20

【0088】

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

【0089】

次に、一般式(IX)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(IX)中のR¹、R²およびR³で記載したものと同様のものが挙げられる。

30

【0090】

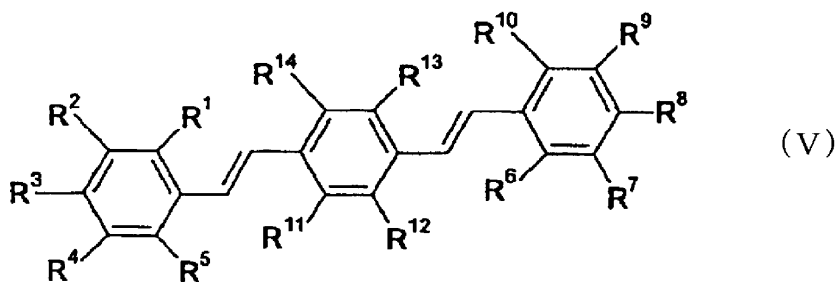
このような増感色素の具体例としては特開2007-58170号公報〔0047〕～〔0053〕に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0091】

さらに、下記一般式(V)～(VI)で示される増感色素も用いることができる。

【0092】

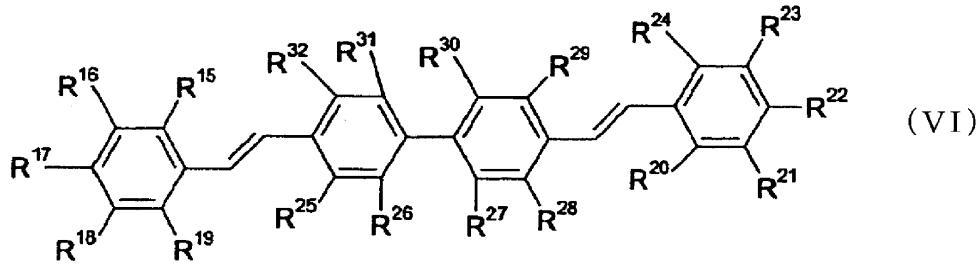
【化20】



40

【0093】

【化21】



【0094】

式(V)中、 $R^1 \sim R^{14}$ は各々独立に、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。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ 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(VI)中、 $R^{15} \sim R^{32}$ は各々独立に、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。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$ 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。

【0095】

このような増感色素の具体例としては、欧州特許出願公開第1349006号やWO2005/029187に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0096】

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2007-225702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。

【0097】

続いて、本発明にて好適に用いられる750~1400nmに極大吸収を有する増感色素(以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある)について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【0098】

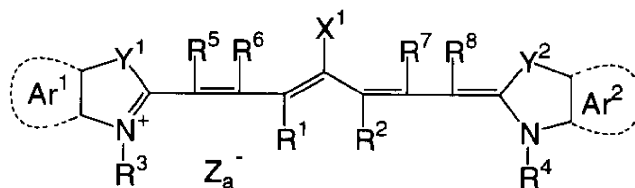
染料としては、市販の染料および例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

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

【0099】

【化22】

一般式(a)



【0100】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素

10

20

30

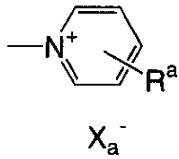
40

50

原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子 (N、S、O、ハロゲン原子、Se) を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。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、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 0 2 】

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

【 0 1 0 3 】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には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、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。尚、対イオンとして、ハロゲンイオンを含有してないものが特に好ましい。

20

30

【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

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

40

【 0 1 0 6 】

顔料としては、市販の顔料およ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。

【 0 1 0 7 】

これら増感色素の好ましい添加量は、感光層の全固形分 100 重量部に対し、好ましくは 0.05 ~ 30 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 20 重量部、最も好ましくは 0.2 ~ 10 重量部の範囲である。

50

【0108】

<着色剤>

本発明における感光層は、着色剤も含有していてもよい。着色剤は、染料または顔料であってもよい。着色剤については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載の着色剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0109】

着色剤として使用する顔料としては、例えば有機顔料、無機顔料、カーボングラック、金属粉末顔料、蛍光顔料などが挙げられ、有機顔料が好ましい。

【0110】

有機顔料の具体例は、キナクリドン顔料、キナクリドンキノ顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンタンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリーレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノ顔料、チオインジゴ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチン顔料、およびアゾ顔料などが挙げられる。

【0111】

着色剤として使用可能な顔料の具体例は、特表2009-516222号公報や特開2010-139551号公報に記載されたものが例示される。

【0112】

本発明においては、シアン顔料を包含する青色着色された顔料を使用することが好ましい。

【0113】

顔料は、顔料粒子の表面処理を行ってもよい。表面処理方法は、顔料の表面に樹脂をコーティングする方法、界面活性剤を塗布する方法、および反応性物質（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など）を結合させる方法などが挙げられる。表面処理をした顔料の具体例としては、国際公開第02/04210号パンフレットに記載された改質顔料であり、具体的には国際公開第02/04210号パンフレットに記載された青色着色された改質顔料を使用することが好ましい。

【0114】

顔料の粒径は、好ましくは10 μ mより小さく、より好ましくは5 μ mより小さく、特に好ましくは3 μ mより小さい。顔料の分散方法はインキまたはトナーなどの製造に用いられる公知の分散方法を用いることができる。分散方法に使用する分散機械は、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、羽根車、分散器、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、スリー-ロールミルおよび加圧混練器などが挙げられる。詳細は“Latest Pigment Applied Technology” (CMC Publications, published in 1986)に記載されている。

【0115】

顔料としては、いわゆる自己分散性顔料を使用してもよく、自己分散性顔料の作製において、分散剤は必要に応じて用いなくてもよい。自己分散性顔料の具体例は、顔料表面を分散液と相溶可能とする方法で表面処理を行った顔料などが挙げられる。水性媒体中の自己分散性顔料としては、例えば、粒子表面に結合されたイオン性もしくはイオン化可能な基またはポリエチレンオキシド連鎖を有する顔料などが挙げられる。イオン性もしくはイオン化可能な基の具体例としては、酸基またはそれらの塩類、例えばカルボン酸基、スルホン酸、リン酸またはホスホン酸およびこれらの酸類のアルカリ金属塩類などが挙げられる。自己分散性顔料の具体例は、国際公開第02/04210号パンフレットに記載されており、国際公開第02/04210号パンフレット中の青色着色された自己-分散性顔料を使用することが好ましい。

【0116】

顔料の使用量は、0.005g/m²~2g/m²であることが好ましく、0.007g

10

20

30

40

50

$/m^2 \sim 0.5 g/m^2$ であることがより好ましく、 $0.01 g/m^2 \sim 0.2 g/m^2$ であることがさらに好ましく、 $0.01 g/m^2 \sim 0.1 g/m^2$ であることが特に好ましい。

【0117】

着色剤は染料であってもよい。染料としては、既知の染料、例えば市販の染料または“Dye Handbook” (edited by the Organic Synthetic Chemistry Association, published in 1970)に記載された染料が挙げられる。染料の具体例は、例えば、アゾ染料、金属錯体塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルピオニウム染料、キノイミン染料、メチン染料などを包含する。フタロシアニン染料が挙げられる。これら染料は、有機染料を形成する塩であり、油溶性染料および塩基性染料であってもよい。

10

【0118】

染料の具体例としては、特表2009-516602号公報、英国特許第219279号公報に記載のものが挙げられる。

【0119】

染料の使用量は、 $0.005 g/m^2 \sim 2 g/m^2$ が好ましく、 $0.007 g/m^2 \sim 0.5 g/m^2$ がより好ましく、 $0.01 g/m^2 \sim 0.2 g/m^2$ がさらに好ましく、 $0.01 g/m^2 \sim 0.1 g/m^2$ が特に好ましい。

【0120】

<焼出し剤>

本発明では、感光層に焼出し剤を含有させてもよい。焼出し剤は欧州特許出願公開第1491356号明細書19および20頁[0116]~[0119]、米国特許第2005/8971号明細書17頁[0168]~[0172]、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載されているような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましい焼出し剤としては、2005年7月1日に出願された公開されていないPCT出願であるPCT/欧州特許第2005/053141号明細書9頁1行~20頁27行に記載されている化合物である。2005年6月21日に出願された公開されていない欧州特許第05105440.1号明細書5頁32行~32頁9行に記載されているようなIR-染料がより好ましい。

20

【0121】

<コントラスト>

画像のコントラストは、露光部と非露光部との間の光学濃度の差によって定義され、コントラストはより高い方が好ましい。

30

【0122】

コントラストは、露光部の光学濃度の増加、および/または非露光部の光学濃度の減少によって増加する。露光部の光学濃度は、露光部で残存する着色剤の減衰係数の量、および焼出し剤によって形成された色の強度により増加する。非露光部では、着色剤の量は可能な限り少ないことが好ましく、焼出し剤の量も可能な限り少ないことが好ましい。光学濃度は、何種類かのフィルター(例えば、シアン、マゼンタ、イエロー)を有する光学濃度計により反射率で測定できる。露光部および非露光部における光学濃度における差は、好ましくは少なくとも0.3、より好ましくは少なくとも0.4、最も好ましくは少なくとも0.5である。コントラスト値に関する具体的な上限はないが、一般的に、コントラストは3.0未満であり、2.0未満である。良好なコントラストを得るためには、着色剤の色の選択が重要であり、好ましい色はシアンまたは青色である。

40

コントラストについての詳細は、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載されており、参照することができる。

【0123】

<界面活性剤>

本発明では、現像性の促進および塗布面状を向上させるため、界面活性剤を含有させてもよい。前記界面活性剤としては、重合体状および小分子状の両方の界面活性剤を使用

50

き、非イオン系界面活性剤が好ましい。非イオン系界面活性剤は、1つもしくはそれ以上のポリエーテル（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにエチレングリコールおよびプロピレングリコールの共重合体）セグメントを含有する重合体およびオリゴマー類；プロピレングリコールおよびエチレングリコールのブロック共重合体（プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのブロック共重合体とも称する）；エトキシ化されたまたはプロポキシ化されたアクリレートオリゴマー類；並びにポリエトキシ化されたアルキルフェノール類およびポリエトキシ化された脂肪アルコール類などが挙げられる。

また、界面活性剤については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載の界面活性剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

10

非イオン系界面活性剤の前記感光層中の含有量は、好ましくは0.1～30重量%であり、より好ましくは0.5～20%であり、さらに好ましくは1～15%である。

界面活性剤については、後述の現像液に添加してもよい界面活性剤を使用することもできる。

【0124】

<低分子親水性化合物>

前記感光層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。

前記低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等のポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類等が挙げられる。

20

30

【0125】

本発明においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、ペタイン類から選ばれる少なくとも一つを含有させることが好ましい。

これらの具体例としては、特開2012-031400号公報の段落番号0137～0139の記載を参酌できる。

【0126】

前記低分子親水性化合物の、前記感光層中の含有量は、前記感光層全固形分に対して0.5～20重量%が好ましく、1～15重量%がより好ましく、2～10重量%がさらに好ましい。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。低分子親水性化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0127】

<感脂化剤>

前記感光層には、着肉性を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を含有させることができる。特に、保護層が無機質の層状化合物を含有する場合、感脂化剤は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

【0128】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、

50

テトラフェニルホスホニウムブロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン = ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン = スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン = ナフタレン - 2,7-ジスルホナートなどが挙げられる。

【0129】

前記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第4級アンモニウム塩類が挙げられる。またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。なかでも、第4級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報の段落番号〔0021〕～〔0037〕、特開2009-90645号公報の段落番号〔0030〕～〔0057〕に記載の化合物などが挙げられる。

10

【0130】

前記アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレートを共重合成分として5～80mol%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落番号〔0089〕～〔0105〕に記載のポリマーが挙げられる。

20

【0131】

前記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度(単位: ml/g)の値が、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量に換算すると、10000～150000が好ましく、17000～140000がより好ましく、20000～130000が特に好ましい。

【0132】

<<還元比粘度の測定方法>>

30%ポリマー溶液3.33g(固形分として1g)を、20mlのメスフラスコに秤量し、N-メチルピロリドンでメスアップする。この溶液を30の恒温槽で30分間静置し、ウベローデ還元粘度管(粘度計定数=0.010cSt/s)に入れて30にて流れ落ちる時間を測定する。なお測定は同一サンプルで2回測定し、その平均値を算出する。同様にブランク(N-メチルピロリドンのみ)の場合も測定し、下記式から還元比粘度(ml/g)を算出する。

30

【0133】

【数1】

$$\text{還元比粘度 (ml/g)} = \frac{\text{サンプル溶液の流出時間 (秒)} - \text{ブランクの流出時間 (秒)}}{\text{ブランクの流出時間 (秒)}} \times \frac{30}{100} \times \frac{3.33 \text{ (g)}}{20 \text{ (ml)}}$$

40

【0134】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例としては、特開2011-251431号公報の段落番号0177に記載のものを採用できる。

【0135】

前記感脂化剤の含有量は、感光層の全固形分に対して0.01～30.0重量%が好ま

50

しく、0.1～15.0重量%がより好ましく、1～5重量%がさらに好ましい。

【0136】

<疎水化前駆体>

前記感光層には、機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を含有させることができる。疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに前記感光層を疎水性に変換できる微粒子を意味する。微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、重合性基を有するポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル及びミクログル(架橋ポリマー微粒子)から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びミクログルが好ましい。

【0137】

前記疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure、No.333003、特開平9-123387号公報、特開平9-131850号公報、特開平9-171249号公報、特開平9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレートまたはメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマーまたはそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレンおよびアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。

【0138】

本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01～2.0μmが好ましい。

【0139】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など)、カチオン重合性基(例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など)、付加反応を行うイソシアナト基またはそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など)、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基またはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基またはヒドロキシ基などを好適なものとして挙げるができる。

【0140】

本発明に用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、感光層の構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、感光層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。さらに、マイクロカプセルを含有する感光層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

【0141】

本発明に用いられるミクログルは、その中または表面の少なくとも一方に、感光層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクログルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい

10

20

30

40

50

【0142】

前記感光層の構成成分をマイクロカプセル化もしくはミクログエル化するには、公知の方法が適用できる。

【0143】

マイクロカプセルあるいはミクログエルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 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。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0144】

前記疎水化前駆体の含有量は、前記感光層全固形分の $5 \sim 90$ 重量%が好ましい。

10

【0145】

<その他の感光層成分>

感光層は、さらに連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

本発明の感光層には、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。

20

本発明の感光層には、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、現像性と耐刷性両立の為のマイクロカプセル、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、感光層の製造中また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微粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上の為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2007-206217号公報〔0161〕～〔0215〕に記載の化合物を使用することができる。

【0146】

<感光層の形成>

本発明の感光層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、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、 γ -ブチラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは $1 \sim 50$ 重量%である。

30

【0147】

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、 $0.3 \sim 3.0 \text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。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、

40

【0148】

<保護層>

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層（酸素遮断層）が設けられることが好ましい。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を主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

【0149】

50

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

【0150】

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。特に、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5~80重量%、好ましくは10~60重量%、さらに好ましくは15~30重量%である。

【0151】

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。

【0152】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、特開2006-106700号公報〔0018〕~〔0024〕に記載の無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。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。

【0153】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.05~10g/m²の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、0.1~0.5g/m²の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、0.5~5g/m²の範囲であることがさらに好ましい。

【0154】

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、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、該感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100~500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0155】

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

10

20

30

40

50

る。

望ましい光源の波長は300nmから450nm又は750nmから1400nmの波長が好ましく用いられる。300nmから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、750nmから1400nm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。300nmから450nmの光源としては、半導体レーザーが好適である。750nmから1400nm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何れでもよい。

【0156】

[平版印刷版の製造方法]

本発明の平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を製造することができる。

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、画像様に露光する露光工程と；露光した前記平版印刷版原版を、pHが2～14の現像液で現像する現像工程を含み；前記現像工程において、前記現像液の存在下、前記感光層の非露光部と前記保護層とを同時に除去する工程を含むことを特徴とする。

本発明の平版印刷版の製造方法は、前記感光層の前記支持体とは反対側の表面上に、保護層を形成する工程を含み；前記現像工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む（但し、水洗工程を含まない）、ことが好ましい

本発明の平版印刷版の製造方法の第二の態様は、本発明の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版の製造方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本発明の平版印刷版の製造方法によれば、本発明の平版印刷版原版は前記現像工程において水洗工程を含む場合も平版印刷版を製造することができる。

【0157】

現像液は、印刷版の平版像を酸化、指紋、脂肪、油分、塵などによる汚染から防止するため、および引っ掻きなどの損傷を防止するために用いてもよい。現像液の表面張力は好ましくは20～50mN/mであり、非イオン系（ノニオン）界面活性剤であることが好ましい。この場合、現像処理後に版上に残存する層は好ましくは0.005～20g/m²であり、より好ましくは0.010～10g/m²であり、さらに好ましくは0.020～5g/m²の表面保護化合物を含んでなることが好ましい。現像液（ガム液）については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載の現像液を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0158】

<現像液中の表面保護成分>

また、本発明の現像液に用いられる表面保護を行う水溶性高分子化合物としては、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）およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよ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。

【0159】

上記大豆多糖類は、公知のものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（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10～100mPa/secの範囲にあるものである。

。

10

20

30

40

50

【0160】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更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。

【0161】

また、水溶性高分子化合物には、カルボン酸、スルホン酸もしくはホスホン酸基を含有する単量体またはそれらの塩類、例えば(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸またはアクリルアミドプロパンスルホン酸のホモポリマーおよび/または共重合体を含有させてもよい。

【0162】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像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。

【0163】

表面保護剤としての使用のための界面活性剤の例はアニオン系、カチオン系、両性イオン系または非イオン系界面活性剤を包含する。コーティングされた層の表面性質を改良するために、ゴム溶液は表面保護剤としての1種もしくはそれ以上の上記の親水性重合体並びに、その上に、1種もしくはそれ以上の界面活性剤も含んでなりうる。ゴム溶液の表面張力は好ましくは20～50mN/mである。好ましくは非イオン系(ノニオン)界面活性剤である。

【0164】

アニオン系界面活性剤の例は、アリフェート類(aliphates)、アビエート類(abiates)、ヒドロキシアルカンスルホネート類、アルカンスルホネート類、ジアルキルスルホスクシネート類、直鎖状アルキルベンゼンスルホネート類、分枝鎖状アルキルベンゼンスルホネート類、アルキルナフタレンスルホネート類、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ネート類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル類の塩類、N-メチル-N-オレイルアミノエタンスルホン酸ナトリウム、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドニナトリウム、石油スルホネート類、硫酸化されたひまし油、硫酸化された牛脂油、脂肪族アルキルエステル類の硫酸エステル類の塩類、アルキル硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類の硫酸エステル類、脂肪族モノグリセリド類の硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類の硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル類の硫酸エステル類の塩類、アルキル燐酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類の燐酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類の燐酸エステル類の塩類、スチレン無水マレイン酸共重合体の部分的に鹸化された化合物、オレフィン-無水マレイン酸共重合体の部分的に鹸化された化合物、およびナフタレンスルホネートホルマリン縮合体を包含する。これらのアニオン系界面活性剤の中で、ジアルキルスルホスクシネート類、アルキル硫酸エステル類の塩類およびアルキルナフタレンスルホネート類が特に好ましい。

【0165】

適当なアニオン系界面活性剤の具体例は、ドデシルフェノキシベンゼンジスルホン酸ナトリウム、アルキル化されたナフタレンスルホネートのナトリウム塩、メチレン-ジナフタレン-ジスルホン酸二ナトリウム、ドデシル-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホン化されたアルキル-ジフェニルオキシド、ペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムまたはカリウムおよびジオクチル-スルホ琥珀酸ナトリウムを包含する。

【0166】

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

10

20

30

40

50

【0167】

非イオン系界面活性剤の適当な例は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、アリール基がフェニル基、ナフチル基もしくは芳香族複素環式基でありうるポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック重合体、グリセリン脂肪酸類の部分的エステル類、ソルビタン脂肪酸の部分的エステル類、ペンタエリトリール脂肪酸の部分的エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、スクロース脂肪酸類の部分的エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸の部分的エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸類の部分的エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸類の部分的エステル類、ポリオキシエチレン化されたひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸類の部分的エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、トリエタノールアミン脂肪酸エステル類、およびトリアルキルアミンオキシド類を包含する。これらの非イオン系界面活性剤の中で、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル類およびポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック重合体が特に好ましい。さらに、弗素性および珪素性のアニオン系および非イオン系界面活性剤も同様に使用できる。

10

【0168】

2種もしくはそれ以上の上記界面活性剤を組み合わせ使用することができる。例えば、2種もしくはそれ以上の異なるアニオン系界面活性剤の組み合わせまたはアニオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤の組み合わせが好ましいこともある。そのような界面活性剤の量は具体的に限定されないが好ましくは0.01~30重量%、より好ましくは0.05~20重量%である。

20

【0169】

本発明の現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミンオキシドなどのアミンオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミンオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例は、特開2008-203359号公報の段落番号0255~0278、特開2008-276166号公報の段落番号0028~0052等に記載されているものを用いることができる。

30

【0170】

本発明において現像液処理に用いられる現像液は、pHが2~14の水溶液、または界面活性剤を含む。本発明において好ましく用いられる現像液は、pHが2~11の水溶液である。水を主成分(水を60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、特に、界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等)を含有する水溶液や、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性高分子化合物の両方を含有する水溶液も好ましい。該現像液のpHは、より好ましくは5~10.7、さらに好ましくは6~10.5、最も好ましくは6.5~10.3である。

40

【0171】

ゴム溶液のpHは一般的には、0.01~15重量%、好ましくは0.02~10重量%、の量の鉱酸、有機酸または無機塩で調節される。鉱酸類の例は、硝酸、硫酸、燐酸およびメタ燐酸を包含する。特に有機酸類がpH調節剤としてそして減感剤として使用される。有機酸類の例は、カルボン酸類、スルホン酸類、ホスホン酸類またはそれらの塩類、例えば琥珀酸塩類、燐酸塩類、ホスホン酸塩類、硫酸塩類およびスルホン酸塩類、を包含する。有機酸の具体例は、クエン酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、フィチン酸および有機ホスホン酸を包含する。

50

【 0 1 7 2 】

ゴム溶液は好ましくは無機塩をさらに含んでなる。無機塩の例は、硝酸マグネシウム、一塩基性燐酸ナトリウム、二塩基性燐酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ヘキサメタ燐酸ナトリウムおよびトリポリ燐酸ナトリウムを包含する。燐酸一水素アルカリ - 金属塩、燐酸二水素アルカリ - 金属塩、燐酸アルカリ - 金属塩、例えば KH_2PO_4 または NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、が最も好ましい。他の無機塩類、例えば硫酸マグネシウムまたは硝酸亜鉛、を腐食抑制剤として使用することができる。鉱酸、有機酸または無機塩は単独でまたはそれらの 1 種もしくはそれ以上と組み合わせで使用できる。

【 0 1 7 3 】

本発明の別の態様によると、版の処理における現像剤としてのゴム溶液は好ましくはアニオン系界面活性剤および無機塩の混合物を含んでなる。この混合物ではアニオン系界面活性剤は好ましくはスルホン酸基を有するアニオン系界面活性剤、より好ましくはモノ - もしくはジ - アルキル置換されたジフェニルエーテル - スルホン酸のアルカリ - 金属塩、であり、そして無機塩は好ましくは一もしくは二塩基性燐酸塩、より好ましくは燐酸一水素アルカリ - 金属塩、燐酸二水素アルカリ - 金属塩、燐酸アルカリ - 金属塩、例えば KH_2PO_4 または NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、である。

【 0 1 7 4 】

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。

本発明の pH 緩衝剤としては、pH 2 ~ 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。本発明においては弱アルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられ、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、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、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。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。

【 0 1 7 5 】

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、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 7 6 】

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、水溶液の全質量に対して 0.05 ~ 5 mol/L が好ましく、0.1 ~ 2 mol/L がより好ましく、0.2 ~ 1 mol/L が特に好ましい。

【 0 1 7 7 】

また、本発明の現像液には、有機溶剤を含有しても良い。含有可能な有機溶剤としては、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。

極性溶剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類が挙げられ、これらの好ましい例は、特開 2012 - 031400 号公報の段落番号 0182 に記載のものを採用できる。

【 0 1 7 8 】

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

10

20

30

40

50

ることも可能であり、現像液に、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。

【0179】

本発明の現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。具体的には、特開2007-206217号公報の段落番号0266~0270に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【0180】

前記成分の他に、現像液に湿潤剤を含有させてもよい。湿潤剤としては、例えば、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、ジグリセリンなどが挙げられる。湿潤剤は単独でまたはそれらの1種もしくはそれ以上と組み合わせて使用できる。一般的に、前記湿潤剤の含有量は、好ましくは1~25重量%である。湿潤剤については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載の湿潤剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0181】

さらに、現像液にキレート化合物を含有させてもよい。希釈水の中に含有されるカルシウムイオンおよび他の不純物は印刷に悪影響を与え、その結果として印刷された物体の汚染を引き起こしうる。この問題はキレート化合物を希釈水に加えることにより排除できる。

キレート化合物としては、例えば、有機ホスホン酸類、ホスホノアルカントリカルボン酸類などが挙げられる。キレート化合物の具体例は、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ニトリロ三酢酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸およびアミノトリ(メチレンホスホン酸)のカリウムまたはナトリウム塩類などが挙げられる。これらのキレート化剤のナトリウムまたはカリウム塩類の他に、有機アミン塩類を用いてもよい。キレート化合物の好ましい添加量は、希釈形態の現像液に対して0.001~5重量%である。キレート化合物については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載のキレート化合物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0182】

現像液に防腐剤、および/または発泡防止剤を含有させてもよい。防腐剤としては、例えば、フェノール、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、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アンモニウム塩類、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、グアニジン誘導体、ジアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾールおよびオキサジン誘導体などが挙げられる。防腐剤の好ましい添加量は、それが細菌、真菌、酵母などに安定的な影響を与えうればよく、細菌、真菌および酵母の種類によるが、希釈形態の現像液に対して0.01~4重量%であることが好ましい。防腐剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上の防腐剤を組み合わせて使用してもよい。

発泡防止剤としては、例えば、シリコーン発泡防止剤が挙げられる。発泡防止剤の中で、乳剤分散剤タイプまたは溶解タイプの発泡防止剤のいずれも使用できる。発泡防止剤の添加量は、希釈形態の現像液に対して0.001~1.0重量%であることが好ましい。防腐剤及び発泡防止剤については、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載の防腐剤及び発泡防止剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0183】

前記成分の他に、現像液にインキ受容剤を含有させてもよい。インキ受容剤としては、例えば、テレピン油、キシレン、トルエン、低ヘプタン、溶媒ナフサ、ケロシン、ミネラルスピリット、炭化水素類、例えば約120~約250の沸点を有する石油画分、フ

10

20

30

40

50

タル酸ジエステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ジ（2 - エチルヘキシル）、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルベンジル）、脂肪族二塩基性エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ブチルグリコール、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ（2 - エチルヘキシル）、セバシン酸ジオクチル）、エポキシド化されたトリグリセリド類（例えば、エポキシ大豆油）、燐酸エステル類（例えば、燐酸トリクレシル、燐酸トリオクチル、燐酸トリスクロロエチル）並びに1気圧において15 もしくはそれより低い固化点および300 もしくはそれより高い沸点を有する可塑剤、例えば安息香酸類のエステル類（例えば、安息香酸ベンジル）などが挙げられる。

10

インキ受容剤については、特表2009 - 516222号公報および国際公開第2007 / 057348号パンフレットに記載のインキ受容剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0184】

また、現像液に、例えば $10^4 \sim 10^7$ の分子量を有する粘度増加化合物を含有させることで、粘度を例えば $1.7 \sim 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調節することもできる。粘度増加化合物としては、例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記粘度増加化合物は、 $0.01 \sim 10 \text{ g/l}$ の濃度で存在することが好ましい。粘度増加化合物については、特表2009 - 516222号公報および国際公開第2007 / 057348号パンフレットに記載の粘度増加化合物を使用することができるが、これに限定

20

【0185】

<ベーキングガム>

本発明では、現像液の代わりにベーキングガム（ベーキングゴム）を用いてもよい。ベーキングガムは上記現像液と同様な組成を有し、一般的なベーク温度において蒸発しない化合物が好ましい。ベーキングガム溶液またはベーキングガム引き溶液（Baking Gumming Solution）としては、例えば、ドデシルフェノキシベンゼンジスルホン酸ナトリウム、アルキル化されたナフタレンスルホン酸、スルホン化されたアルキルジフェニルオキシド、メチレンジナフタレンスルホン酸などの水溶液が挙げられ、これらは、親水性重合体成分、有機酸成分を含有していてもよく、ヒドロキシエチリレンジ

30

ホスホン酸のカリウム塩を含有していてもよい。また、スルホスクシナメート化合物および燐酸を含有していてもよい。

また、ベーキングガムについては、特表2009 - 516222号公報および国際公開第2007 / 057348号パンフレットに記載のベーキングガムを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0186】

上記の現像液は、露光されたネガ型平版印刷版原版の現像液および現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機に適用することが好ましい。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

40

【0187】

本発明における $\text{pH} 2 \sim 11$ の水溶液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

さらに自動処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラー等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。

【0188】

<露光工程>

【0189】

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、画像様に露光する露光

50

工程を含む。本発明の平版印刷版原版は、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。

光源の波長は300～450nm又は750～1400nmが好ましく用いられる。300～450nmの光源の場合は、この波長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好ましく用いられ、750～1400nmの光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を感光層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられる。300～450nmの光源としては、半導体レーザーが好適である。750～1400nm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。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。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何れでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

【0190】

< 予備加熱 >

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。この様な加熱により、該感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。この予備加熱は10分未満が好ましく、5分未満がより好ましく、1分未満がさらに好ましい。予備加熱は露光直後に、すなわち30秒未満に行われることが特に好ましい。加熱を開始するまでの時間は特に制限されないが、露光後にできるだけ速やかに加熱するために、予備加熱装置に移して加熱を開始する。この加熱温度としては、80～150が好ましく、5秒間～1分間にわたり行うことが好ましい。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。予備加熱装置には、加熱部品、例えばIR-ランプ、UV-ランプ、加熱された空気、加熱された金属ロールなどを有する。予備加熱についての詳細は、特表2009-516222号公報および国際公開第2007/057348号パンフレットに記載されており、参照することができる。

【0191】

< 現像工程 >

現像処理は、(1) pHが2～14の現像液にて現像する方法(現像液処理方式)、又は(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(機上現像方式)で行うことができる。

【0192】

(現像液処理方式)

現像液処理方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、pHが2～14の現像液により処理され、非露光部の感光層が除去されて平版印刷版が作製される。

高アルカリ性現像液(pH12以上)を用いる現像処理においては、通常、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥して平版印刷版が作製される。

本発明の第一の好ましい態様によれば、pHが2～14の現像液が使用される。この態様においては、現像液中に界面活性剤又は水溶性高分子化合物を含有させることが好ましく、これにより現像とガム液処理を同時に行うことが可能となる。よって後水洗工程は特に必要とせず、1液で現像-ガム液処理を行うことができる。

さらに、前水洗工程も特に必要とせず、保護層の除去も現像 - ガム液処理と同時に行うことができる。本発明の平板印刷版の製造方法では、現像 - ガム処理の後に、例えば、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。

【0193】

本発明における平板印刷版原版の現像液処理は、常法に従って、0～60℃、好ましくは15～40℃程度の温度で、例えば、露光処理した平板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。

【0194】

前記現像液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部材を備えた自動現像処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動現像処理機が特に好ましい。また、自動現像処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラー等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。さらに、自動現像処理機は現像処理手段の前に、画像露光後の平板印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

【0195】

本発明の平板印刷版の作製方法に使用される自動現像処理機の1例をとしては、図1に記載のもが挙げられる。図1の自動現像処理機は、基本的に現像部6と乾燥部10からなり、平板印刷版原版4は、現像槽20で現像処理され、乾燥部10で乾燥される。

図2に示す自動現像処理機100は、機枠202により外形が形成されたチャンバーからなり、平板印刷版原版の搬送路11の搬送方向(矢印A)に沿って連続して形成された前加熱(プレヒート)部200、現像部300及び乾燥部400を有している。

前加熱部200は、搬入口212及び搬出口218を有する加熱室208を有し、その内部には串型ローラー210とヒーター214と循環ファン216とが配置されている。

【0196】

現像部300は、外板パネル310により前加熱部200と仕切られており、外板パネル310にはスリット状挿入口312が設けられている。

現像部300の内部には、現像液で満たされている現像槽308を有する処理タンク306と、平板印刷版原版を処理タンク306内部へ案内する挿入ローラー対304が設けられている。現像槽308の上部は遮蔽蓋324で覆われている。

【0197】

現像槽308の内部には、搬送方向上流側から順に、ガイドローラー344及びガイド部材342、液中ローラー対316、ブラシローラー対322、ブラシローラー対326、搬出ローラー対318が並設されている。現像槽308内部に搬送された平板印刷版原版は、現像液中に浸漬され、回転するブラシローラー対322、326の間を通過することにより非画像部が除去される。

ブラシローラー対322、326の下部には、スプレーパイプ330が設けられている。スプレーパイプ330はポンプ(不図示)が接続されており、ポンプによって吸引された現像槽308内の現像液がスプレーパイプ330から現像槽308内へ噴出するようになっている。

【0198】

現像槽308側壁には、第1の循環用配管C1の上端部に形成されたオーバーフロー口51が設けられており、超過分の現像液がオーバーフロー口51に流入し、第1の循環用配管C1を通過して現像部300の外部に設けられた外部タンク50に排出される。

外部タンク50は第2の循環用配管C2が接続され、第2の循環用配管C2中には、フィルター部54及び現像液供給ポンプ55が設けられている。現像液供給ポンプ55によって、現像液が外部タンク50から現像槽308へ供給される。また、外部タンク50内には上限液レベル計52、下限液レベル計53が設けられている。

現像槽308は、第3の循環用配管C3を介して補充用水タンク71に接続されている。第3の循環用配管C3中には水補充ポンプ72が設けられており、この水補充ポンプ7

10

20

30

40

50

2によって補充用水タンク71中に貯留される水が現像槽308へ供給される。

液中ローラー対316の上流側には液温センサ336が設置されており、搬出ローラー対318の上流側には液面レベル計338が設置されている。

【0199】

現像300と乾燥部400との間に配置された仕切り板332にはスリット状挿通口334が設けられている。また、現像部300と乾燥部400との間の通路にはシャッター（不図示）が設けられ、平版印刷版原版11が通路を通過していないとき、通路はシャッターにより閉じられている。

乾燥部400は、支持ローラー402、ダクト410、412、搬送ローラー対406、ダクト410、412、搬送ローラー対408がこの順に設けられている。ダクト410、412の先端にはスリット孔414が設けられている。また、乾燥部400には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部400には排出口404が設けられ、乾燥手段により乾燥された平版印刷版は排出口404から排出される。

10

【0200】

本発明において現像液処理に用いられる現像液は、pHが2～14の水溶液、または界面活性剤を含む。本発明において好ましく用いられる現像液は、pHが2～11の水溶液である。水を主成分（水を60重量%以上含有）とする水溶液が好ましく、特に、界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系、非イオン系等）を含有する水溶液や、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性高分子化合物の両方を含有する水溶液も好ましい。該現像液のpHは、より好ましくは5～10.7、さらに好ましくは6～10.5、最も好ましくは6.5～10.3である。

20

【0201】

<機上現像方式>

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給し、非画像部の感光層が除去されて平版印刷版が作製される。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、なんらの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ及び/または水性成分によって、未硬化の感光層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した感光層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された感光層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が好適に用いられる。

30

【0202】

本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製造方法においては、現像方式を問わず、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。また、現像液処理方式の場合、画像強度や耐刷性の向上を目的として、現像処理後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行うことも有効である。通常、現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部が硬化してしまう等の問題を生じることがある。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じることがある。

40

【実施例】

【0203】

50

以下、実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。本実施例において、配合量を示す「部」は特に述べない限り、「質量部」を示す。

【0204】

〔平版印刷版原版の作成〕

<支持体1の作製>

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の塩酸水溶液中で、25℃、電流密度100A/dm²の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸水溶液中で、25℃、電流密度10A/dm²、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行い、更に1%ポリビニルホスホン酸水溶液を用いて75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。その表面粗さを測定したところ、0.44μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

10

【0205】

<感光層(1)~(52)の形成>

前記支持体上に、下記表に示す組成の感光層塗布液をバー塗布した後、90℃、60秒でオープン乾燥し、感光層を形成した。但し、感光層49~50、52は、100℃で60秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の感光層を形成した。

20

【0206】

<感光層塗布液>

- ・下記バインダーポリマー(1)((D)アクリル樹脂)(重量平均分子量:5万)

0.06g

- ・下記表に示すポリビニルアセタールバインダーポリマー

0.19g

- ・下記重合性化合物(1)

0.17g

(PLEX6661-O、デグサジャパン製)

- ・下記重合性化合物(2)

0.51g

- ・下記増感色素(1)

0.03g

- ・下記増感色素(2)

0.015g

- ・下記増感色素(3)

0.015g

- ・下記重合開始剤(1)

0.13g

- ・連鎖移動剤:メルカプトベンゾチアゾール

0.01g

- ・フタロシアニン顔料の分散物

0.40g

(顔料:15質量部、分散剤(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(重量平均分子量:6万、共重合モル比:83/17)):10質量部、シクロヘキサノン:15質量部)

40

- ・熱重合禁止剤

0.01g

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩

- ・下記水溶性フッ素系界面活性剤(1)(重量平均分子量:1万)

0.001g

- ・1-メトキシ-2-プロパノール

3.5g

- ・メチルエチルケトン

8.0g

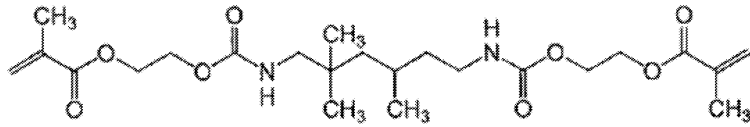
【0207】

【化 2 4】

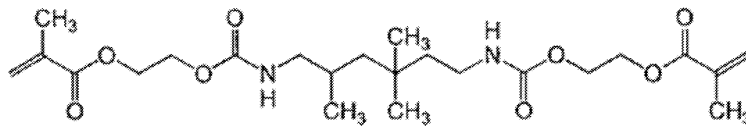


バインダーポリマー (1)

(酸価 = 85 mg KOH / g)

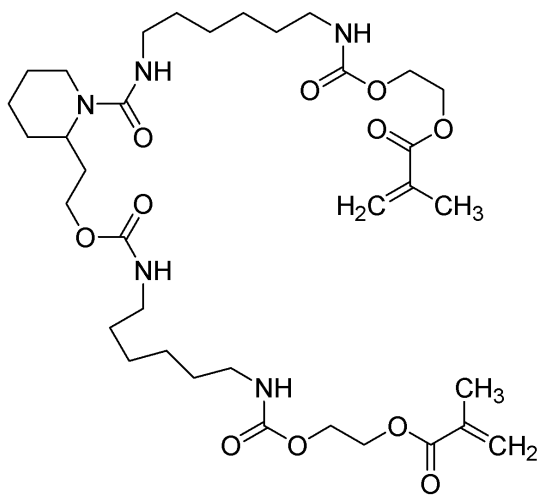


10



重合性化合物 (1) [上記異性体の混合物]

【化 2 5】

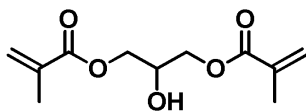


20

重合性化合物 (2)

【 0 2 0 8 】

【化 2 6】

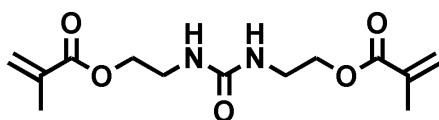


重合性化合物 (3)

40

【 0 2 0 9 】

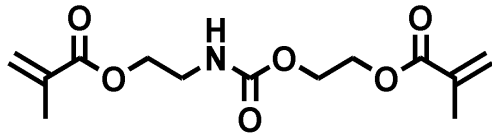
【化 2 7】



重合性化合物 (4)

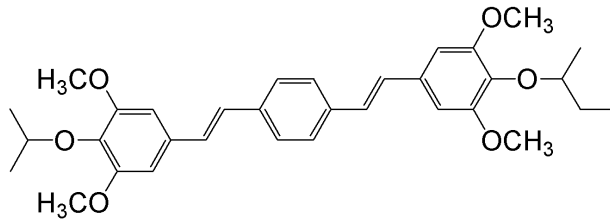
【 0 2 1 0 】

【化 2 8】

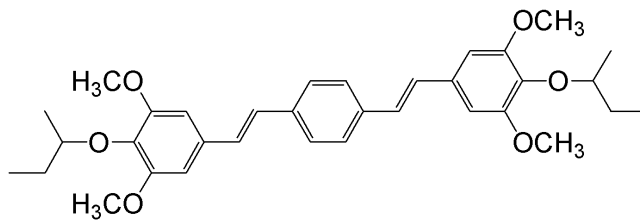


重合性化合物(5)

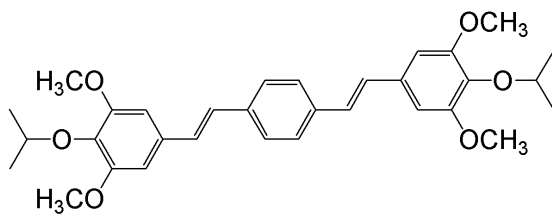
【化 2 9】



増感色素 (1)

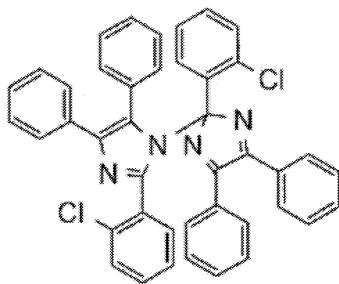


増感色素 (2)

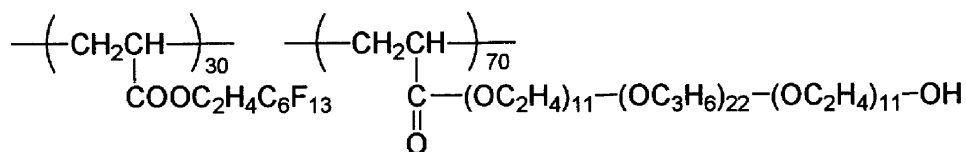


増感色素 (3)

【化 3 0】



重合開始剤 (1)



フッ素系界面活性剤 (1)

【0 2 1 1】

各感光層液において用いたポリビニルアセタールバインダーの種類を下記に示す。また、(A)重合性化合物について、上記重合性化合物(1)~(3)のいずれか1種以上を

10

20

30

40

50

用いた。感光層塗布液(4)は、感光層塗布液(1)から重合性化合物(2)の添加分を、重合性化合物(1)に置き換えて調整した。感光層塗布液(50)は、感光層塗布液(1)から重合性化合物(1)及び(2)の添加分を、下記重合性化合物(3)に置き換えて調整した。感光層塗布液52は、(C)ポリビニルアセタールバインダーポリマーの添加分を、バインダーポリマー(1)(アクリル樹脂)に置き換えて調整した。

【0212】

【表 1】

感光層液	(C)ポリビニルアセタールバインダー	(A)重合性化合物	(D)アクリル樹脂
1	P-01	1, 2	1
2	P-02	1, 2	1
3	P-03	1, 2	1
4	P-04	1, 2	1
5	P-05	1, 2	1
6	P-06	1, 2	1
7	P-07	1, 2	1
8	P-08	1, 2	1
9	P-09	1, 2	1
10	P-10	1, 2	1
11	P-11	1, 2	1
12	P-12	1, 2	1
13	P-13	1, 2	1
14	P-14	1, 2	1
15	P-15	1, 2	1
16	P-16	1, 2	1
17	P-17	1, 2	1
18	P-18	1, 2	1
19	P-19	1, 2	1
20	P-20	1, 2	1
21	P-21	1, 2	1
22	P-22	1, 2	1
23	P-23	1, 2	1
24	P-24	1, 2	1
25	P-25	1, 2	1
26	P-26	1, 2	1
27	P-27	1, 2	1
28	P-28	1, 2	1
29	P-29	1, 2	1
30	P-30	1, 2	1
31	P-31	1, 2	1
32	P-32	1, 2	1
33	P-33	1, 2	1
34	P-34	1, 2	1
35	P-35	1, 2	1
36	P-36	1, 2	1
37	P-37	1, 2	1
38	P-38	1, 2	1
39	P-39	1, 2	1
40	P-40	1, 2	1
41	C-1	1, 2	1
42	C-2	1, 2	1
43	C-3	1, 2	1
44	C-4	1, 2	1
45	C-5	1, 2	1
46	C-6	1, 2	1
49	P-27	1のみ	1
50	P-27	3のみ	1
51	P-27	1,2	なし
52	なし	1,2	1
61	P-27	2のみ	1
62	P-27	4のみ	1
63	P-27	5のみ	1
64	P-41	1, 2	1
65	P-42	1, 2	1
66	P-43	1, 2	1

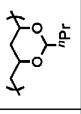
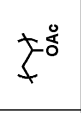
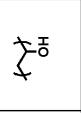
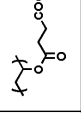
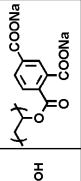
10

20

30

40

【表 2】

単位は mol%	分子量 (万)						a-1	a-2	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	c-1	c-2	c-3	c-4	c-5	c-6	c-7	c-8	c-9	c-10	c-11	c-12
P-01	8.7	40	10	20			5	25																		
P-02	3.1	45	15	10	10			20																		
P-03	6.2	60	8	20			5		7																	
P-04	3.3	50	4	15	5					26																
P-05	2.9	57	7	20			5				10															
P-06	4.0	61	1	10	5							22														
P-07	3.5	64	6	5			5						21													
P-08	7.6	65	8	2	15									10												
P-09	10.0	70	7	9			9								5											
P-10	7.6	50	7	2	31										10											
P-11	9.6	47	4	1			32																			
P-12	3.9	55	7	11	6																					
P-13	9.0	64	4	11			16																			
P-14	6.1	69	4	4	14																					
P-15	6.3	62	5	7			11																			
P-16	7.6	46	7	8	18																	15				
P-17	5.3	59	3	14			18															20				
P-18	5.8	52	8	2	28																			5		
P-19	4.3	55	3	12			14																	10		
P-20	8.9	60	1	6	12																				15	20

【 0 2 1 4 】

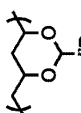



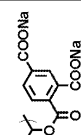
10

20

30

40

【表 3】

単位は mol%	分子量 (万)						d-1	d-2	d-3	d-4	d-5	d-6	e-1	e-2	e-3	e-4	z-1	z-2	z-3	z-4	z-5	
P-21	3.4	60	7	9		19	5															
P-22	8.9	43	5	11	30		10															
P-23	2.7	60	9	7		9		15														
P-24	3.8	53	10	4	13				20													
P-25	3.4	64	6	6		19				5												
P-26	6.4	58	10	4	18						10											
P-27	8.9	55	7	9		24							5									
P-28	9.7	53	3	4	30									10								
P-29	7.7	67	9	9											25							
P-30	7.7	47	6	2	25								5			20						
P-31	6.3	51	4	5		35																
P-32	7.7	48	8	2	32									10								
P-33	6.7	63	6	5		11									15							
P-34	4.7	42	7	12	19											20						
P-35	7.5	60	8	13		13							5									
P-36	7.3	64	1	14	11									10								
P-37	6.4	58	8	14		4									15							
P-38	8.6	61	5	8	6											20						
P-39	7.6	40	8	6		11							35									
P-40	8.3	59	5	4	2											30						
P-41	8.9	55	7	9	24								5									
P-42	8.9	55	7	9	24								5									
P-43	8.9	55	7	9	24								5									
C-1	3.5	65	9	8		5											13					
C-2	4.6	67	6	2	5													20				
C-3	5.7	51	7	14		10													19			
C-4	8.2	60	1	12	5															21		
C-5	6.7	55	10	6		5																25

【 0 2 1 5 】

10

20

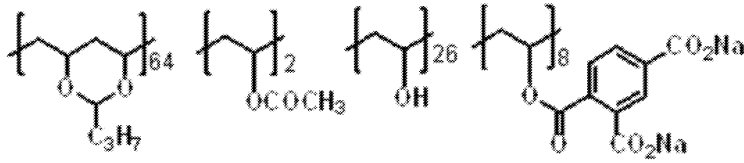
30

40

【化 3 1】

C-6

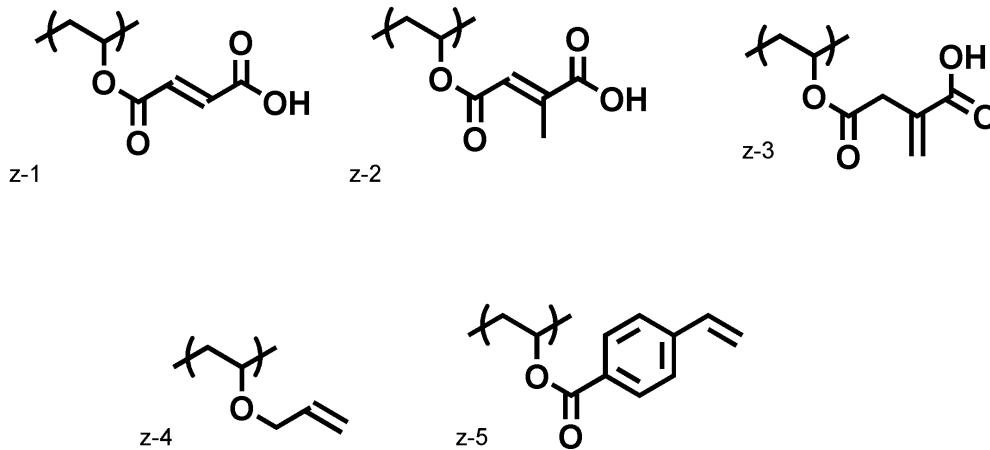
分子量 5.5万



上記表において、分子量は、重量平均分子量である。それぞれのポリマーを構成する繰り返し単位とそのモル比を示している。(a-1)~(e-4)は上述の繰り返し単位である。また、(z-1)~(z-5)の繰り返し単位を下記に示す。

【0216】

【化 3 2】



【0217】

< サーマル >

〔感光層(53)~(60)の形成〕

下記組成の感光層塗布液2'を上記下塗り層の上にバー塗布した後、100で60秒間オープン乾燥し、感光層2を形成した。感光層塗布液2'は下記感光層塗布液(2)および疎水化前駆体液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

【0218】

< 感光層塗布液(53)~(60) >

- ・ 下記バインダーポリマー(1)(D)アクリル樹脂(重量平均分子量:5万) 0.032g
- ・ 上記表に示すポリビニルアセタールバインダーポリマー 0.19g
- ・ 下記赤外線吸収染料(1) 0.030g
- ・ 下記ラジカル発生剤(1) 0.162g
- ・ 上記重合性化合物(1) 0.17g
- (P L E X 6 6 6 1 - O、デグサジャパン製)
- ・ 上記重合性化合物(2) 0.51g
- ・ パイオニンA-20(竹本油脂(株)製) 0.055g
- ・ 下記感脂化剤(1) 0.044g
- ・ 上記フッ素系界面活性剤(1) 0.008g
- ・ メチルエチルケトン 1.091g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8.609g

【0219】

< 疎水化前駆体液(1) >

10

20

30

40

50

・下記疎水化前駆体水分散液(1)

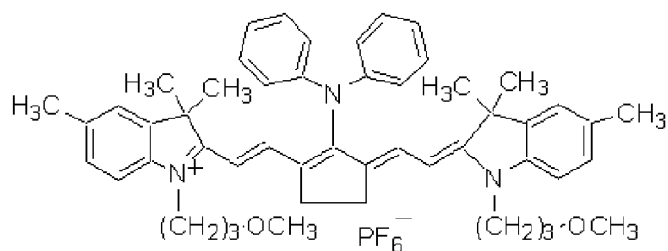
2.640 g

・蒸留水

2.425 g

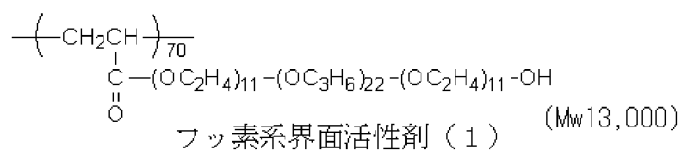
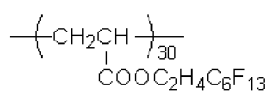
【0220】

【化33】

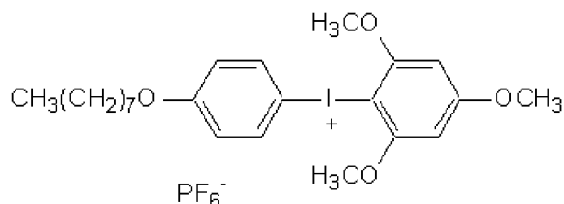


赤外線吸収染料(1)

10



20



ラジカル発生剤(1)

30

【0221】

(疎水化前駆体水分散液(1)の製造)

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ蒸留水(350mL)を加えて内温が80となるまで加熱した。分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム(1.5g)添加し、さらに開始剤として過硫酸アンモニウム(0.45g)を添加し、次いでグリシジルメタクリレート(45.0g)とスチレン(45.0g)との混合物を滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でpH6に調整し、最後に不揮発分が15質量%となるように純水を添加してポリマー微粒子からなる疎水化前駆体水分散液(1)を得た。このポリマー微粒子の粒子サイズ分布は、粒子サイズ60nmに極大値を有していた。

40

【0222】

粒子サイズ分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒子サイズを総計で5000個測定し、得られた粒子サイズ測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒子サイズの出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒子サイズ値を粒子サイズとした。

【0223】

【表 4】

感光層液	(C)ポリビニルアセタールバインダー	(A)重合性化合物	(D)アクリル樹脂
53	P-01	1, 2	1
54	P-03	1, 2	1
55	P-09	1, 2	1
56	P-21	1, 2	1
57	P-27	1, 2	1
58	C-1	1, 2	1
59	C-4	1, 2	1
60	C-6	1, 2	1

10

【0224】

<保護層1の形成>

上記で作成した各感光層の表面に、下記組成よりなる保護層塗布液(1)をバーを用いて塗布した後、125、70秒で間乾燥して保護層を形成した。

【0225】

保護層塗布液(1)

- ・PVA-205 0.658g
(部分加水分解ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、鹸化度=86.5-89.5モル%、粘度=4.6-5.4mPa・s(20、4質量%水溶液中))
- ・PVA-105 0.142g
(完全加水分解ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、鹸化度=98.0-99.0モル%、粘度=5.2-6.0mPa・s(20、4質量%水溶液中))
- ・ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル(1/1))(分子量7万) 0.001g
- ・界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製) 0.002g
- ・水 13g

20

【0226】

<実施例1~42、70~75、比較例1~8-フォトポリ弱アルカリ現像>

<実施例43~47、比較例9~11フォトポリ強アルカリ現像>

30

【0227】

(1)露光、現像および印刷

前記の平版印刷版原版を、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。画像描画は、解像度2438dpi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で実施した。

次いで、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、プレヒート100、10秒、現像液中への浸漬時間(現像時間)が、20秒となる搬送速度にて現像処理を実施した。但し、現像液2を用いた際は、現像後乾燥工程を行う前に、水洗を行った。

40

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SOR-Mに取り付け、湿し水(EU-3(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0228】

<現像液1>

水

88.6g

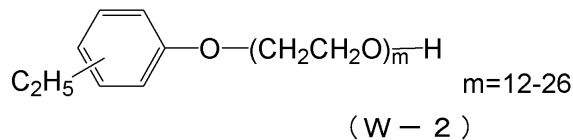
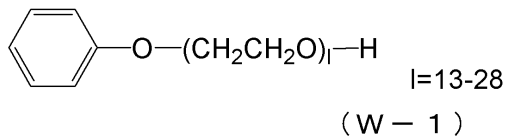
50

ノニオン系界面活性剤 (W - 1)	2.4 g	
ノニオン系界面活性剤 (W - 2)	2.4 g	
ノニオン系界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)	1.0 g	
フェノキシプロパノール	1.0 g	
オクタノール	0.6 g	
N - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン	1.0 g	
トリエタノールアミン	0.5 g	
グルコン酸ナトリウム	1.0 g	
クエン酸 3 ナトリウム	0.5 g	10
エチレンジアミンテトラアセテート 4 ナトリウム塩	0.05 g	
ポリスチレンスルホン酸 (Versa TL 77 (30% 溶液)、Alcochemical 社製)	1.0 g	

* 上記組成の現像液に、リン酸を添加し、pH を 7.0 に調整した。

【0229】

【化34】



【0230】

< 現像液 2 >

・水酸化カリウム	0.15 g	
・ニューコール B 13 (日本乳化剤製)	5.0 g	
・キレスト 400 (キレート剤) (キレスト (株) 製)	0.1 g	
・蒸留水	94.75 g	30

(pH : 12.05)

【0231】

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

【0232】

〔評価〕

各平版印刷版原版について、耐刷性、現像液ランニング性、水幅を下記のように評価した。結果を下記表に示す。

【0233】

< 耐刷性 >

印刷枚数の増加にともない、徐々に感光層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。同一露光量で露光した印刷版において、インキ濃度 (反射濃度) が印刷開始時よりも 0.1 低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。

【0234】

< 現像液ランニング性 >

上記現像工程を、現像液を交換せずに繰り返して行い、得られた平版印刷版の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。上記現像条件において、アルミニウム支

持体のシアン濃度と同等のシアン濃度が得られなくなるまで試験を繰り返し、その時点までに処理した印刷版原版の総面積を現像液ランニング性として評価した。

【 0 2 3 5 】

< 水幅 >

印刷時に湿し水目盛り (0 ~ 1 0 0) を種々に変更して印刷を行い、良好な画像が得られた目盛りの上限値から下限値を引いた値を水幅として評価した。

【 0 2 3 6 】

【表5】

実施例番号	感光層液	現像液	耐刷性枚	現像液ランニング性 m2	水幅目盛り
1	1	1	55,000	350	14
2	2	1	56,000	360	13
3	3	1	50,000	270	10
4	4	1	50,000	300	11
5	5	1	51,000	300	12
6	6	1	50,000	290	10
7	7	1	48,000	310	10
8	8	1	49,000	300	10
9	9	1	60,000	400	16
10	10	1	62,000	400	20
11	11	1	59,000	400	19
12	12	1	61,000	420	20
13	13	1	63,000	410	19
14	14	1	59,000	400	20
15	15	1	62,000	430	20
16	16	1	61,000	430	17
17	17	1	58,000	420	20
18	18	1	60,000	410	17
19	19	1	61,000	410	20
20	20	1	60,000	400	19
21	21	1	67,000	470	22
22	22	1	65,000	460	21
23	23	1	66,000	450	21
24	24	1	67,000	460	23
25	25	1	68,000	450	21
26	26	1	69,000	470	22
27	27	1	75,000	510	25
28	28	1	78,000	500	26
29	29	1	76,000	530	26
30	30	1	78,000	500	24
31	31	1	74,000	500	25
32	32	1	75,000	510	24
33	33	1	75,000	500	25
34	34	1	77,000	500	26
35	35	1	75,000	500	24
36	36	1	78,000	500	25
37	37	1	76,000	510	24
38	38	1	79,000	520	26
39	39	1	76,000	520	26
40	40	1	79,000	510	25
比較例1	41	1	40,000	120	8
比較例2	42	1	37,000	100	8
比較例3	43	1	39,000	110	8
比較例4	44	1	35,000	80	7
比較例5	45	1	30,000	70	5
比較例6	46	1	29,000	80	5
41	49	1	65,000	400	17
42	50	1	60,000	300	16
比較例7	51	1	20,000	120	4
比較例8	52	1	29,000	70	8
70	61	1	70,000	490	24
71	62	1	65,000	480	24
72	63	1	64,000	480	24
73	64	1	70,000	500	24
74	65	1	70,000	500	25
75	66	1	72,000	510	24

10

20

30

40

【0237】

上記表から明らかとなっており、本発明の平版印刷版原版を用いた場合、耐刷性、現像液ランニング性および水幅メモリのいずれにも優れたものが得られた。この現象は、特に、重合性化合物として、ウレタン結合を有する化合物を含む場合に効果的であり、ウレア結合を有する化合物を含む場合にさらに効果的であった。

50

一方、ポリビニルアセタール樹脂が有する架橋性基として、(メタ)アクリロイル基以外のものを含む場合(比較例4、5)、(メタ)アクリロイル基を用いていても、主鎖との間に、アルキレン基を含む場合(比較例1~3)では、本発明の効果は達成できなかった。さらに、架橋性基を有さないポリビニルアセタール樹脂を用いた場合(比較例6)、アクリル樹脂を含まない場合(比較例7)、ポリビニルアセタール樹脂を用いない場合(比較例8)では、本発明の効果は得られなかった。

【0238】

【表6】

実施例番号	感光層液	現像液	耐刷性枚	現像液ランニング性 m2	水幅目盛り
43	1	2	54,000	340	13
44	3	2	50,000	280	10
45	9	2	63,000	410	16
46	21	2	67,000	460	21
47	27	2	75,000	520	24
比較例9	41	2	35,000	110	8
比較例10	51	2	20,000	110	5
比較例11	52	2	25,000	70	7

10

【0239】

上記表から明らかとなお、本発明の平版印刷版原版を用いた場合、弱アルカリ現像液を用いた場合だけではなく、強アルカリ現像液を用いても、耐刷性、現像液ランニング性および水幅メモリのいずれにも優れたものが得られた。

20

【0240】

<実施例53~62、比較例15~20 - サーマル弱アルカリ・強アルカリ現像>

〔露光、現像および印刷〕

下記に示す各平版印刷版原版を、Creo社製Trendsetter3244VX(水冷式40W赤外線半導体レーザー(830nm)搭載)にて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2,400dpiの条件で50%平網の画像露光を行った。次いで、各現像液を用い、図2に示す構造の自動現像処理機にて、プレヒート部での版面到達温度が100となるヒーター設定、現像液中への浸漬時間(現像時間)が20秒となる搬送速度にて現像処理を実施した。但し、現像液2を用いた際は、現像後乾燥工程を行う前に、水洗を行った。

30

【0241】

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

【0242】

各平版印刷版原版について耐刷性、現像液ランニング性、水幅を実施例1と同様にして評価した。結果を下記表に示す。

40

【0243】

【表 7】

実施例番号	感光層液	現像液	耐刷性 枚	現像液 ランニング性 m ²	水幅 目盛り
53	53	1	55,000	360	13
54	54	1	51,000	300	11
55	55	1	62,000	420	19
56	56	1	66,000	450	21
57	57	1	75,000	500	23
比較例15	58	1	37,000	100	8
比較例16	59	1	30,000	80	8
比較例17	60	1	29,000	70	4
58	53	2	54,000	360	12
59	54	2	50,000	290	11
60	55	2	60,000	420	19
61	56	2	65,000	450	20
62	57	2	72,000	500	22
比較例18	58	2	35,000	100	9
比較例19	59	2	30,000	80	8
比較例20	60	2	28,000	70	5

10

【0244】

上記表から明らかとなっており、本発明の平版印刷版原版を用いた場合、サーマル現像を行っても、耐刷性、現像液ランニング性および水幅メモリのいずれにも優れたものが得られた。

20

【0245】

<実施例48～52、比較例12～14 - サーマル機上現像型>

〔露光、現像および印刷〕

下記表に示す各平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製 Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像および20μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G(N)墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート（76.5kg）紙に印刷を100枚行った。

30

【0246】

〔評価〕

各平版印刷版原版について、耐刷性、水幅目盛りを実施例1と同様にして評価した。

また、現像液ランニング性については、機上現像を湿し水を交換せずに繰り返し機上現像を行った。上記現像条件において、交換直後の湿し水を用いた場合の機上現像に要した印刷枚数内で機上現像が完了しなくなるまで試験を繰り返し、その時点までに処理した印刷版原版の総面積を現像液ランニング性として評価した。下記のように評価した。結果を下記表に示す。

40

【0247】

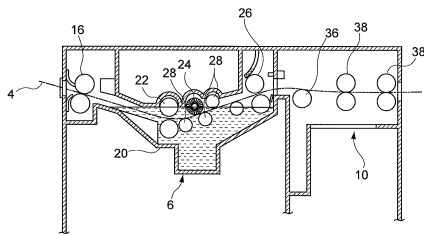
【表 8】

実施例番号	感光層液	耐刷性枚	現像液ランニング性 m2	水幅目盛り
48	53	56,000	360	13
49	54	50,000	300	11
50	55	59,000	420	19
51	56	67,000	450	21
52	57	75,000	500	23
比較例12	58	34,000	100	8
比較例13	59	25,000	80	8
比較例14	60	20,000	70	4

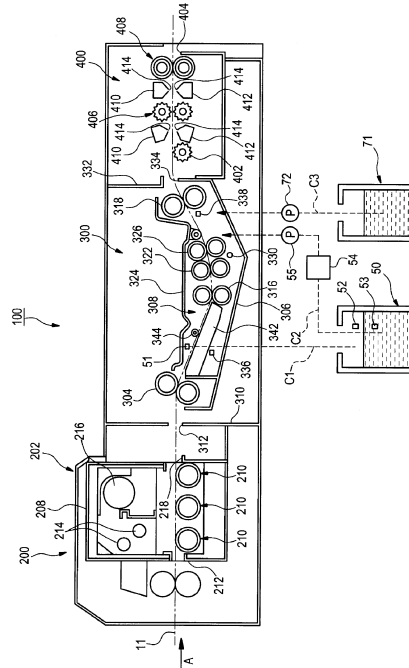
【 0 2 4 8 】

上記表から明らかなとおり、本発明の平版印刷版原版を用いた場合、サーマル机上型現像を行っても、耐刷性、現像液ランニング性および水幅メモリのいずれにも優れたものが得られた。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 299/02 (2006.01) C 0 8 F 299/02
C 0 8 F 290/12 (2006.01) C 0 8 F 290/12

(56)参考文献 特開2009-258719(JP,A)
特開2011-191558(JP,A)
特開2011-221522(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0
B 4 1 N 1 / 1 4
C 0 8 F 2 9 0 / 1 2
C 0 8 F 2 9 9 / 0 2
G 0 3 F 7 / 0 2 7
G 0 3 F 7 / 0 3 8
G 0 3 F 7 / 3 2