

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5319097号
(P5319097)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 504
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/004 505
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/11 501
	G03F 7/00 503

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2007-269299 (P2007-269299)	(73) 特許権者	590000846
(22) 出願日	平成19年10月16日(2007.10.16)		イーストマン コダック カンパニー
(65) 公開番号	特開2009-98368 (P2009-98368A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(43) 公開日	平成21年5月7日(2009.5.7)		スター ステート ストリート 343
審査請求日	平成22年10月12日(2010.10.12)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型平版印刷版原版及びその製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 基板上に、(2) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び光熱変換材料を含有する下層、並びに(3) カルボン酸基又は酸無水物基を有する水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有する最上層を有して成るポジ型平版印刷版原版であって、

前記下層が、(a) パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び/又は(b) シロキサン基を有するポリマーを含有し、

下層固形分中の、ポリマー(a)及び/又はポリマー(b)の総量が3～10質量%である

ポジ型平版印刷版原版。

10

【請求項 2】

前記パーフルオロアルキル基を有するポリマーが、ポリオキシアルキレン基をさらに有している請求項 1 に記載のポジ型平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記シロキサン基を有するポリマーが、ポリオキシアルキレン基をさらに有している請求項 1 に記載のポジ型平版印刷版原版。

【請求項 4】

下層中の、ポリマー(a)及びポリマー(b)の割合が質量比で15：85～85：15である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポジ型平版印刷版原版。

【請求項 5】

20

前記最上層が、光熱変換材料を実質的に含まない請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポジ型平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記最上層が、pH が 12 未満のアルカリ性現像剤に可溶性である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポジ型平版印刷版原版。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポジ型平版印刷版原版を画像様に露光した後、ネガ型 PS 版用現像液で現像することを特徴とするポジ型平版印刷版原版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、平版印刷版原版及びその製版方法に関し、特に、デジタル信号に基づいて固体レーザー又は半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成できる、いわゆる CTP (computer to plate) 版として用いられる赤外線感受性又は感熱性の平版印刷版原版、特にポジ型平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版原版として、感光性画像形成層を持つ平版印刷版原版 (PS 版) が知られている。PS 版には、基本的にネガ型版とポジ型版の 2 種類がある。ネガ型版は露光時にネガフィルムを使用し、その後ネガ型版用現像液で現像され、未露光部の感光層が除去され、露光により不溶化した部分が画像として残る。ポジ型版は露光時にポジフィルムを使用し、その後ポジ型版用現像液で現像され、露光により可溶化された露光部の感光層が除去され、未露光部分が画像として残る。

20

【0003】

ポジ型版用現像液は、一般的に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等に代表されるアルカリ金属の珪酸塩、リン酸塩、炭酸塩、水酸化物等の無機強アルカリ成分を含有し、高 pH 水溶液である。一方、ネガ型版用現像液は、ネガ型版の組成にもよるが、通常、水を主体とし、少量の有機溶剤を含み、これらに加えて、有機アミン類、界面活性剤等を含んで構成される。ネガ型版用現像液は、無機強アルカリ成分は含まず、相対的に低 pH (7 ~ 11.5) 水溶液である。

30

【0004】

近年、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル信号に対応した光照射により画像形成層に直接画像を書き込む方法が開発されている。この方法を平版印刷版原版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接、平版印刷版原版に画像を形成する CTP システムが注目されている。光照射の光源として、近赤外線又は赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーを用いる CTP システムは、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、そのシステムに用いる平版印刷版原版が明室での取り扱いが可能であること、などの利点を有している。特に、波長 760 nm ~ 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、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きている。

40

【0005】

CTP システムのポジ型平版印刷版原版では、露光時から、現像、製版、印刷までの各工程でのポジ型平版印刷版原版の特性を向上させるために、画像形成層の構成を下層と上層との 2 層構成とし、下層、上層の成分構成を種々に変えて、所望の特性を得ようとしている。

【0006】

例えば、特開 2000 - 131831 公報には、最上層が IR - 感受性で且つ水性アルカリ性現像液に関して非浸透性であって、下層が、水性アルカリ性溶液中に可溶性のポリマーを含み、下層及び最上層の少なくとも 1 つが界面活性剤を含むヒートモード画像形成

50

要素が開示されている。

【 0 0 0 7 】

特開 2 0 0 0 - 2 2 1 6 6 9 公報及び特開 2 0 0 0 - 2 2 1 6 7 0 公報には、最上層が I R - 感受性で且つ水性アルカリ性現像液に関して非浸透性であって、シロキサン界面活性剤を含み、下層が、水性アルカリ性溶液中に可溶性のポリマー及びシロキサン界面活性剤を含む平版印刷版の作製方法が開示されている。

【 0 0 0 8 】

特開 2 0 0 3 - 2 9 4 1 2 公報には、上部感熱層が、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、赤外線吸収染料、界面活性剤を含み、下層が、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び界面活性剤を含むポジ型平版印刷版用原版が開示されている。

10

【 0 0 0 9 】

特開 2 0 0 3 - 8 4 4 3 0 公報には、上層が、第一ポリマー物質を含み、インク受容性であり且つ水性アルカリ性現像液中に不溶性であり、下層である吸収層が、光熱転換物質から、又は光熱転換物質と任意に界面活性剤もしくは界面活性剤の混合物との混合物からなる熱画像化可能構成体が開示されている。

【 0 0 1 0 】

特開 2 0 0 2 - 1 9 6 4 9 1 公報には、共重合体を 5 0 質量 % 以上と、光を吸収して発熱する化合物とを含有する層と、フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を 5 0 質量 % 以上と、光を吸収して発熱する化合物とを含有する層とを順次積層してなる赤外線レーザ用感光性画像形成材料が開示されている。

20

【 0 0 1 1 】

C T P システムのポジ型平版印刷版原版は、通常、ポジ型 P S 版用現像液に類似した組成の現像液を用いて現像する。ポジ型 P S 版用現像液は、アルカリ金属の珪酸塩、リン酸塩、炭酸塩、水酸化物等の無機強アルカリ成分を含有する高 p H 溶液を用いる。ポジ型 P S 版用現像液を用いると、無機強アルカリ成分に起因するアルミスラッジが発生することが知られており、更には、ポジ型現像液は疲労しやすく、液交換の時期が早いという問題がある。

【 0 0 1 2 】

一方、ネガ型 P S 版用現像液（以下、「ネガ用現像液」ともいう）は、無機強アルカリ成分は含まず、また高 p H 溶液でもないのので、上述のポジ型 P S 版用現像液特有の問題は生じない。また、現像液交換のサイクルが長いという利点がある。従って、ネガ用現像液を用いて、C T P ポジ型平版印刷版を現像する試みが一部でなされているが、感度（露光スピードと現像スピードを併せたもの）が低く、満足のいく結果が得られていない。

30

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 1 3 1 8 3 1 公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 2 2 1 6 6 9 公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 2 2 1 6 7 0 公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 2 9 4 1 2 公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 8 4 4 3 0 公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 1 9 6 4 9 1 公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

従って、本発明の目的は、ネガ用現像液を用いて現像できる C T P ポジ型平版印刷版原版を提供することである。さらには、感度の高い赤外線感受性又は感熱性のポジ型平版印刷版原版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明は、（ 1 ）基板上に、（ 2 ）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び光熱変換材料を含有する下層、並びに（ 3 ）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有する最上層を有して成るポジ型平版印刷版原版であって、

50

前記下層が、(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び/又は(b)シロキサン基を有するポリマーを含有するポジ型平版印刷版原版を提供する。

【0015】

また、本発明は、(1)基板上に、(2)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び光熱変換材料を含有する下層、並びに(3)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有する最上層を有して成り、そして前記下層は、(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び/又は(b)シロキサン基を有するポリマーを含有するポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光した後、ネガ型PS版用現像液で現像することを特徴とする平版印刷版原版の製版方法も提供する。

【発明の効果】

10

【0016】

本発明の平版印刷版原版は、高い感度を有する。本明細書で、「感度」という用語を用いる場合、露光スピードと現像スピードとを併せた効率をいう。平版印刷版原版の感度が高いとは、低露光量で画像形成できることいい、露光から製版までのエネルギー効率が低いことを意味する。

【0017】

更に、本発明の平版印刷版原版は、ネガ型PS版用現像液を用いて製版することができる。本発明の製版方法は、現像時のアルミスラッジの発生がなく、現像液交換頻度が少ない。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0018】

本発明の平版印刷版原版は基板上に下層を有し、下層上に最上層を有している。下層及び最上層は平版印刷版原版の画像形成層を構成している。基板と下層の間には必要に応じて中間層が形成されてもよいが、下層と最上層との間には中間層が無いことが好ましい。基板の裏面には必要に応じてバックコート層が形成されていてもよい。原版製造を簡略化する観点から、基板の表面に下層が接触して形成され、当該下層表面に最上層が接触して形成されることが好ましい。

【0019】

<下層>

本発明の平版印刷版原版を構成する下層は、アルカリ性水溶液に可溶性又は分散性の樹脂を含む。アルカリ性水溶液に可溶性又は分散可能であるためには、前記樹脂が少なくとも、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、活性イミノ基、スルホンアミド基等の官能基を有することが好ましい。したがって、下層に用いる、アルカリ性水溶液に可溶性又は分散性の樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、活性イミノ基、スルホンアミド基及びその組合せ等の官能基を有するエチレン性不飽和モノマーを1つ以上含むモノマー混合物を重合することによって好適に生成することができる。

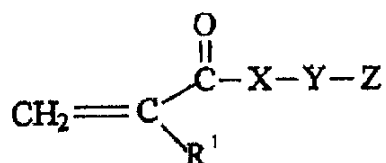
30

【0020】

前記エチレン性不飽和モノマーは下式：

【化1】

40



【0021】

(式中、R¹は、水素原子、C₁₋₂₂の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、C₁₋₂₂の直鎖

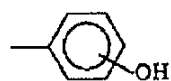
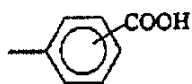
50

状、分枝状、又は環状置換アルキル基、 C_{6-24} のアリール基又は置換アリール基であって、置換基は C_{1-4} アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ケト基、エステル基、アルコキシ基、又はシアノ基から選択され；Xは、O、S、及び NR^2 であり、 R^2 は水素、 C_{1-22} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、 C_{1-22} の直鎖状、分枝状又は環状置換アルキル基、 C_{6-24} のアリール基又は置換アリール基であって、置換基は C_{1-4} アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ケト基、エステル基、アルコキシ基、又はシアノ基から選択され；Yは、単結合、或いは、 C_{1-22} の直鎖状、分枝状又は環状アルキレン、アルキレンオキシアルキレン、ポリ(アルキレンオキシ)アルキレン、アルキレン-NHCONH-であり；Zは水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、 $-C_6H_4-SO_2NH_2$ 、 $-C_6H_3-SO_2NH_2(-OH)$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-PO_3H_2$ 、又は下式

10

【0022】

【化2】



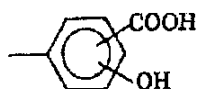
20

【0023】

又は

【0024】

【化3】



30

【0025】

で表される基である)

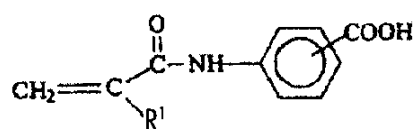
で表される化合物又はその混合物となることができる。

【0026】

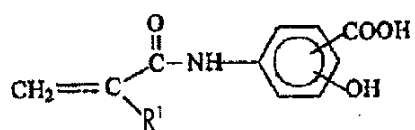
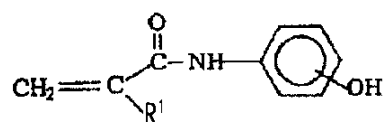
前記エチレン性不飽和モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸の他に、下式で表される化合物及びその混合物が含まれる。

【0027】

【化 4】



10



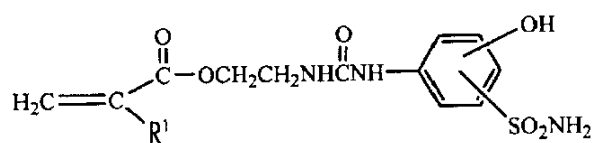
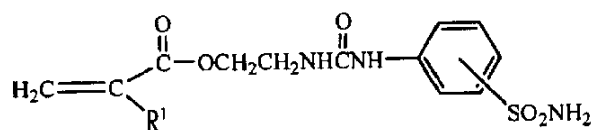
20

【 0 0 2 8 】

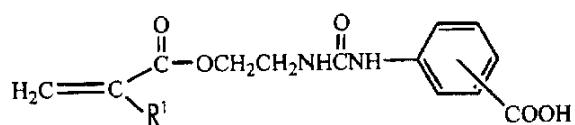
【化 5】



30

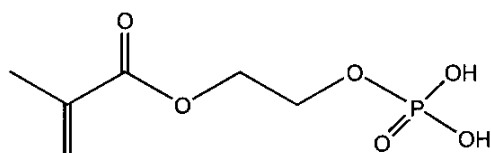


40

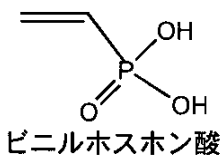


【 0 0 2 9 】

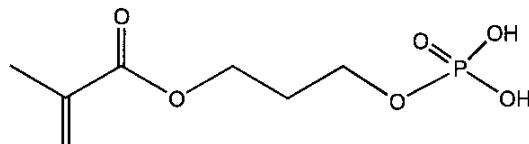
【化 6】



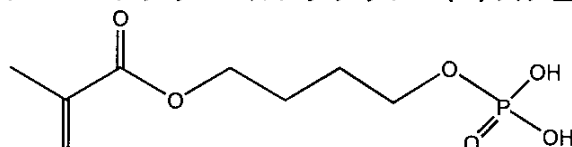
エチレングリコールメタクリレートホスマー（「ホスマー M」ユニケミカル製）



ビニルホスホン酸



1,3-プロピレングリコールメタクリレートホスフェート



1,4-n-ブチレングリコールメタクリレートホスフェート

【 0 0 3 0 】

前記モノマー混合物は、その他のエチレン性不飽和モノマーを含むことができる。その他のエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロロエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、テトラヒドロアクリレートのようなアクリル酸エステル類；

【 0 0 3 2 】

フェニルアクリレート、フルフリルアクリレートのようなアリールアクリレート類；

【 0 0 3 3 】

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、アミルメタクリレートヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル類；

【 0 0 3 4 】

フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートのようなアリールメタクリレート類；

【 0 0 3 5 】

N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、

10

20

30

40

50

N - ブチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - ヘプチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミドのようなN - アルキルアクリルアミド類；

N - フェニルアクリルアミド、N - トリルアクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - ナフチルアクリルアミド、N - ヒドロキシフェニルアクリルアミドのようなN - アリールアクリルアミド類；

【 0 0 3 6 】

N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド、N , N - ジブチルアクリルアミド、N , N - ジブチルアクリルアミド、N , N - ジイソブチルアクリルアミド、N , N - ジエチルヘキシルアクリルアミド、N , N - ジシクロヘキシルアクリルアミドのようなN , N - ジアルキルアクリルアミド類；

10

【 0 0 3 7 】

N - メチル - N - フェニルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルアクリルアミド、N - 2 - アセトアミドエチル - N - アセチルアクリルアミドのようなN , N - アリールアクリルアミド類；

【 0 0 3 8 】

N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - プロピルメタクリルアミド、N - ブチルメタクリルアミド、N - t - ブチルメタクリルアミド、N - エチルヘキシルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルメタクリルアミドのようなN - アルキルメタクリルアミド類；

20

【 0 0 3 9 】

N - フェニルメタクリルアミド、N - ナフチルメタクリルアミドのようなN - アリールメタクリルアミド類；

【 0 0 4 0 】

N , N - ジエチルメタクリルアミド、N , N - ジプロピルメタクリルアミド、N , N - ジブチルメタクリルアミドのようなN , N - ジアルキルメタクリルアミド類；

【 0 0 4 1 】

N , N - ジフェニルメタクリルアミドのようなN , N - ジアリールメタクリルアミド類；

【 0 0 4 2 】

N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド、N - メチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルメタクリルアミドのようなメタクリルアミド誘導体；

30

【 0 0 4 3 】

酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルチミン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル、アリルオキシエタノールのようなアリル化合物類；

【 0 0 4 4 】

ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニリアントラニルエーテルのようなビニルエーテル類；

40

【 0 0 4 5 】

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルア

50

セトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルのようなビニルエステル類；

【 0 0 4 6 】

スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ドデシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、2 - プロモ - 4 - トリフルオロメチルスチレン、4 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルスチレンのようなスチレン類；

10

【 0 0 4 7 】

クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、クロトン酸、グリセリンモノクロトネートのようなクロトン酸エステル類；

【 0 0 4 8 】

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルのようなイタコン酸ジアルキル類；

【 0 0 4 9 】

ジメチルマレート、ジブチルフマレートのようなマレイン酸あるいはフマル酸のジアルキル類；

20

【 0 0 5 0 】

N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - プロピルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - 2 - メチルフェニルマレイミド、N - 2 , 6 - ジエチルフェニルマレイミド、N - 2 - クロロフェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - ヒドロキシフェニルマレイミドのようなマレイミド類；

【 0 0 5 1 】

N - ビニルピロリドン、N - ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のその他の窒素原子含有モノマー。

30

【 0 0 5 2 】

これらの他のエチレン性不飽和モノマー単量体のうち、好適に使用されるのは、例えば（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、マレイミド類、（メタ）アクリロニトリル類である。

【 0 0 5 3 】

水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量は、20,000 ~ 100,000 の範囲が好ましい。水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量が20,000 未満では、耐溶剤性や耐摩耗性が劣る傾向にある。一方、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量が100,000 を超えると、アルカリ現像性が劣る傾向にある。

40

【 0 0 5 4 】

下層における、アルカリ性水溶液に可溶性又は分散性の樹脂の含有量は当該層の固形分に対して20 ~ 95 質量%の範囲が好ましい。アルカリ性水溶液に可溶性又は分散性の樹脂の含有量が20 質量%未満では、耐薬品性の点で不都合であり、95 質量%を超えると、露光スピードの点で好ましくない。また、必要に応じて、2 種以上のアルカリ性水溶液に可溶性又は分散性の樹脂を併用してもよい。

【 0 0 5 5 】

< 最上層 >

本発明の平版印刷版原版を構成する最上層は、アルカリ可溶性樹脂を含む。最上層に用いることができるアルカリ可溶性樹脂は、カルボン酸基又は酸無水物基を有する樹脂が好

50

ましく、不飽和カルボン酸、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物を含むモノマー混合物を重合して得られる共重合体、酸性水素原子を含む置換基を有するポリウレタン等が挙げられる。不飽和カルボン酸、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。共重合可能なエチレン性不飽和モノマー単位としては、前記のその他のエチレン性不飽和モノマーを挙げることができる。

また、酸性水素原子を含む置換基を有するポリウレタンとしては、その酸性水素原子は、カルボキシ基、 $-SO_2NHCOO-$ 基、 $-CONHSO_2-$ 基、 $-CONHSO_2NH-$ 基、 $-NHCONHSO_2-$ 基等の酸性官能基に属することができるが、特にカルボキシ基に由来する酸性水素原子が好ましい。

10

【0056】

酸性水素原子を有するポリウレタンは、例えば、カルボキシ基を有するジオールと、必要に応じて他のジオールと、ジイソシアナートとを反応させる方法；ジオールと、カルボキシ基を有するジイソシアナートと、必要に応じて他のジイソシアナートとを反応させる方法；又は、カルボキシ基を有するジオールと、必要に応じて他のジオールと、カルボキシ基を有するジイソシアナートと、必要に応じて他のジイソシアナートとを反応させる方法によって合成することができる。

【0057】

カルボキシ基を有するジオールとしては、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸などが挙げられるが、特に、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸がイソシアナートとの反応性の点でより好ましい。

20

【0058】

他のジオールとしては、ジメチロールプロパン、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリブタジエンポリオールなどが挙げられる。

30

【0059】

カルボキシ基を有するジイソシアナートとしては、ダイマー酸ジイソシアナートなどが挙げられる。

【0060】

他のジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフチレン-1,5-ジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエン-2,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ノルボルネンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。

40

【0061】

ジイソシアネートとジオールとのモル比は、0.7:1~1.5:1が好ましく、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

【0062】

不飽和カルボン酸単位、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体の質量平均分子量は、800~10,000の範囲が好ましい。不飽和カルボン酸単位、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体の質量平均分子量が800未満では、画像形成して得られる画像部が弱く、現像液耐性が劣る傾向にある。一方、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体の質量平均分子量が10,000を超えると、感

50

度が劣る傾向にある。

酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタンの質量平均分子量は、2,000～100,000の範囲が好ましい。ポリウレタンの質量平均分子量が2,000未満では、画像形成して得られる画像部が弱く、耐刷性に劣る傾向にある。一方、ポリウレタンの質量平均分子量が100,000を超えると、感度が劣る傾向にある。

【0063】

最上層における、不飽和カルボン酸単位、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体の含有量は当該層の固形分に対して10～100質量%の範囲が好ましい。不飽和カルボン酸単位、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体の含有量が10質量%未満では、現像液耐性の点で不都合であり、好ましくない。

10

一方、不飽和カルボン酸単位、及び/又は、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体または酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタンの含有量は当該層の固形分に対して2～90質量%の範囲が好ましい。酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタンの含有量が2質量%未満では、現像スピードの点で不都合であり、90質量%を超えると、保存安定性の点で好ましくない。また、必要に応じて、2種以上の酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタンを併用してもよい。更には、不飽和カルボン酸無水物単位を有する共重合体、不飽和カルボン酸単位を有する共重合体または酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタンを2種類以上併用してもよい。

【0064】

<光熱変換材料>

20

本発明の平版印刷原版の下層は光熱変換材料を含有するが、最上層は光熱変換材料を含有しない。従って、本発明の平版印刷原版をレーザーで画像書き込みすると、下層の光熱変換材料が、レーザーの光を熱に変換し、その熱が最上層に伝達されることにより最上層のアルカリ可溶性樹脂の一部の分子構造が崩壊し、最上層に孔を生じせしめ、現像液の底部層への浸透を可能にすると考えられる。また、最上層には、光熱変換材料を含有していないので、レーザーの光を受けて熱を生成することはない。

【0065】

光熱変換材料とは電磁波を熱エネルギーに変換することのできる任意の材料を意味しており、最大吸収波長が近赤外線から赤外線領域にある材料、具体的には最大吸収波長が760nm～1200nmの領域にある材料である。このような材料としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

30

【0066】

本発明で使用される顔料としては、市販の顔料、及び、カラーインデックス便覧「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）等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他ポリマー結合顔料等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

40

【0067】

これらの中でも、特に、近赤外線から赤外線領域の光を効率よく吸収し、しかも経済的に優れた材料として、カーボンブラックが好ましく用いられる。また、このようなカーボンブラックとしては、種々の官能基を有する分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、例えば、「カーボンブラック便覧第3版」（カーボンブラック協会編、1995年）の167ページ、「カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術」（技術情報協会、1997年）の111ページ等に記載されているものが挙げられ、いずれも本発明に好適に使用される。

50

【 0 0 6 8 】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性材料を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「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。本発明で使用される顔料の粒径は、 $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

【 0 0 6 9 】

10

本発明で使用される染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編、1970刊)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編、朝倉書店、1989年刊)、「工業用染料の技術と市場」(シーエムシー、1983年刊)、「化学便覧応用化学編」(日本化学会編、丸善書店、1986年刊)に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、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、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の染料が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

また、近赤外線または赤外線を効率よく吸収する染料としては、例えば、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、スクワリリウム染料、ピリリウム塩、金属チオレート錯体(例えば、ニッケルチオレート錯体)等の染料を用いることができる。中でも、シアニン染料が好ましく、特開2001-305722号公報の一般式(I)で示されたシアニン染料、特開2002-079772号の【0096】～【0103】で示されている化合物を挙げることができる。

20

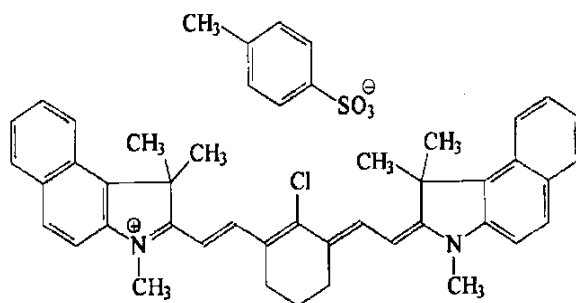
【 0 0 7 1 】

光熱変換材料としては、特に、下記式：

【 0 0 7 2 】

【 化 7 】

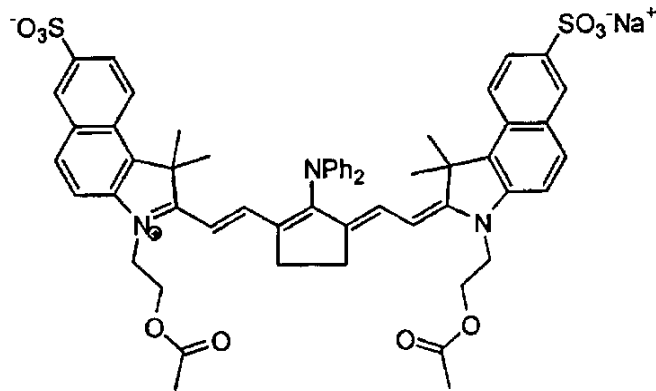
30



40

【 0 0 7 3 】

【化 8】



10

【 0 0 7 4 】

(式中、Phはフェニル基を表す)

を有する染料が好ましい。

【 0 0 7 5 】

光熱変換材料は、下層に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～20質量%、特に好ましくは1～15質量%の割合で添加することができる。添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなり、また50質量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生するおそれがある。これらの光熱変換材料は、上述したものを単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

20

【 0 0 7 6 】

<(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び(b)シロキサン基を有するポリマー>

本発明の平版印刷版原版の下層は、(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び/又は(b)シロキサン基を有するポリマーを必須の構成成分として含有する。これらのポリマーは、下層に導入され、下層の厚み方向の上方に偏在すると考えられる。これにより、下層塗布面のムラが無くなり、露光時に下層と最上層とが解離しやすくなり、結果として現像スピードが向上する。さらには、露光時に下層から発生した熱を効率よく上層部に伝えることができ(露光スピードの向上)、最上層のアルカリ可溶性樹脂の分子構造を効率よく崩壊し、最上層に大きな孔を生じせしめ、現像液の下層への浸透を容易に可能にする。

30

【 0 0 7 7 】

パーフルオロアルキル基を有するポリマー及びシロキサン基を有するポリマーが、それぞれ、ポリオキシアルキレン基をさらに有していることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマーの例としては、以下ポリマーが挙げられる。

40

パーフルオロオクチルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/N-フェニルマレイミドのコポリマー、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレートのコポリマー、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/N-フェニルマレイミドのコポリマー、パーフルオロオクチルエチルアクリレート/ポリ(オキシプロピレン)アクリレート(n=6)のコポリマー

【 0 0 7 9 】

(b)シロキサン基を有するポリマーの例としては、以下ポリマーが挙げられる。

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、

50

ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、メチルアルキルポリシロキサン、
ポリエステル変性ポリメチルアルキルシロキサン

【0080】

下層は、パーフルオロアルキル基を有するポリマー及びシロキサン基を有するポリマーのいずれか一方を含むことができる。また、下層は、パーフルオロアルキル基を有するポリマー及びシロキサン基を有するポリマーの両方を含んでもよい。

【0081】

(a) パーフルオロアルキル基を有するポリマー又は(b)シロキサン基を有するポリマーの量は、通常、下層固形分の質量の1~20質量%であり、3~10質量%が好ましい。下層が、両者のポリマーを併せて含有する場合も、それらの総量が1~20質量%であり、3~10質量%となることが好ましい。(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び(b)シロキサン基を有するポリマーを併用する場合は、パーフルオロアルキル基を有するポリマー：シロキサン基を有するポリマーの含有割合が、質量比で15:85~85:15であるのが好ましい。

10

【0082】

<下層及び最上層その他の構成成分>

本発明の平版印刷版原版の下層及び/又は最上層には、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、着色材(染料、顔料)、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤、現像促進剤、現像抑制剤、滑剤(シリコンパウダー等)を加えることができる。

【0083】

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ピクトリアピュアブルーBOH」〔保土谷化学工業(株)製〕、「オイルブルー#603」〔オリエント化学工業(株)製〕、「VPB-Naps(ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩)」〔保土谷化学工業(株)製〕、「D11」〔PCAS社製〕等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

20

【0084】

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等が挙げられる。

30

【0085】

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

【0086】

さらに、公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、磷酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

【0087】

その他の安定性向上剤として、公知のフェノール性化合物、キノン類、N-オキシド化合物、アミン系化合物、スルフィド基含有化合物、ニトロ基含有化合物、遷移金属化合物を挙げることができる。具体的には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

40

【0088】

現像促進剤としては、酸無水物類、フェノール類、有機酸類が挙げられる。酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒ

50

ドロ無水フタル酸、3, 6 - エンドオキシ - テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α - フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては無水酢酸などが挙げられる。フェノール類としては、ビスフェノール A、2, 2' - ビスヒドロキシスルホン、p - ニトロフェノール、p - エトキシフェノール、2, 4, 4' - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4'' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3', 4' - テトラヒドロキシ - 3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0089】

10

更に、有機酸類としては、特開昭60 - 88942号、特開平2 - 96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p - トルイル酸、3, 4 - ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n - ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

【0090】

20

現像抑制剤としては、前記アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、未露光部においては該アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させ、且つ、露光部においては該相互作用が弱まり、現像液に対して可溶となり得るものであれば特に限定はされないが、特に4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が好ましく用いられる。また前述の赤外線吸収剤、着色剤のなかにも現像抑制剤として機能する化合物があり、それらもまた好ましく挙げられる。そのほか、オニウム塩、o - キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性であり、且つ、分解しない状態では、アルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質も挙げられる。

【0091】

30

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、下層又は最上層の固形分の0 ~ 30質量%の範囲が好ましい。

【0092】

その他、本発明の平版印刷版原版の下層及び/又は最上層には、必要に応じて他のアルカリ可溶性または分散性の樹脂を併用することもできる。他のアルカリ可溶性または分散性の樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アセタール樹脂などが挙げられる。

【0093】

本発明の平版印刷版原版は、合紙剥離性向上や自動給版装置の版搬送性向上を目的に、最上部層中にマット剤を含有しても良く、或いは、最上部層上にマット層を設けても良い。

【0094】

40

< 基板 >

基板としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の基板として使用されている材料が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウム及びアルミニウムが被覆された複合基板の使用が好ましい。

【0095】

アルミニウム基板の表面は、保水性を高め、底部層もしくは必要に応じて設けられる中間層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面

50

処理としては、例えば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッチングの使用を含む粗面化処理が好ましい。

【0096】

電解エッチングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

【0097】

さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム基板は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニウム基板は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

10

【0098】

また、必要に応じて、ケイ酸塩処理（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、フッ化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネート処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルスルホン酸処理、ポリビニルホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、縮合アリアルスルホン酸塩処理（英国特許出願公開第2,098,627号明細書、特開昭57-195697公報）、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、酸性染料による着色処理、シリケート電着等の処理を行うことができる。

20

【0099】

また、粗面化処理（砂目立て処理）及び陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

【0100】

本発明の平版印刷版原版は、下層及び最上層の構成成分を有機溶剤に溶解または分散させ、これらの溶液または分散液を基板上に順次に塗布する。その後、これらを乾燥して基板上に下層、そして最上層を形成させることによって製造される。

【0101】

下層及び最上層の構成成分を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも、沸点40～200、特に60～160の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。

30

【0102】

有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソ-プロピルアルコール、n-またはイソ-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の炭化水素類；エチルアセテート、n-またはイソ-プロピルアセテート、n-またはイソ-ブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物；イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、メトキシエトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレング

40

50

リコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピ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メチルエーテルアセテート、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の多価アルコールとその誘導体；ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル等の特殊溶剤などが挙げられる。これらは単独であるいは混合して使用される。そして、塗布する溶液または分散液中の固形分の濃度は、2～50質量%とするのが適当である。本明細書でいう固形分とは、有機溶剤及び水を除く成分のことである。

【0103】

10

下層及び最上層の構成成分の溶液または分散液の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング、ダイコーティング等の方法が用いられる。塗布量は、 $10\text{ ml/m}^2 \sim 100\text{ ml/m}^2$ の範囲が好適である。

【0104】

基板上に塗布された前記溶液または分散液の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。乾燥温度（加熱された空気の温度）は $30 \sim 200$ 、特に、 $40 \sim 140$ の範囲が好適である。乾燥方法としては、乾燥温度を乾燥中一定に保つ方法だけでなく、乾燥温度を段階的に上昇させる方法も行うことができる。

20

【0105】

また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し $0.1\text{ m/s} \sim 30\text{ m/s}$ 、特に $0.5\text{ m/s} \sim 20\text{ m/s}$ の風速で供給するのが好ましい。

【0106】

下層及び最上層の被覆量は、それぞれ独立して、乾燥質量で通常、約 $0.1 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0107】

<露光・現像>

本発明の平版印刷版原版は、コンピュータ等からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるCTP版として使用できる。

30

【0108】

本発明で用いられるレーザー光源としては、近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーが最も好ましく用いられる。このような近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーとしては、 $760\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する各種レーザー、例えば、半導体レーザー、YAGレーザー等が挙げられる。

【0109】

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層にレーザーを用いて画像を書き込んだ後、これを現像処理して非画像領域が湿式法により除去する画像形成方法に供される。すなわち、本発明の画像形成方法は、本発明の平版印刷版原版を画像露光する工程；そして前記露光された平版印刷版原版を現像して露光された領域を除去し、下層及び最上層からなる画像領域及び非画像領域を形成する工程を経て画像が形成される。

40

【0110】

本発明の平版印刷版原版は、ポジ型PS版の現像に用いられるいわゆるポジ型PS版用現像液を用いない。ポジ型PS版用現像液は、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアルカリ化合物を現像主成分として用い、一般的にpHが高い（pH12以上）。特に、ケイ酸塩を用いると、不溶性のアルミスラッジを生成し易い傾向にあるので

50

、液交換の頻度が多いという欠点を有する。

【 0 1 1 1 】

本発明の平版印刷版原版は、いわゆるネガ型 P S 版用現像液を用いて現像することの特徴とする。現像処理するために使用されるアルカリ性水溶液（塩基性の水溶液）の pH としては 1 2 未満が好ましい。

【 0 1 1 2 】

モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n - ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、N - 2 - ヒドロキシエチレンジアミン、ベンジルアミン等が挙げられ、これらは単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 1 3 】

現像液中のアルカリ剤の含有量は、0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % の範囲が好ましく、0 . 1 ~ 5 質量 % の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が 0 . 0 1 質量 % より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、2 0 質量 % より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。

【 0 1 1 4 】

現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、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、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビトール、n - アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、2 - フェノキシエタノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールジブチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、n - ブチルエチルケトン、などが挙げられる。現像液に有機溶媒を添加する場合の有機溶媒の添加量は、3 0 質量 % 以下が好ましく、1 0 質量 % 以下が特に好ましい。

【 0 1 1 5 】

さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n - ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N - メチル - N - ベンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を添加することができる。

【 0 1 1 6 】

現像液としては、実用上は、市販されているネガ型 P S 版用を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のネガ型 P S 版用の現像液を 1 ~ 1 0 0 0 倍に希釈したものを、本発明における現像液として使用することができる。

【 0 1 1 7 】

現像液の温度は、1 5 ~ 4 0 の範囲が好ましく、浸漬時間は 1 秒 ~ 2 分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。

【 0 1 1 8 】

現像を終えた平版印刷版は、水洗及び／または水系の版面保護液（フィニッシングガム）による処理が施される。水系の版面保護液としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースのような水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、

10

20

30

40

50

ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸のような水溶性合成高分子を含有する水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の版面保護液に、酸や界面活性剤等が加えられる。版面保護液による処理が施された後、乾燥され、印刷刷版として印刷に使用される。

【0119】

得られた平版印刷版の耐刷性の向上を目的として、現像処理後、平版印刷版にバーニング処理を施すこともできる。

【0120】

バーニング処理は、まず、(i)前述の処理方法によって得られた平版印刷版を水洗し、リンス液やガム液を除去したのちスキージし、(ii)次いで、整面液を版全体にムラなく引き伸ばし、乾燥させ、(iii)オーブンで180 ~ 300 の温度条件下、1分~30分間バーニングを行い、(iv)版が冷めた後、整面液を水洗により除去し、ガム引きして乾燥する、という工程により実施される。

10

【0121】

以上説明した本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いて高解像度のポジ画像を提供することができ、また、底部層自体が耐溶剤性であるために、UVインク洗浄溶媒に対する耐性に優れ、UVインキ印刷にも適している。

【実施例】

【0122】

以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

20

【0123】

基板作成

厚さ0.24mmのアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを20%塩酸浴中で電解研磨処理して、中心平均粗さ(Ra)0.5μmの砂目板を得た。次いで、20%硫酸浴中、電流密度2A/dm²で陽極酸化処理して、2.7g/m²の酸化皮膜を形成し、水洗乾燥後アルミニウム基板を得た。このようにして得られた基板を、60に加熱したインターレイヤー処理(ポリビニルホスホン酸)溶液に10秒間浸漬し、水洗乾燥した。このようにして平版印刷版用の基板を得た。

【0124】

感光層用バインダー樹脂の合成

攪拌器、冷却管、滴下ロートを有する10リットルの4つ口フラスコ中に、ジメチルアセトアミド2990gを入れ、90に加熱した。フェニルマレイミド740.5g、メタクリルアミド1001g、メタクリル酸368g、アクリロニトリル643g、ホスマーM〔ユニケミカル(株)製〕203.6g、スチレン222.5g、AIBN10.6g、n-ドデシルメルカプタン16gをジメチルアセトアミド2670g中に溶解させ、この溶液を2時間かけて反応装置中に滴下した。滴下終了後、AIBNを5.3g入れ、温度を100まで上昇させて、更に4時間攪拌した。その間、1時間おきにAIBN5.3gを加えて反応を継続させた。

30

【0125】

反応終了後、加熱を止め、60まで冷却した。反応溶液を50リットルの水中に落とし、生じた沈殿を減圧濾過により収集し、1回水洗により洗浄した後、再度減圧濾過により収集した。60で24時間真空乾燥し、樹脂1を得た。収量は、2873g(収率90%)だった。GPCによる質量平均分子量は、51,000であった。

40

【0126】

下層塗布液の調製

表1に示す以下の感光性組成物の塗布液(下層コート用)を調製するに当たり、添加する、(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー又は(b)シロキサン基を有するポリマーの種類および量を変更した。

【0127】

【表 1】

表 1 : 下層感光性組成物の塗布液 (単位 : g)

	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
メチルエチルケトン	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50
プロピレングリコール モノメチルエーテル	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50
γ-ブチロラクトン	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
水	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
赤外線吸収染料 シアニ染料 A ^{*1}	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
赤外線吸収染料 シアニ染料 B ^{*2}	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
染料 C ^{*3}	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂 I	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
シリコン系 b ポリマー ^{*4}	0.05	0.15	0.275	0.375	0.5	0.75	1.0	—	—
フッ素系 a ポリマー ^{*5}	—	—	—	—	—	—	—	0.15	0.275
フッ素基含有 a [*] リマー ^{*6}	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 1 2 8 】

【表 2】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
メチルエチルケトン	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50
プロピレングリコール モノメチルエーテル	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50
γ-ブチロラクトン	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
水	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
赤外線吸収染料 シアニ染料 A ^{*1}	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
赤外線吸収染料 シアニ染料 B ^{*2}	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
染料 C ^{*3}	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂 I	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
シリコン系 b ポリマー ^{*4}	—	—	0.025	0.225	0.05	0.175	0.175	0.275
フッ素系 a ポリマー ^{*5}	—	—	0.025	0.05	0.225	0.05	0.025	0.05
フッ素基含有 a [*] リマー ^{*6}	0.15	0.275	—	—	—	0.05	0.175	0.175

【 0 1 2 9 】

【表 3】

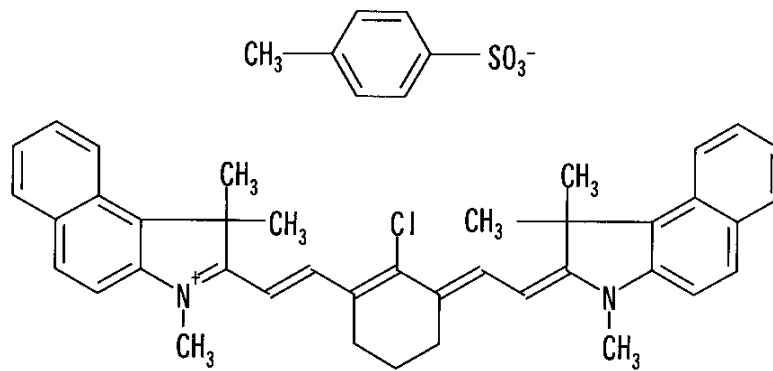
	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 1	比較例 2	比較例 3
メチルエチルケトン	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50	47.50
プロピレングリコール モノメチルエーテル	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50
γ-ブチロラクトン	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
水	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
赤外線吸収染料 シアニン染料 A ¹	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
赤外線吸収染料 シアニン染料 B ²	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
染料 C ³	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂1	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
シリコン系bポリマー ⁴	0.025	-	-	-	-	-
フッ素系aポリマー ⁵	-	0.025	-	-	-	-
フッ素基含有aポリマー ⁶	-	-	0.025	-	-	-
ホリエチレングリコール		-	-	0.275	-	-
ホリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル		-	-	-	0.275	-
アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム		-	-	-	-	0.275

10

20

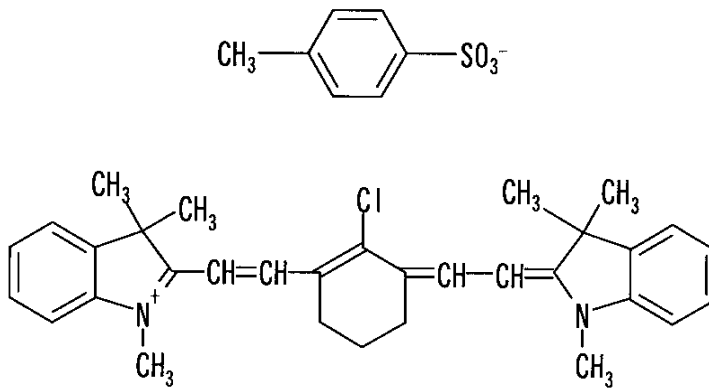
【0130】

【化 9】



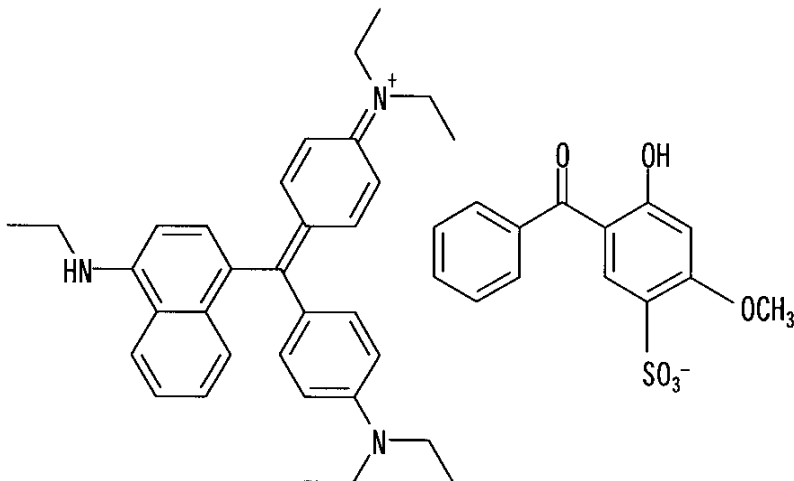
10

赤外線吸収染料シアニン染料 A*1



20

赤外線吸収染料シアニン染料 B*2



30

40

着色染料 C*3

【0131】

シリコン系 (b) ポリマー*4 「BYK-331」 (BYK Chemie 社製)

ポリエーテル / ジメチルポリシロキサン コポリマー

【0132】

フッ素系 (a) ポリマー*5

パーフルオロオクチルエチルアクリレート / ポリ (オキシプロピレン) アクリレート (

50

n = 6) コポリマー (3 5 / 6 5 モル比)

【 0 1 3 3 】

フッ素基含有 (a) ポリマー^{*6}

パーフルオロオクチルエチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート /
ベンジルメタクリレート / N - フェニルマレイミド コポリマー

(3 0 / 2 0 / 1 0 / 4 0 モル比)

【 0 1 3 4 】

最上層用塗布液の調製

表 2 に示す以下の感光性組成物の塗布液 (最上層) を調製した。

【表 4】

10

表 2 : 最上層組成物の塗布液

	単位 : g
メチルイソブチルケトン	6 6 . 3 2
アセトン	1 9 . 0 0
プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	9 . 5 0
SMA樹脂 (質量平均分子量 2 0 0 0)	4 . 9 3
着色染料C ^{*3}	0 . 0 2
シリコン系bポリマー ^{*4}	0 . 0 5

20

SMA樹脂 : スチレンと無水マレイン酸の共重合物 (モル比 1 : 1)

「 SMA樹脂 (質量平均分子量 2 0 0 0) 」

【 0 1 3 5 】

平版印刷版原版の作成

表 1 のように調整した感光液組成物を、前述の方法により作成した基板上に、ロールコーターを用いてコーティングし、 1 0 0 で 2 分間乾燥した。この時の乾燥塗膜量は 1 . 5 g / m²であった。それぞれの下層の上に、表 2 で作成した最上層組成物の塗工液を、

30

ロールコーターを用いてコーティングし、 1 0 0 で 2 分間乾燥した。この時の最上層の乾燥塗膜量は 0 . 5 g / m²であった。

【 0 1 3 6 】

現像液の調製

表 3 の組成で現像液を調製した。pH は 1 1 . 5、電導度は 9 m S / c m であった。

【 0 1 3 7 】

【表 5】

表 3 : 現像液組成

	単位 : g
脱イオン水	7 0 0
モノエタノールアミン	1 0
ジエタノールアミン	3 0
ペレックスNBL 花王 (株) 製	2 0 0
ベンジルアルコール	6 0

40

【 0 1 3 8 】

評価方法

50

(アピアランス)

ロールコーターを用いて、基版上に下層感光性組成物の塗布液をコーティングし、乾燥終了後の塗布性を確認した。塗布面にムラがないほど、アピアランスが良好であることを示す。

【0139】

(感度)

得られた二層式平版印刷版原版について、「PTR4300」〔大日本スクリーン製造(株)製〕を用いて露光量を変更して露光し、自動現像機「P-1310X」〔コダックグラフィックコミュニケーションズ(株)製〕、および表3で得られた現像液を水で5倍希釈した現像液を用いて、30 15秒にて現像処理を行った。このとき、より低露光量で現像が可能であるほど、感度が高いことを示す。

10

【0140】

(インキ初期着肉性)

得られた二層式平版印刷版原版について、「PTR4300」〔大日本スクリーン製造(株)製〕を用いて150mJ/cm²で露光し、現像は自動現像機「P-1310X」〔コダックグラフィックコミュニケーションズ(株)製〕、および表3で得られた現像液を水で5倍希釈した現像液を用いて、30 15秒にて現像処理を行った後、フィニッシングガム「PF2」〔コダックグラフィックコミュニケーションズ(株)製〕でガム引きを行い、平版印刷版を得た。

【0141】

20

作製した平版印刷版を、印刷機「R-201」〔マン・ローランド社製〕で、コート紙、印刷インキ「スペースカラー・フュージョンG紅」〔大日本インキ化学工業(株)製〕及び湿し水「NA-108W」濃度1%〔大日本インキ化学工業(株)製〕、イソプロピルアルコール(IPA)濃度1%を用いて、印刷を開始し、印刷物が完全に絵柄を再現して着肉するまでの枚数を確認した。印刷枚数が少ないほどインキ初期着肉性が良好であることを示す。

このようにして評価した結果を表4に示す。いずれの評価においても5が最もよい(優)結果を表し、1が最も悪い(劣)結果を表す。

【0142】

【表 6】

表 4：評価結果

	アピアランス	感度	インキ初期着肉性
実施例 1	5	2	2
実施例 2	3	4	3
実施例 3	3	5	3
実施例 4	3	5	3
実施例 5	2	5	3
実施例 6	1-2	5	3
実施例 7	1-2	5	3
実施例 8	5	3	3
実施例 9	5	3	4
実施例 10	3	3	4
実施例 11	2	3	5
実施例 12	4	2	3
実施例 13	4	5	3
実施例 14	5	3	4
実施例 15	5	5	5
実施例 16	3	4	5
実施例 17	3	4	5
実施例 18	2	2	1
実施例 19	2	2	2
実施例 20	1-2	2	2
比較例 1	1	1	2
比較例 2	1	1	2
比較例 3	1	1	2

【0143】

本実施例で、感度を高めるためには、非イオン界面活性剤や陰イオン性界面活性剤では効果がなく、(a)パーフルオロアルキル基を有するポリマー及び/又は(b)シロキサン基を有するポリマーが効果的であることが確認された。また、各(a)ポリマー、(b)ポリマーの1~20質量%の単独使用および併用系は、各(a)ポリマー、(b)ポリマーを0.25質量%単独使用した場合より良好な結果を示した。中でも、各(a)ポリマー、(b)ポリマーの3~10質量%の単独使用および併用系を用いた場合がより優れた結果を示し、感度、アピアランス、インキ初期着肉性においてよりバランスの取れた結果となった。特に、(a)ポリマー、(b)ポリマーを併用系で5.5%用いた場合(実施例15)が最も良好な結果を示した。

【0144】

本発明によれば、コンピュータ等のデジタル情報から直接製版可能であり、優れた特性をバランス良く兼ね備えた感光性平版印刷版原版を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 宮本 靖
群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 群馬工場内
- (72)発明者 浅輪 泰浩
群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 群馬工場内
- (72)発明者 油野 丸
群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 群馬工場内
- (72)発明者 早川 英次
群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 群馬工場内
- (72)発明者 保立 尚一
群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 群馬工場内

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 国際公開第2006/047150(WO, A1)
特開2007-017913(JP, A)
特開2007-057977(JP, A)
特開2004-302249(JP, A)
特開2006-154099(JP, A)
特開2007-233096(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42