

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5346755号  
(P5346755)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/32 (2006.01)	GO 3 F 7/32
G03F 7/00 (2006.01)	GO 3 F 7/00 503
G03F 7/031 (2006.01)	GO 3 F 7/031
G03F 7/033 (2006.01)	GO 3 F 7/033

請求項の数 10 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2009-219714 (P2009-219714)  
 (22) 出願日 平成21年9月24日 (2009.9.24)  
 (65) 公開番号 特開2011-69928 (P2011-69928A)  
 (43) 公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)  
 審査請求日 平成24年2月3日 (2012.2.3)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フィルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (74) 代理人 100164758  
 弁理士 長谷川 博道  
 (72) 発明者 平野 光則  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内  
 審査官 倉持 俊輔

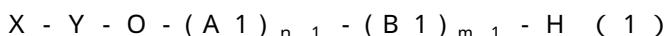
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平版印刷版の作製方法

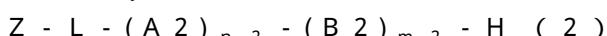
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に、(A) 増感色素、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物及び(D) バインダーopolマーを含有する画像記録層並びに保護層をこの順に有する平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有する現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わないことを特徴とする平版印刷版の作製方法。



(式中、Xは芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1~10のアルキレン基を表し、A<sub>1</sub>及びB<sub>1</sub>は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>は各々、0~100の整数を表し、但し n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は4~100である。)



(式中、Zは炭素原子数1~20のアルキル基を表し、Lは-O-又は-COO-を表し、A<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>は各々、0~100の整数を表し、但し n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計は4~100である。)

## 【請求項 2】

一般式(1)におけるn<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計が12~28であり、かつ、一般式(2)におけるn<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計が12~28であることを特徴とする請求項1に記載の平版印

刷版の作製方法。

【請求項 3】

一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との重量比が1/99～99/1であることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 4】

前記現像液のpHが2～11であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 5】

前記現像液が有機溶剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

10

【請求項 6】

前記現像液が炭酸イオン及び炭酸水素イオンを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 7】

前記現像液が水溶性のアミン及びそのアンモニウムイオンを含有する事を特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 8】

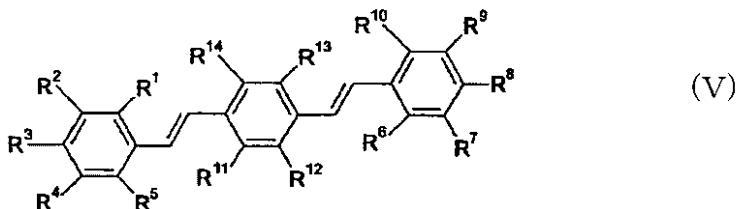
前記現像液が水溶性高分子を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 9】

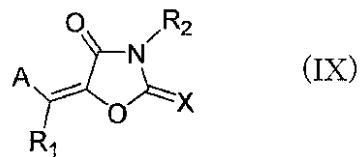
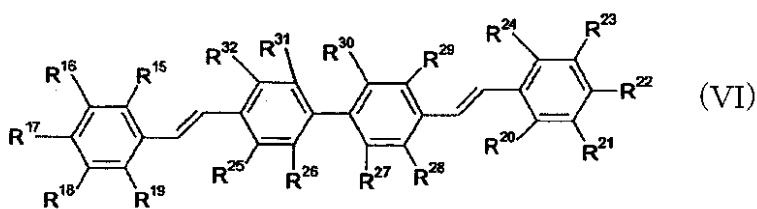
前記増感色素が下記一般式(V)、(VI)及び(IX)で表される化合物の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

20

【化1】



30



40

式(V)中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>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<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>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<sup>15</sup>～R<sup>32</sup>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<sup>15</sup>～R<sup>24</sup>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。

50

式 (IX) 中、A は芳香族環基又はヘテロ環基を表し、X は酸素原子、硫黄原子又はN- (R<sub>3</sub>) を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及びR<sub>3</sub> は各々独立に、1 個の非金属原子団を表し、A とR<sub>1</sub> 又はR<sub>2</sub> とR<sub>3</sub> はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

【請求項 10】

前記バインダーポリマーが(メタ)アクリル系重合体又はポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平版印刷版の作製方法に関し、特に、処理性が高く、1液あるいは1浴での処理が可能な平版印刷版の作製方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷とは、水と印刷インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部(インキ非受容部)として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像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方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層(感光層、画像記録層)を設けてなる平版印刷版原版(PS版)が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。 20

【0003】

このように従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、環境及び安全上、より中性域に近い現像液での処理や少ない廃液が課題として挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっており、上記課題の解決の要請は一層強くなっている。 30

【0004】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収敛性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トウ・プレート(CTP)技術が注目されてきている。従って、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【0005】

上述のように、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストへの適合との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように、現像処理工程は一般にpH 1.0 以上のアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという3つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、更に現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境及びランニングコスト面での課題を残している。 40

【0006】

例えば、特許文献1(特開2002-91016号公報)には、無機のアルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン系界面活性剤を含有し、pH 1.0~0~ 50

12.5、導電率3~30mS/cmの現像液で現像する方法が記載されているが、感光層にアルカリ可溶性ポリマーを含むため、上記規定より低いpHでは現像ができなくなるという問題があり、更に、水洗、ガム液処理などの後処理を必要としている。

また、特許文献2の実施例にはpH11.9~12.1の水溶性高分子化合物を含有する処理液による処理が記載されている。しかしながら、この処理により得られた印刷版は、pH12のアルカリが版面に付着したままの状態であり、作業者に対して安全面で問題がある上に、印刷版作製後に印刷までの経時が長くなると画像部が次第に溶解して耐刷性や着肉性の低下を招くという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開2002-91016号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第1868036号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服した平版印刷版の作製方法を提供することである。具体的には、安全かつ優れた処理性を示し、耐刷性の低下が抑制され、非画像部が汚れ難い印刷版を提供し、更に現像液は溶解性に優れ長期保存した場合でも濁りが発生せず、1浴処理が可能な平版印刷版の作製方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、鋭意検討した結果、下記方法により上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

<1> 支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物及び(D)バインダーポリマーを含有する画像記録層並びに保護層をこの順に有する平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有する現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わないことを特徴とする平版印刷版の作製方法。

X - Y - O - (A1)<sub>n1</sub> - (B1)<sub>m1</sub> - H (1)

30

(式中、Xは芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1~10のアルキレン基を表し、A1及びB1は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-を表し、n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>は各々、0~100の整数を表し、但しn<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は4~100である。)

Z - L - (A2)<sub>n2</sub> - (B2)<sub>m2</sub> - H (2)

(式中、Zは炭素原子数1~20のアルキル基を表し、Lは-O-又は-COO-を表し、A2及びB2は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-を表し、n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>は各々、0~100の整数を表し、但しn<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計は4~100である。)

<2> 一般式(1)におけるn<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計が12~28であり、かつ、一般式(2)におけるn<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計が12~28であることを特徴とする上記<1>に記載の平版印刷版の作製方法。

40

<3> 一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との重量比が1/99~99/1であることを特徴とする上記<1>又は<2>に記載の平版印刷版の作製方法。

<4> 前記現像液のpHが2~11であることを特徴とする上記<1>~<3>のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

<5> 前記現像液が有機溶剤を含有することを特徴とする上記<1>~<4>のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

<6> 前記現像液が炭酸イオン及び炭酸水素イオンを含有することを特徴とする上記<

50

1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

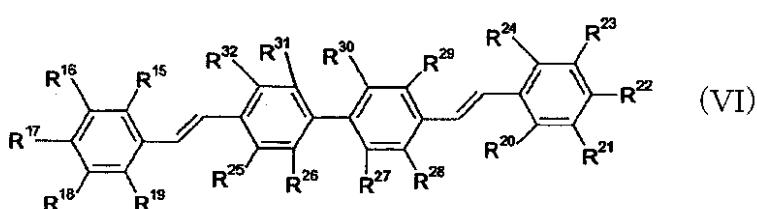
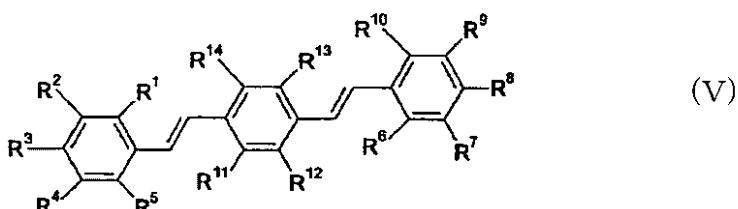
< 7 > 前記現像液が水溶性のアミン及びそのアンモニウムイオンを含有する事を特徴とする上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 8 > 前記現像液が水溶性高分子を含有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

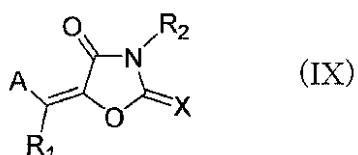
< 9 > 前記増感色素が下記一般式 (V)、(VI) 及び (IX) で表される化合物の少なくとも 1 つであることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 101】

10



20



式 (V) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>14</sup> 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<sup>1</sup> ~ R<sup>10</sup> 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。

30

式 (VI) 中、R<sup>15</sup> ~ R<sup>32</sup> 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<sup>15</sup> ~ R<sup>24</sup> 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 (IX) 中、A は芳香族環基又はヘテロ環基を表し、X は酸素原子、硫黄原子又はN-(R<sub>3</sub>)を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は各々独立に、1 個の非金属原子団を表し、A と R<sub>1</sub> 又は R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

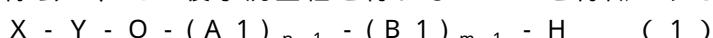
< 10 > 前記バインダーポリマーが (メタ) アクリル系重合体又はポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

40

本発明は、上記 < 1 > ~ < 10 > に記載の平版印刷版の作製方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

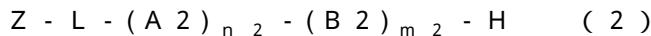
【0010】

(1) 支持体上に、(A) 増感色素、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物及び(D) バインダーポリマーを含有する画像記録層並びに保護層をこの順に有する平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、下記一般式 (1) で表される化合物及び下記一般式 (2) で表される化合物を含有する現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わないことを特徴とする平版印刷版の作製方法。



50

(式中、Xは芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、A1及びB1は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>は各々、0～100の整数を表し、但し n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は4～100である。)



(式中、Zは炭素原子数1～20のアルキル基を表し、Lは-O-又は-COO-を表し、A2及びB2は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>は各々、0～100の整数を表し、但し n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計は4～100である。)

【0011】

10

(2) 一般式(1)におけるn<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計が12～28であり、かつ、一般式(2)におけるn<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計が12～28であることを特徴とする上記(1)に記載の平版印刷版の作製方法。

(3) 一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との質量比が1/99～99/1であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の平版印刷版の作製方法。

(4) 前記現像液のpHが2～11であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(5) 前記現像液が有機溶剤を含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

20

【0012】

(6) 前記現像液が炭酸イオン及び炭酸水素イオンを含有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(7) 前記現像液が水溶性のアミン及びそのアンモニウムイオンを含有する事を特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(8) 前記現像液が水溶性高分子を含有することを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

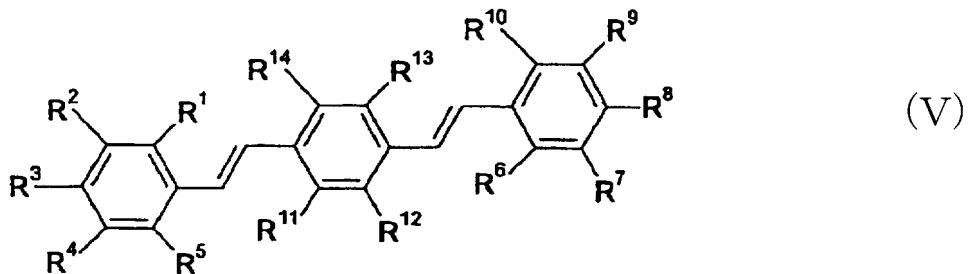
【0013】

(9) 前記増感色素が下記一般式(V)、(VI)及び(VII)で表される化合物の少なくとも1つであることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

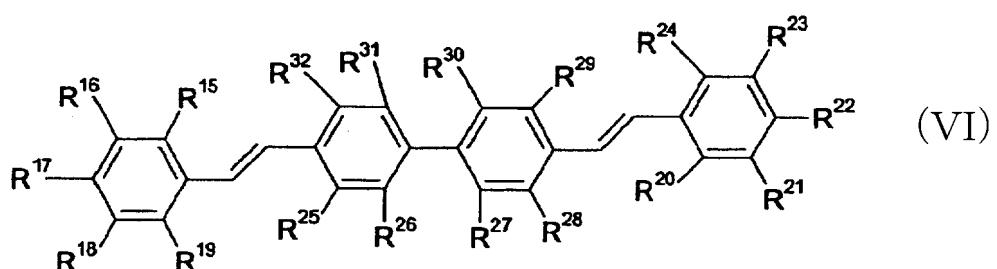
30

【0014】

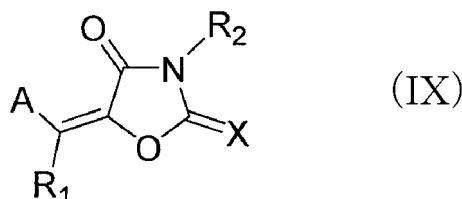
## 【化1】



(V)



(VI)



(IX)

## 【0015】

式(V)中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>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<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>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。

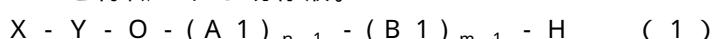
式(VI)中、R<sup>15</sup>～R<sup>32</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、R<sup>15</sup>～R<sup>24</sup>の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

式(IX)中、Aは芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN-(R<sub>3</sub>)を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に、1価の非金属原子団を表し、AとR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

(10) 前記バインダーポリマーが(メタ)アクリル系重合体又はポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

## 【0016】

(11) 支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物及び(D)バインダーポリマーを含有する画像記録層並びに保護層をこの順に有する平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わない平版印刷版の作製方法に使用する現像液であって、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする現像液。



(式中、Xは芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、A1及びB1は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-を表し、n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>は各々、0～100の整数を表し、但し n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は4～1

10

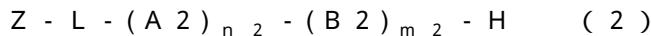
20

30

40

50

00である。)



(式中、Zは炭素原子数1~20のアルキル基を表し、Lは-O-又は-COO-を表し、A2及びB2は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-を表し、n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>は各々、0~100の整数を表し、但し n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計は4~100である。)

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、現像処理液に特定の界面活性剤として一般式(1)、(2)の化合物を混合して使用することにより、安全かつ優れた処理性を示し、耐刷性の低下が抑制され、非画像部が汚れ難い印刷版を提供し、更に現像液は溶解性に優れ長期保存した場合でも濁りが発生せず、1浴処理が可能な平版印刷版の作製方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】自動現像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】

【0019】

本発明の平版印刷版の製版方法は、支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物及び(D)バインダーポリマーを含有する画像記録層並びに保護層をこの順に有する平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物を含有する現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わないことを特徴とする。以下、本発明の平版印刷版の製版方法について詳細に説明する。

20

【0020】

[平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版の製版方法に用いられる平版印刷版原版は、支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物及び(D)バインダーポリマーを含有する画像記録層と保護層を有する。平版印刷版原版は、必要により、下塗り層、バックコート層などを有していてもよい。

30

【0021】

[画像記録層]

画像記録層(以下、感光層と称することもある)の構成成分について説明する。

【0022】

(A)増感色素

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の波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0023】

300~450nm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。

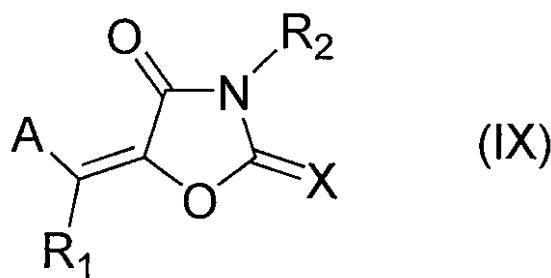
40

【0024】

300~450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点から好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0025】

【化2】



10

【0026】

(一般式(IX)中、Aは芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN-(R<sub>3</sub>)をあらわす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

【0027】

一般式(IX)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>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、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシリル基、ハロゲン原子を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の具体例としては、特開2007-58170号の段落番号[0035]～[0043]に記載の基を挙げることができる。

20

【0028】

Aで表される芳香族環基又はヘテロ環基は置換基を有してもよい。置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環は、上記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>で記載した置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基と同様である。

【0029】

このような増感色素の具体例としては特開2007-58170号の段落番号[0047]～[0053]に記載の化合物が好ましく用いられる。

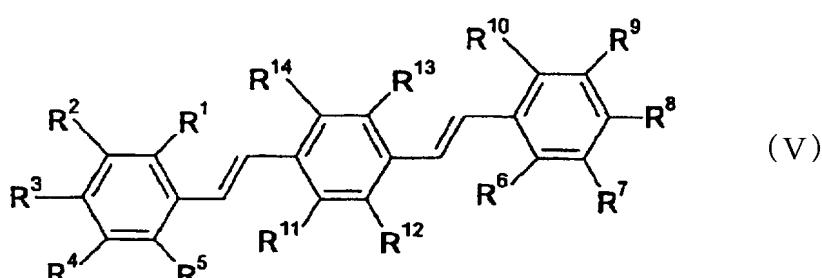
30

【0030】

更に、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。

【0031】

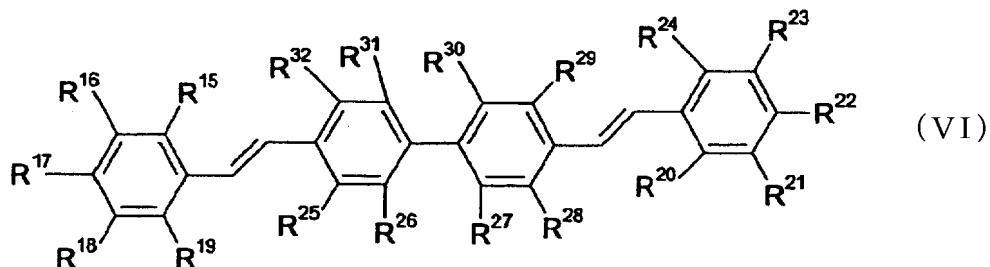
【化3】



40

【0032】

## 【化4】



## 【0033】

10

式(V)中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>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<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>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<sup>15</sup>～R<sup>32</sup>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<sup>15</sup>～R<sup>24</sup>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。

このような増感色素の具体例としてはWO 2005/029187に記載の化合物が好ましく用いられる。

## 【0034】

20

また、特開2007-171406号、特開2007-206216号、特開2007-206217号、特開2007-225701号、特開2007-225702号、特開2007-316582号、特開2007-328243号に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

## 【0035】

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」と称する場合もある）について詳述する。赤外線吸収剤としては染料又は顔料が好ましく用いられる。

## 【0036】

30

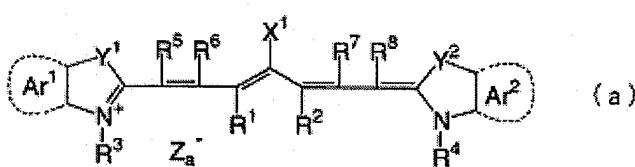
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち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。

## 【0037】

## 【化5】

40



## 【0038】

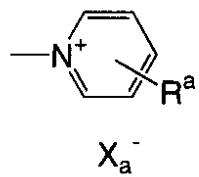
一般式(a)中、X<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh<sub>2</sub>、X<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>又は以下に示す基を表す。ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子(N、S、O、ハロゲン原子、Se)を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。X<sub>a</sub><sup>-</sup>は後述するZ<sub>a</sub><sup>-</sup>と同

50

様に定義され、R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0039】

【化6】



10

【0040】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素原子数2以上の炭化水素基であることが好ましい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることも好ましい。

【0041】

A r<sup>1</sup>、A r<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12以下のアルコキシ基が挙げられる。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数12以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20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。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数12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<sup>-</sup>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<sup>-</sup>は必要ない。好ましいZ a<sup>-</sup>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、ヘキサフルオロスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

【0042】

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。

30

【0043】

また、特に好ましい他の例として更に、前記した特開2002-278057号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

【0044】

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

【0045】

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質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、更に好ましくは0.1～20質量部、最も好ましくは0.2～10質量部である。

【0046】

(B)重合開始剤

50

本発明の感光層には重合開始剤（以下、開始剤化合物とも称する）を含有する。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。

【0047】

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、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物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、特にヘキサアリールビイミダゾール化合物が好ましい。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。

10

【0048】

ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号の各公報記載のロフインダイマー類、例えば2,2-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο,p-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、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)ビイミダゾール、2,2-ビス(ο,ο-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-トリフルオロメチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

20

ヘキサアリールビイミダゾール化合物は、300~450nmに極大吸収を有する増感色素と併用することが特に好ましい。

【0049】

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、750~1400nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用することが特に好ましい。

30

【0050】

また、重合開始剤としては、特開2007-206217号の段落番号〔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。

【0051】

本発明における重合開始剤は単独若しくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における重合開始剤の使用量は感光層全固形分に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%、更に好ましくは1.0%~10質量%である。

【0052】

40

(C) 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量体及びオリゴマー、又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、ヒドロキシ基、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

50

類と単官能若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、及び単官能若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、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若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、トシリ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若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を、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できる。

## 【0053】

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、  
10  
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トリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。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トリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、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、  
20  
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、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

## 【0054】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている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

## 【0055】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$  (A)  
(ただし、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【0056】

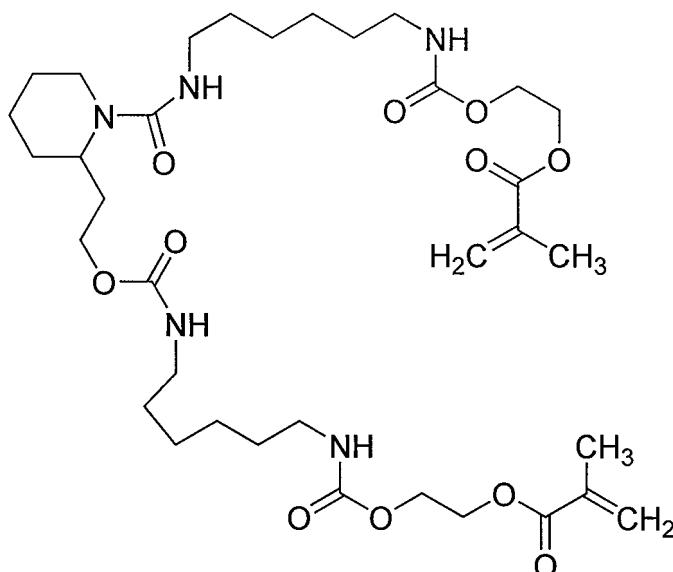
また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。  
40

## 【0057】

更に、特表2007-506125号公報に記載の光-酸化可能な重合性化合物も好適であり、少なくとも1個のウレア基及び/又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。具体的には、下記の化合物が挙げられる。

## 【0058】

## 【化7】



10

## 【0059】

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版の性能設計にあわせて任意に設定できる。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質量%、更に好ましくは25～70質量%、特に好ましくは30～60質量%の範囲で使用される。

20

## 【0060】

## &lt;バインダーポリマー&gt;

本発明の感光層はバインダーポリマーを含有する。バインダーポリマーとしては、感光層成分を支持体上に担持可能であり、現像液により除去可能であるものが用いられる。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂が好ましく用いられる。

30

## 【0061】

本発明において、「(メタ)アクリル系重合体」とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステルなど)、(メタ)アクリルアミド及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことを言う。

「ポリウレタン樹脂」とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とヒドロキシル基を2つ以上有する化合物の縮合反応により合成されるポリマーのことをいう。

「ポリビニルブチラール樹脂」とは、ポリ酢酸ビニルを一部又は全て酸化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応(アセタール化反応)させて合成されるポリマーのことを言い、更に、残存するヒドロキシ基と酸基等有する化合物を反応させる方法等により、酸基等を導入したポリマーも含まれる。

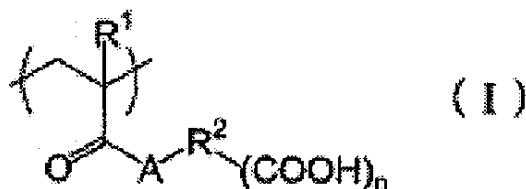
40

## 【0062】

本発明におけるバインダーポリマーの好適な一例としては、酸基を含有する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。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。特に、カルボン酸基を含有する繰り返し単位が好ましく、(メタ)アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式(I)で表される繰り返し単位が好ましく用いられる。

## 【0063】

## 【化8】



## 【0064】

10

一般式 (I) 中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$  は単結合又は  $n + 1$  倍の連結基を表す。 $A$  は酸素原子又は  $-NR^3-$  を表し、 $R^3$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 倍の炭化水素基を表す。 $n$  は 1 ~ 5 の整数を表す。

## 【0065】

20

一般式 (I) における  $R^2$  で表される連結基は、炭素原子、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、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基などが挙げられ、これらの 2 倍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。 $R^2$  は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基であることが好ましく、単結合、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 5 の置換アルキレン基であることがより好ましく、単結合、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 3 の置換アルキレン基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 倍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)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アシリル基、カルボキシル基及びその共役塩基基、アルコキカルボニル基、アリーロキカルボニル基、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。

## 【0066】

30

$R^3$  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 の炭化水素基がより好ましく、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 であることがより好ましく、1 であることが最も好ましい。

## 【0067】

バインダーポリマーの全重合成分に占めるカルボン酸基を有する重合成分の割合 (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。

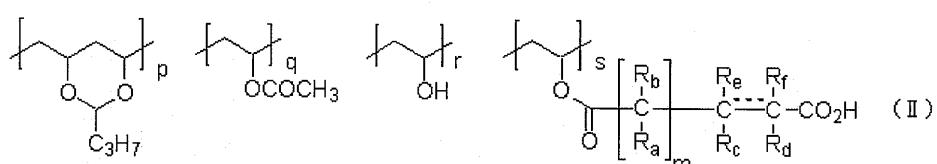
## 【0068】

また、例えば、下記一般式 (II) で示すような酸基を導入したポリビニルブチラール樹脂も好ましく用いられる。

## 【0069】

## 【化9】

40



## 【0070】

一般式 (II) において、各繰り返し単位の好ましい比率は、 $p / q / r / s = 50 - 78$  モル % / 1 - 5 モル % / 5 - 28 モル % / 5 - 20 モル % の範囲である。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$  はそれぞれ独立に置換基を有してもよい一価の置換基あるいは

50

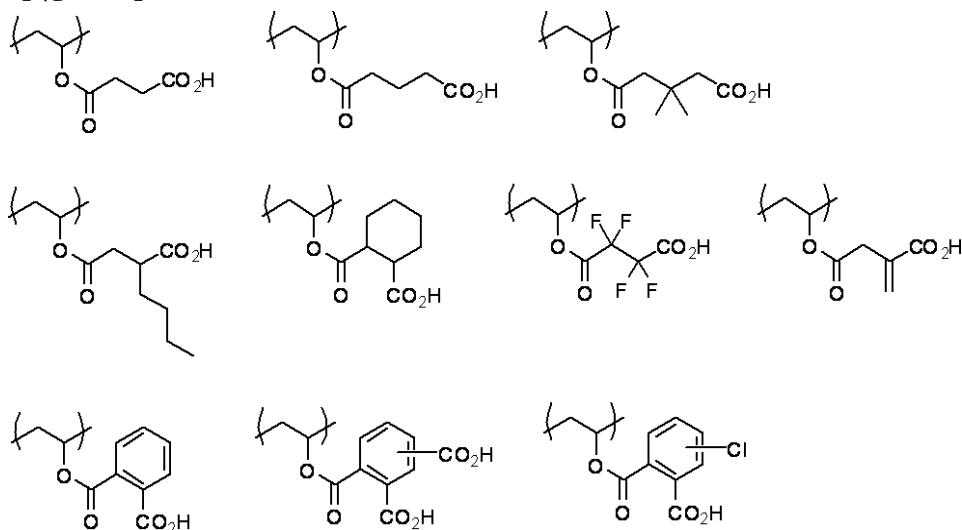
水素原子であり、mは0～1の整数である。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>は好ましくは、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール基が挙げられる。更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などの直鎖アルキル基、カルボン酸が置換したアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、カルボン酸が置換したフェニル基が挙げられる。R<sub>c</sub>及びR<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>及びR<sub>f</sub>はそれぞれ環構造を形成することができる。R<sub>c</sub>とR<sub>e</sub>の結合する炭素原子及びR<sub>d</sub>とR<sub>f</sub>の結合する炭素原子間の結合は、単結合又は二重結合又は芳香族性二重結合であり、二重結合又は芳香族性二重結合の場合、R<sub>c</sub>-R<sub>d</sub>又はR<sub>e</sub>-R<sub>f</sub>又はR<sub>c</sub>-R<sub>f</sub>又はR<sub>e</sub>-R<sub>d</sub>はそれぞれ結合して単結合を形成する。

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。

10

## 【0071】

## 【化10】



20

## 【0072】

本発明におけるバインダーポリマ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もよく、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。更に、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、WO 2007/057442公報記載の化合物が挙げられる。

30

## 【0073】

本発明に用いられるバインダーポリマーは更に架橋性基を有することが好ましい。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。

40

## 【0074】

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

## 【0075】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽

50

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。

【0076】

本発明に用いられるバインダーポリマーは、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又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。

【0077】

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~1.0であるのが好ましい。

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、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%が更に好ましい。

また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、感光層の全固形分に対して、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。

【0078】

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バインダーポリマー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。

【0079】

<その他の感光層成分>

本発明の感光層は、更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、若しくは、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。

本発明の感光層には、更に、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状のための界面活性剤、現像性と耐刷性両立のため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、感光層の製造中又は保存中における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酸誘導体、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、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〔0161〕~〔0215〕に記載の化合物を使用することができる。

【0080】

<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又は溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、エチレングリコ-

10

20

30

40

50

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、-ブチル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、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

【0081】

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、0.3~3.0g/m<sup>2</sup>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、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0082】

10

<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。保護層に使用され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ことが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性において最も良好な結果を与える。

【0083】

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、エーテル又は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加水分解度が71~100モル%、重合繰り返し単位数が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。ポリビニルアルコールは単独又は混合して使用できる。ポリビニルアルコールの保護層中の含有率は好ましくは20~95質量%、より好ましくは30~90質量%である。

20

【0084】

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又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、保護層中の含有率は3.5~80質量%、好ましくは10~60質量%、更に好ましくは15~30質量%である。

【0085】

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水溶性高分子化合物に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができる。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水溶性高分子化合物に対して数質量%添加することができる。

40

【0086】

更に、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号の段落番号[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。

【0087】

50

保護層の塗布量は、乾燥後の塗布量で、0.05～10 g / m<sup>2</sup>が好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、0.1～5 g / m<sup>2</sup>が更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、0.5～5 g / m<sup>2</sup>が更に好ましい。

#### 【0088】

##### 〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に制限されず、寸度的に安定な板状の親水性支持体であればよい。特に、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板は使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すことが好ましい。アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。これらの処理については、特開2007-206217号の段落番号〔0241〕～〔0245〕に記載の方法を好ましく用いることができる。10

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2 μmであるのが好ましい。この範囲で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性及び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、反射濃度値で0.15～0.65であることが好ましい。この範囲で、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0.1～0.6 mmが好ましく、0.15～0.4 mmがより好ましく、0.2～0.3 mmが更に好ましい。20

#### 【0089】

##### 〔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ることも好適である。

#### 【0090】

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又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、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。30

#### 【0091】

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ために、更に重合性基を含有することが好ましい。更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化合物でも高分子ポリマーでもよい。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す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するリン化合物などが好適に挙げられる。

特に好ましい下塗り層としては、特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号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及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。40

下塗り層の塗布量（固体分）は、0.1～100 mg / m<sup>2</sup>が好ましく、1～30 mg / m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0092】

##### 〔バックコート層〕

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を有していてもよい。バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物からなる層、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化

合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる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層が、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0093】

[平版印刷版の作製方法]

本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明に係る平版印刷版原版をレーザー露光した後、水洗工程を経ることなく、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有する現像液の存在下、保護層及び非露光部の感光層を除去し、その後水洗工程を行わないことを特徴とする。

10

【0094】

[レーザー露光]

本発明に係る平版印刷版原版は、常法に従い、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に適用され、750～1400nmの光源は、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に適用される。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。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。

20

【0095】

[現像処理]

本発明の平版印刷版の作製方法においては、露光後の平版印刷版原版は、水洗工程を経ることなく、本発明に係る現像液で処理される。これにより、保護層及び非露光部の感光層が除去(現像)される。その後、水洗工程を行ふことなく、必要により、乾燥することにより平版印刷版が得られる。現像処理後、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去し、乾燥を行うことが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線等によって行うことができる。本発明の平版印刷版の作製方法は、現像処理前のみならず現像処理後においても水洗工程を行ふことなく平版印刷版が作製されることが特徴である。即ち、現像処理後において印刷工程までの間に水洗工程を行ふことなく平版印刷版が作製される。なお、ここで、印刷工程とは、印刷のため平版印刷版を印刷機に取り付ける操作を意味する。

30

後述するように、本発明に係る現像液に、水溶性高分子化合物を含有させると、現像ガム液処理を同時に行うことができる。即ち、1液処理あるいは1浴処理が可能となる。

このように、本発明の平版印刷版の作製方法は、廃液処理の軽減による環境上の利点に加え、ランニングコストの低減、省スペース化という利点も有する。

【0096】

本発明における現像処理は、0～60、好ましくは15～40程度の温度で、例えば、露光した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等常法に従って行うことができる。

40

【0097】

本発明における現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動現像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機が特に好ましい。自動現像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。

本発明において好適に用いられる自動現像機の構造の1例を図1に模式的に示す。図1の自動現像機は、基本的に現像部6と乾燥部10からなり、平版印刷版原版4は現像槽20で、現像を行い、乾燥部10で乾燥される。

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

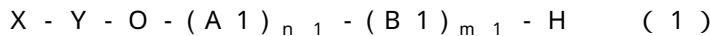
50

又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

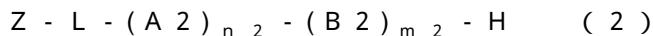
【0098】

(現像液)

現像液は芳香族エーテル系ノニオン界面活性剤である下記一般式(1)で表される化合物及び脂肪族エーテル系ノニオン界面活性剤である下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする。



(式中、Xは芳香族基を表し、Yは単結合又は炭素原子数1~10のアルキレン基を表し、A1及びB1は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>は各々、0~100の整数を表し、但し n<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は4~100である。)



(式中、Zは炭素原子数1~20のアルキル基を表し、Lは-O-又は-COO-を表し、A2及びB2は互いに異なり、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)O-を表し、n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>は各々、0~100の整数を表し、但し n<sub>2</sub>及びm<sub>2</sub>の合計は4~100である。)

【0099】

一般式(1)中、Xで表される芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素原子数1~100の有機基が挙げられる。なお、式中、A1及びB1が共に存在する場合、両者はランダムに存在してもよいしブロックとして存在してもよい。

【0100】

炭素原子数1~100の有機基の例としては、飽和でも不飽和でよく、直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などが挙げられる。上記アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

【0101】

一般式(1)におけるn<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>の合計は6~50が好ましく、10~30がより好ましく、12~28が最も好ましい。

【0102】

一般式(1)で表される化合物のなかで、下記一般式(1-A)及び(1-B)で示されるものが好ましい。

【0103】

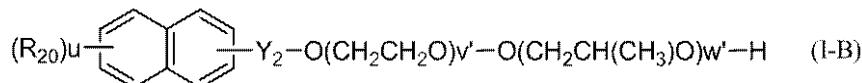
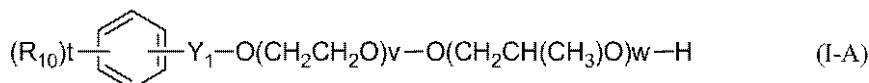
10

20

30

40

## 【化11】



## 【0104】

一般式(1-A)及び(1-B)において、 $R_{10}$ 及び $R_{20}$ はそれぞれ水素原子又は炭素原子数1～100の有機基を表し、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ1又は2を表し、 $Y_1$ 、 $Y_2$ はそれぞれ単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 $v$ 、 $w$ はそれぞれ0～100の整数を表し、但し $v$ 及び $w$ の合計は4～100であり、 $v$ 、 $w$ はそれぞれ0～100の整数を表し、但し $v$ 及び $w$ の合計は4～100である。

$t$ が2を表し $R_{10}$ が炭素原子数1～100の有機基であるとき、 $R_{10}$ は同一でも異なっていてもよく、 $R_{10}$ が互いに結合して環を構成していてもよい。また、 $u$ が2を表し $R_{20}$ が炭素原子数1～100の有機基であるとき、 $R_{20}$ は同一でも異なっていてもよく、 $R_{20}$ が互いに結合して環を構成していてもよい。

## 【0105】

上記炭素原子数1～100の有機基の具体例は、上記一般式(1)で説明したものと同様である。

## 【0106】

好みしい $R_{10}$ 、 $R_{20}$ としては、水素原子、炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素原子数10以下のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、繰り返し単位数5～20程度のポリオキシアルキレン鎖、炭素原子数6～20のアリール基、繰り返し単位数5～20程度のポリオキシアルキレン鎖が結合しているアリール基などが挙げられる。

## 【0107】

一般式(1-A)及び(1-B)で表される化合物において、 $v$ 及び $w$ の合計あるいは $v$ 及び $w$ の合計は、好みしくは6～50、より好みしくは10～30、最も好みしくは12～28である。

## 【0108】

一般式(1-A)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

一般式(1-B)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ホリオキシエチレンノニルナフチルエーテル等が挙げられる。

## 【0109】

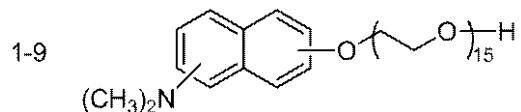
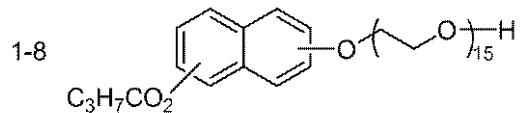
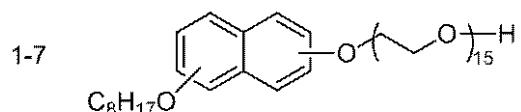
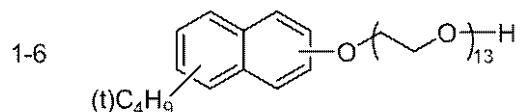
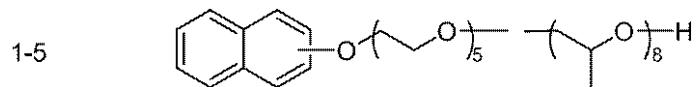
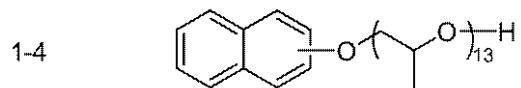
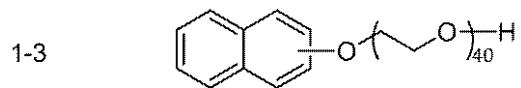
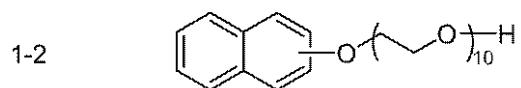
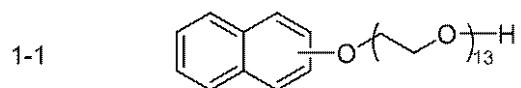
一般式(1)で表される化合物は、現像液中に1種単独で用いてもよいし2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

一般式(1)で表される化合物の含有量は、現像液中1～20質量%が好みしく、より好みしくは2～10質量%である。添加量が上記範囲内において、本発明の効果が良好に達成される。

以下に一般式(1)で表される化合物の具体例を示す。

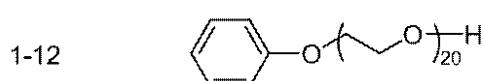
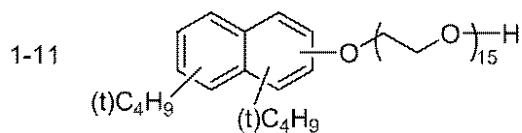
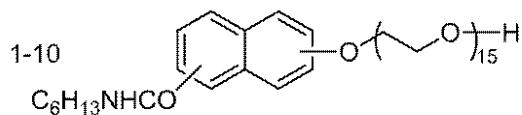
## 【0110】

【化 1 2 】

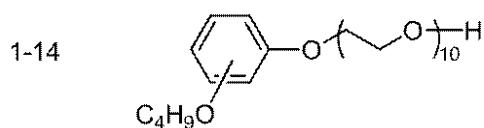
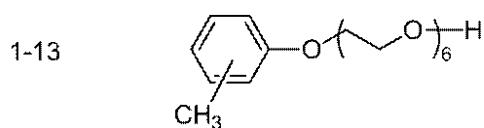


【 0 1 1 1 】

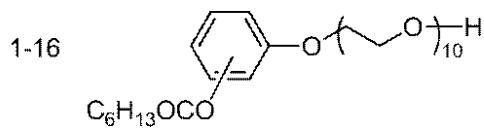
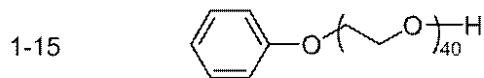
## 【化13】



10



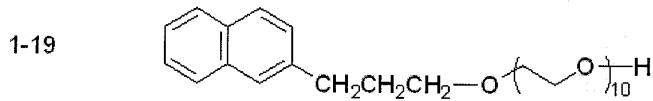
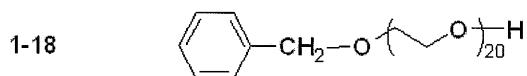
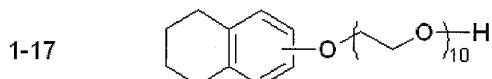
20



## 【0112】

## 【化14】

30



40

## 【0113】

一般式(2)で表される化合物において、Zで表されるアルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、好ましくは炭素原子数4~18である。Lは好ましくは-O-である。ポリオキシエチレン鎖及びポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数の合計は、好ましくは6~50、より好ましくは10~30、最も好ましくは12~28である。

## 【0114】

一般式(2)で表される化合物は、現像液中に1種単独で用いてもよいし2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

一般式(2)で表される化合物の含有量は、現像液中1~20質量%が好ましく、より好ましくは2~10質量%である。添加量が上記範囲内において、本発明の効果が良好に

50

達成される。

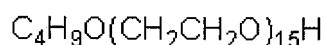
【0115】

以下に一般式(2)で表される化合物の具体例を示す。

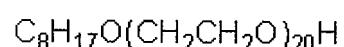
【0116】

【化15】

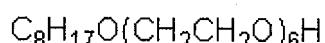
2-1



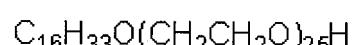
2-7



2-2



2-8

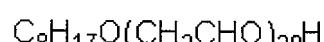


10

2-3



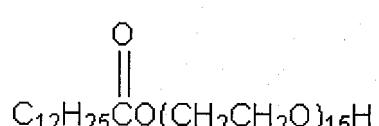
2-9



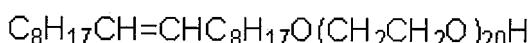
2-4

2-10

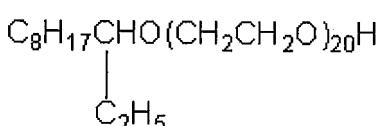
20



2-5



2-6



30

【0117】

一般式(1)における $n_1$ 及び $m_1$ の合計が6~50、かつ一般式(2)における $n_2$ 及び $m_2$ の合計が6~50であることが好ましく、 $n_1$ 及び $m_1$ の合計が10~30であり、かつ $n_2$ 及び $m_2$ の合計が10~30であることがより好ましく、 $n_1$ 及び $m_1$ の合計が12~28であり、かつ $n_2$ 及び $m_2$ の合計が12~28であることが最も好ましい。

40

一般式(1)と一般式(2)の化合物の混合質量比は、0.1/99.9~99.90.1が好ましく、より好ましくは0.5/99.5~99.5/0.5であり、更に好ましくは1/99~99/1である。

一般式(1)及び(2)で表される化合物は、市場において、一般に入手することができる。市販品の例として、花王石鹼製、三洋化成製、日本乳化剤製、竹本油脂製などのものが挙げられる。

【0118】

本発明に用いられる現像液は、一般式(1)及び(2)で表される化合物以外の界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等)を含有することができる

50

。ノニオン界面活性剤及び両性イオン活性剤が好ましく、ノニオン界面活性剤がより好ましい。

ノニオン型界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンジグリセリン類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等が挙げられる。

また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等のアニオン、ノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。上記の一般式(1)及び(2)で表される化合物以外の界面活性剤の合計使用量は特に限定されないが、好ましくは現像液の全質量に基づいて0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%、更に好ましくは1~10質量%である。

#### 【0119】

本発明において用いられる現像液は、上記一般式(1)及び(2)で表される化合物を含有し、水を主成分(水を60質量%以上含有)とする水溶液であることが好ましい。現像液のpHは、好ましくは2~11、より好ましくは3~10.7、更に好ましくは4~10.5、最も好ましくは6~10である。

#### 【0120】

本発明に係る現像液は、有機溶剤を含有することが好ましい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、極性溶剤、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)等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、ハロゲン化炭化水素類(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクロレン、モノクロルベンゼン等)が挙げられる。

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

#### 【0121】

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

10

20

30

40

50

## 【0122】

本発明で使用する現像液には、pH緩衝剤を含ませることが好ましい。pH緩衝剤としては、pH2～10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ンモニウムイオン、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及びそのアンモニウム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する効果を有する。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオン及び水溶性のアミン化合物及びそのアンモニウムイオンの組み合わせである。10

## 【0123】

炭酸イオン及び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、炭酸イオン及び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。アルカリ金属塩は単独でも、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0124】

pH緩衝剤として(a)炭酸イオン及び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、現像液の全質量に対して0.05～5mol/Lが好ましく、0.1～2mol/Lがより好ましく、0.2～1mol/Lが特に好ましい。20

## 【0125】

水溶性のアミン化合物は、特に限定されないが、水溶性を促進する基を有している水溶性アミンが好ましい。好ましくは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Nヒドロキシエチルモルホリン、グリシン、イミノニ酢酸、アラニン、タウリン等が挙げられる。添加量は、現像液の全質量に対して0.01～10質量%が好ましく、0.01～8質量%がより好ましく、0.05～5質量%が特に好ましい。

## 【0126】

また、本発明で使用する現像液に水溶性高分子化合物を含有させることにより、現像とガム液処理を1液で行うことが可能となる。本発明に係る現像液に用いられる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、纖維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。30

## 【0127】

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質量%水溶液の粘度が10～100mPa/secの範囲にあるものである。

## 【0128】

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、小麦等の澱粉を酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、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。

## 【0129】

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質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好まし40

い。

【0130】

本発明に係る現像液は更に、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。

【0131】

上記の現像液は、平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、前述の自動現像機に適用することが好ましい。

【0132】

本発明の平版印刷版原版から平版印刷版を作製する方法においては、必要に応じ、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といった利点が生じ得る。更に、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、全面後加熱若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

10

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。

【実施例】

【0133】

20

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0134】

実施例1～36及び比較例1～14

[平版印刷版原版の作製]

(支持体1の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板( J I S A 1 0 5 0 )に、以下の工程により表面処理を施した。

【0135】

(a) アルカリエッティング処理

30

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70の水溶液を用いてスプレーによるエッティング処理を行い、アルミニウム板を10g/m<sup>2</sup>溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0136】

(b) デスマット処理

温度30の硝酸水溶液で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0137】

(c) 電気化学的粗面化処理

40

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温50であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0138】

50

## (d) アルカリエッティング処理

カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液を、温度50でスプレーしてエッティング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

## (e) デスマット処理

温度35で4秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いた硫酸水溶液は、陽極酸化処理工程で発生した廃液を用いた。

## (f) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各6m、第一及び第二給電部長各3m、第一及び第二給電極部長各2.4m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度20であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0139】

## (g) ポリビニルホスホン酸処理

4g/Lのポリビニルホスホン酸を含有する40の水溶液に10秒間浸漬し、20のカルシウムイオン濃度が75ppmの脱塩水（洗浄時間4秒）及び純水（洗浄時間4秒）を用いて洗浄し、乾燥した。カルシウムイオンの付着量は1.92g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0140】

かくして得られた支持体1の中心線平均粗さ（JIS B 0601によるRa表示）を直径2μmの針を用いて測定したところ0.25μmであった。

## 【0141】

## (感光層1の形成)

支持体上1に、下記組成の感光層用塗布液1をバー塗布し、温風式乾燥装置にて100で1分間乾燥させ、乾燥塗布質量が1.4g/m<sup>2</sup>の感光層1を形成した。

## 【0142】

## &lt;感光層用塗布液1&gt;

・重合性化合物（M-1）	3.6 質量部
・バインダーポリマー（B-1）（質量平均分子量：47000）	2.4 質量部
・増感色素（D-1）	0.32 質量部
・重合開始剤（I-1）	0.61 質量部
・連鎖移動剤（S-2）	0.57 質量部
・重合禁止剤	0.020 質量部

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩

・フタロシアニン分散物 0.71 質量部

（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（質量平均分子量：6万、共重合モル比：83/17））

：10質量部、シクロヘキサン：15質量部）

・フッ素系界面活性剤（F-1）（質量平均分子量：11000） 0.016 質量部

・メチルエチルケトン 4.7 質量部

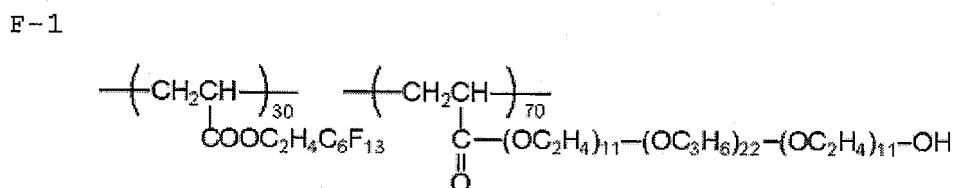
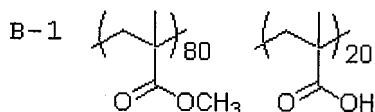
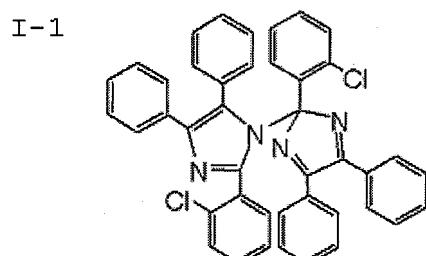
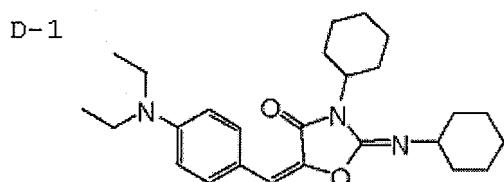
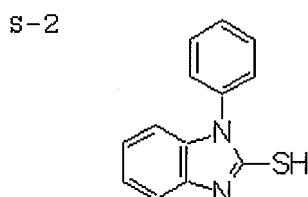
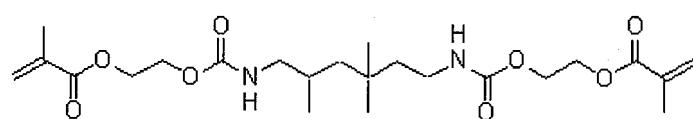
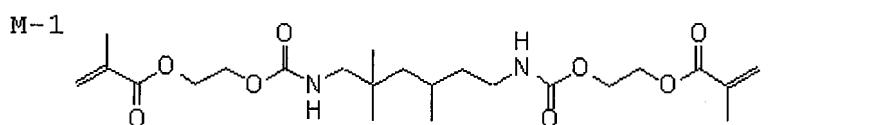
・プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5 質量部

## 【0143】

上記感光層用塗布液1に用いた、重合性化合物（M-1）、バインダーポリマー（B-1）、増感色素（D-1）、重合開始剤（I-1）、連鎖移動剤（S-2）及びフッ素系界面活性剤（F-1）の構造を以下に示す。

## 【0144】

## 【化16】



## 【0145】

## (保護層1の形成)

感光層上に、下記組成の保護層用塗布液1をバー塗布し、温風式乾燥装置にて125で34秒間乾燥させ、乾燥塗布量が1.8g/m<sup>2</sup>の保護層1を形成し平版印刷版原版1を作製した。

## 【0146】

## &lt;保護層用塗布液1&gt;

- ・下記雲母分散液 1.67g
- ・スルホン酸変性ポリビニルアルコール 2.17g
- （ゴーセランCKS-50、日本合成化学（株）製（ケン化度：99モル%、平均重合度：300、変性度：約0.4モル%））
- ・界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製） 0.16g
- ・水 43.6g

## 【0147】

10

20

30

40

50

## (雲母分散液)

水 368 g に合成雲母(ソマシフ M E - 100、コーブケミカル社製、アスペクト比: 1000 以上) 32 g を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法) 0.5  $\mu\text{m}$  になる迄分散し、雲母分散液を得た。

## 【0148】

## [平版印刷版原版 2 の作製]

## (支持体 2 の作製)

厚さ 0.24 mm 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 100 A / dm<sup>2</sup> 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% 硫酸水溶液溶液中で、25、電流密度 10 A / dm<sup>2</sup>、電圧 15 V 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 2 を作製した。その表面粗さを測定したところ、0.44  $\mu\text{m}$  (JIS B0601 による Ra 表示) であった。

## 【0149】

## (感光層 2 の形成)

前記支持体 2 上に、下記組成の感光層用塗布液 2 をバー塗布した後、90 で 60 秒間オーブンで乾燥し、乾燥塗布量 1.3 g / m<sup>2</sup> の感光層 2 を形成した。

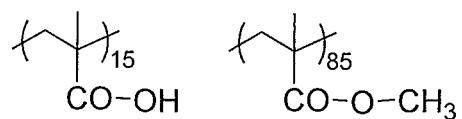
## 【0150】

## &lt;感光層用塗布液 2 &gt;

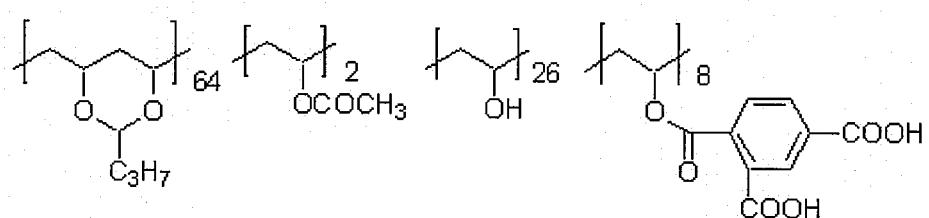
・下記バインダーポリマー(1)(質量平均分子量: 5 万)	0.04 g	
・下記バインダーポリマー(2)(質量平均分子量: 8 万)	0.30 g	
・上記重合性化合物(M-1)	0.17 g	
・下記重合性化合物(M-2)	0.51 g	
・下記増感色素(1)	0.03 g	
・下記増感色素(2)	0.015 g	30
・下記増感色素(3)	0.015 g	
・上記重合開始剤(I-1)	0.13 g	
・連鎖移動剤: メルカプトベンゾチアゾール	0.01 g	
・フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g	
(顔料: 15 質量部、分散剤(アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体(質量平均分子量: 6 万、共重合モル比: 83 / 17))		
: 10 質量部、シクロヘキサン: 15 質量部)		
・熱重合禁止剤	0.01 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩		
・上記フッ素系界面活性剤(F-1)	0.001 g	40
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.5 g	
・メチルエチルケトン	8.0 g	

## 【0151】

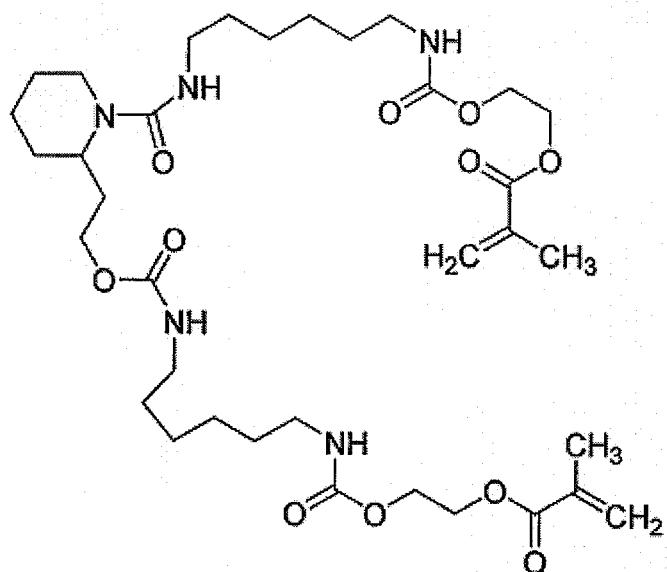
## 【化17】



バインダーポリマー(1) (酸価=85mgKOH/g)



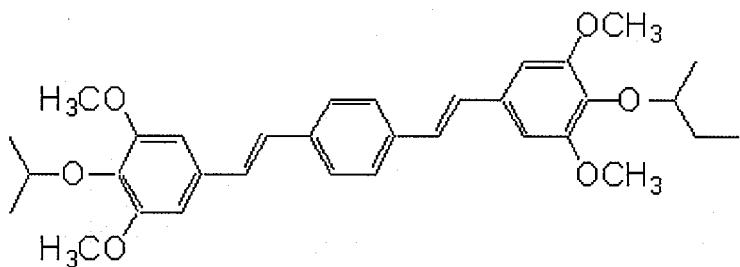
バインダーポリマー(2) (酸価=66mgKOH/g)



重合性化合物(M-2)

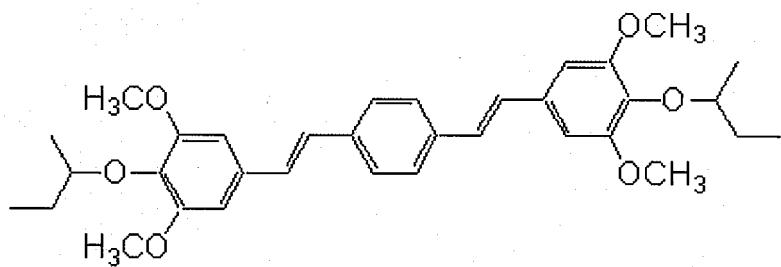
## 【0152】

## 【化18】



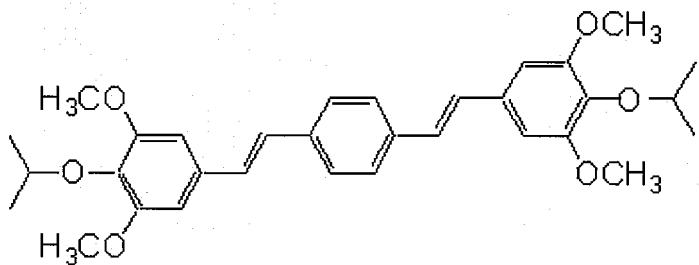
増感色素(1)

10



増感色素(2)

20



増感色素(3)

30

## 【0153】

## (保護層2の形成)

前記感光層上に、下記組成の保護層用塗布液2をバーを用いて塗布した後、125で70秒間乾燥して、乾燥塗布量が1.2g/m<sup>2</sup>の保護層2を形成し、平版印刷版原版2を得た。

## 【0154】

## &lt;保護層用塗布液2&gt;

・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、鹼化度=86.5-89.5モル%、粘度=4.6-5.4mPa·s(20、4質量%水溶液中))	40
・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、鹼化度=98.0-99.0モル%、粘度=5.2-6.0mPa·s(20、4質量%水溶液中))	40
・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

## 【0155】

## (露光、現像及び印刷)

上記各平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd製Violent半導体レーザープレートセッターV×9600(InGaN系半

50

導体レーザー（発光波長  $405\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$  / 出力  $30\text{ mW}$ ）を搭載）により画像露光した。画像露光は、解像度  $2438\text{ dpi}$  で、富士フィルム（株）製 FMスクリーン（T AFFETA 20）を用い、50%の平網を、版面露光量  $0.05\text{ mJ/cm}^2$  で実施した。

#### 【0156】

次いで、100、30秒間のプレヒートを行った後、表-1に記載の平版印刷版原版と現像液を用い、図1に示すような構造の自動現像機にて現像処理を実施した。自動現像機は、ポリブチレンテレフタレート製の纖維（毛の直径  $200\text{ }\mu\text{m}$ 、毛の長さ  $17\text{ mm}$ ）を植え込んだ外径  $50\text{ mm}$  のブラシロールを1本有し、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速  $0.52\text{ m/sec}$ ）させた。処理液の温度は  $28^\circ\text{C}$  であった。  
10 平版印刷版原版の搬送は、搬送速度  $100\text{ cm/min}$  で行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は  $80^\circ\text{C}$  であった。

表-1における現像液中の各成分の量は g 単位で表示した。現像液の pH 調整は水酸化ナトリウムと磷酸を用いて行ない、イオン交換水を用いて、最終的に総量  $1\text{ L}$  に調製した。  
。

#### 【0157】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1
平版印刷版原版	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
現像液 イオン交換水 JE66	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1-フェニル-2-ブロモ-1-エタノール	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
N-(2-ヒドロキシエチル)モルヒネ	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエチルアミン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
オカクシエ30%	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
オカクシエ7%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ハーフホーフ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
化合物1 A	45	40	25	10	40	40							25
化合物1 B							40						
化合物1 C								30					
化合物1 D									30				
化合物1 E										40			
化合物1 F											30		
化合物1 G												30	
化合物2 A	5	10	25	40			10	20		10	20		
化合物2 B					10							20	
比較用化合物C 1						10							25
pH	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8

表1

【表2】

表1(続き-1)

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例						
平版印刷版原版	2	3	4	5	6	7	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	
現像液	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
イソ交換水	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
JE66	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
1-フェニキシ-2-ブロボノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
オタノール	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
N-(2-ヒドロキシエチル)モルヒン	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	
トリエチルアミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
オカクエストE30 30%	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
ハイドロ-ジ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
化合物1 A	50						40			60	80	40	40	
化合物1 B		50						40						
化合物1 C									40					
化合物1 D														
化合物1 E			50											
化合物1 F				50										
化合物1 G					50									
化合物2 A							10			15	20	10	10	
化合物2 B								10						
化合物2 C									10					
比較用化合物C 1						50								
pH	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.5	

【表3】

表1(続き-2)

	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	実施例 3 0	実施例 3 1	比較例 8
平版印刷版原版	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
現像液交換水	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
NaHCO <sub>3</sub>	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
水 <sup>1</sup> /アノニア <sup>2</sup>	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
1-ブチルキシ-2-ブチルアノニア <sup>2</sup>	10.00	10.00	10.00	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
カタエリストE30 30%	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
アノニア <sup>2</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TSA739 15%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
化合物1 A	40	40	10	40	40	40	40	40	40	40	40	40	25
化合物1 B													
化合物1 C										30			
化合物1 D										30			
化合物1 E											40		
化合物1 F												30	
化合物1 G													30
化合物2 A	10	10	40	10				10		20			
化合物2 B											10		20
化合物2 C													25
比較用化合物C 1													
p H	9.8	9.8	9.8	7.5	5.0	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8

【表4】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36
平版印刷版原版	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1
現像液	4オン交換水	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
NaHCO <sub>3</sub>	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
オクタ-4-ル	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
1-7エ/キ-2-7°ヨハ-/J-4	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
オクタクエストE30 30%	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
バイオホープ°	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TSA739 15%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
化合物1 A	50							40				
化合物1 B	50								40			
化合物1 C										40		
化合物1 D												
化合物1 E												
化合物1 F											60	80
化合物1 G												
化合物2 A												
化合物2 B												
化合物2 C												
比較用化合物C 1										50		
p H	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8

表1(続きー3)

## 【0161】

上記現像液中、商品名で表示した成分は以下に示す通りである。

ペノンJ E 6 6 (ヒドロキシプロピル化澱粉、日澱化学社製)

オクタクエストE - 3 0 (エチレンジアミンジコハク酸塩、InnoSpec Specialty Chemicals社製)

バイオホープ (2-プロモ-2-ニトロプロパン-1、3-ジオール、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンの混合物、ケイ・アイ化成社製)

10

20

30

40

50

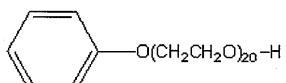
T S A 7 3 9 (シリコン系消泡剤、G E 東芝シリコーン社製)

また、化合物 1 A ~ 1 G、化合物 2 A ~ 2 C 及び比較用化合物 C 1 の構造式を以下に示す。

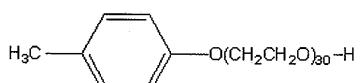
【0162】

【化19】

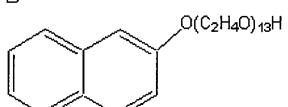
化合物 1 A



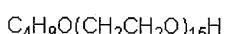
化合物 1 G



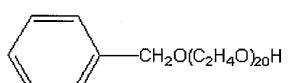
化合物 1 B



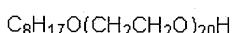
化合物 2 A



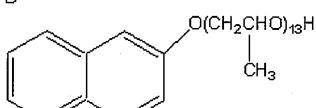
化合物 1 C



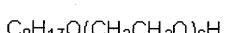
化合物 2 B



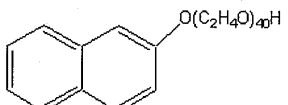
化合物 1 D



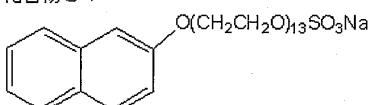
化合物 2 C



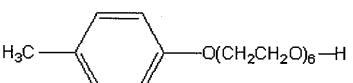
化合物 1 E



比較用化合物 C 1



化合物 1 F



【0163】

得られた平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水 (E U - 3 (富士フィルム (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 T R A N S - G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、毎時 6000 枚の印刷速度で印刷を行った。

【0164】

〔評価〕

処理性、汚れ防止性、耐刷性並びに現像液の溶解性、保存安定性を以下のように評価した。結果を表 2 に示す。

< 処理性 >

平版印刷版原版を上記の条件で 1 週間かけて  $500 \text{ m}^2$  現像処理した際に、自動現像機の槽壁に付着したカスの発生状況を目視観察して処理性を評価した。発生したカスは、主として保護層のバインダーに起因するものである。カスの発生がない場合： 、カスの発生が僅かにある場合：○ 、カスの発生あるが許容レベルの場合： 、カスの発生が多く槽壁に付着したカスの洗浄に長時間を要する場合： × 、カスの発生が顕著で、槽壁に付着したカスが洗浄しても除去できない場合： × と評価した。

【0165】

< 汚れ防止性 >

平版印刷版について上記の条件で印刷を行い、1 万枚印刷した後における非画像部のブ

10

20

30

40

50

ランケットの汚れを目視で評価した。プランケットの汚れがない場合： 、プランケットの汚れが殆どない場合：○ 、プランケットの汚れが僅かにあるが実施可能レベルの場合： 、プランケットの汚れが少しある場合： × 、プランケットの汚れがかなりある場合： × と評価した。

【 0 1 6 6 】

<耐刷性>

印刷枚数を増やしていくと徐々に平版印刷版の画像部が磨耗しインキ受容性が低下し、これに伴い、印刷物における画像のインキ濃度が低下する。そこで、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（作製直後）を評価した。また、平版印刷版の作製後、温度 25 、湿度 60 % の環境下で 1 週間放置した平版印刷版について、上記の条件で印刷を行い、耐刷性（ 1 週間後）を同様に評価した。  
10

<溶解性>

現像液の調液時に溶解性を目視評価した。液に濁りがない場合： 、液が僅かに濁っている場合：○ 、不溶物があるが加温すれば溶解する場合： 、不溶物があり加温しても僅かに濁っている場合： × 、液が濁って加熱しても溶解しない場合： × と評価した。

【 0 1 6 7 】

<保存安定性>

現像液を調液後、 45 と冷蔵条件(5 )に 1 カ月保存して、濁りや液の分離などを目視観察した。濁りや液の分離の発生がない場合： 、僅かに濁りや液の分離があるが軽く攪拌すると均一になる場合：○ 、濁りや液の分離があるが攪拌すると均一になり許容レベルの場合： 、濁りや液の分離があり攪拌しても僅かに濁りが取れない場合： × 、濁りや液の分離が顕著な場合： × と評価した。  
20

【 0 1 6 8 】

【表5】

表2

	処理性	汚れ防止性	耐刷性 (× 1000 枚)		溶解性	保存安定性
			作製直後	1週間後		
実施例 1	○	○	50	48	○	○
実施例 2	○	○	50	50	○	○
実施例 3	○	○	50	48	○	○
実施例 4	○△	○	50	49	○	○
実施例 5	○△	○	48	48	○	○
実施例 6	○△	○	48	48	○△	○△
実施例 7	○△	○	50	47	○	○
実施例 8	○	○	50	50	○	○
実施例 9	○	○	50	46	○	○
実施例 10	○	○	48	48	○△	○△
実施例 11	○△	○	50	50	○△	○△
実施例 12	○	○	48	48	○△	○△
比較例 1	△×	○	47	45	○	△
比較例 2	△×	○	48	45	○	△
比較例 3	△×	○	50	48	○	△
比較例 4	×	○	43	40	×	×
比較例 5	×	○△	35	33	×	×
比較例 6	△×	○△	48	48	△	△×
比較例 7	×	△	24	26	×	×
実施例 13	○△	○	50	48	○	○
実施例 14	○△	○	48	46	○	○
実施例 15	○△	○	48	46	○△	○△
実施例 16	○	○	50	48	○	○
実施例 17	○△	○	47	48	○	○
実施例 18	○△	○	49	47	○	○
実施例 19	○△	○	49	47	○	○

10

20

30

40

【0169】

## 【表6】

表2(続き)

	処理性	汚れ防止性	耐刷性 (×1000枚)		溶解性	保存安定性
			作製直後	1週間後		
実施例20	○△	○△	48	48	○△	○△
実施例21	○	○	49	48	○	○
実施例22	○△	○	50	48	○	○△
実施例23	○△	○	49	49	○	○△
実施例24	○△	○	48	48	○	○
実施例25	○△	○	50	48	○△	○△
実施例26	○△	○	50	47	○	○
実施例27	○	○	49	49	○	○
実施例28	○△	○	50	46	○	○△
実施例29	○△	○△	47	47	○	○
実施例30	○△	○△	48	48	○	○△
実施例31	△	○	47	47	○	△
比較例8	△×	○	49	49	○	△×
比較例9	△	○	49	45	○	△×
比較例10	×	×	41	37	△	×
比較例11	×	×	36	33	△	×
比較例12	×	△	49	49	△	△
比較例13	△×	×	48	48	△	×
比較例14	×	×	30	28	△	×
実施例32	○	○	50	49	○	○△
実施例33	○	○	47	46	○	○△
実施例34	○△	○△	46	47	○	○△
実施例35	○	○	49	49	○	○
実施例36	○	○	50	49	○	○△

## 【0170】

表2の結果から明らかな様に、本発明の平版印刷版の作製方法は、弱酸性～弱アルカリ性領域においても、良好な処理性を有し、現像槽中にカスを生じることがなく、汚れ防止性及び耐刷性に優れた平版印刷版を提供することができる。また、平版印刷版作製後の置き版による耐刷性の低下が殆どない。更に、使用する現像液は保存安定性にもすぐれている。

## 【0171】

## 実施例37～40

平版印刷版原版1及び2に対して、版面露光量を0.3mJ/cm<sup>2</sup>に変更した以外は前記実施例1と同様にして画像露光した。次いで、プレヒート処理を行わず、平版印刷版原版1に対しては前記実施例2及び13で使用した現像液を用い、上記と同様の処理及び印刷テストを行い、平版印刷版原版2に対しては前記実施例21及び32で使用した現

10

20

30

40

50

像液を用い前記実施例 1 と同様にして現像、印刷を行った。実施例 2、13、21 及び 32 と同様に良好な結果が得られた。

【符号の説明】

【0172】

4 平版印刷版原版

6 現像部

10 乾燥部

16 搬送ローラ

20 現像槽

22 搬送ローラ

10

24 プラシローラ

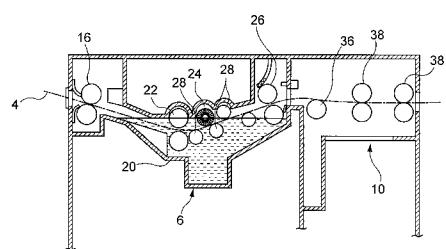
26 スクイズローラ

28 バックアップローラ

36 ガイドローラ

38 串ローラ

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-322618 (JP, A)  
特開2008-058384 (JP, A)  
特開2008-033087 (JP, A)  
特開2005-331801 (JP, A)  
特開2005-300636 (JP, A)  
特開2005-134657 (JP, A)  
特開2002-091015 (JP, A)  
特開2001-125281 (JP, A)  
国際公開第2009/040104 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7/00, 7/32