

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



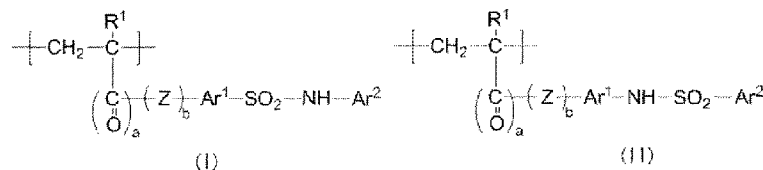
(10) 国際公開番号

WO 2013/137345 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/095 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 20/60 (2006.01) G03F 7/30 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057076
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 13 日(13.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-056201 2012 年 3 月 13 日(13.03.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田口 貴規(TAGUCHI, Yoshinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 青島 徳生(AOSHIMA, Norio); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号
- H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版及び平版印刷版の作製方法



(57) Abstract: Provided is an original plate for a lithographic printing plate having a large difference between solubility resistance to a developing solution for image portions and solubility for non-image portions, a high printing durability and good chemical resistance for image portions, and good solubility for non-image portions. The original plate for a lithographic printing plate has at least two recording layers including an alkali-soluble resin, upon a surface hydrophilic support body. At least one layer is a positive recording layer containing an infrared absorbent. The recording layer closest to the support body, among the at least two recording layers, contains: (A) an alkali-soluble polyurethane having an acid group; and (B) a (meth) acrylic resin having a repeating unit selected from structural units indicated by general formulas (I) and (II). In general formulas (I) and (II), R¹ indicates a hydrogen atom or an alkyl group, Z indicates -O- or -N(R²)-, and R² indicates a hydrogen atom or an alkyl group, etc. Ar¹ and Ar² indicate an aromatic group, and at least one is a heteroaromatic group. a and b indicate 0 or 1.

(57) 要約: 画像部の現像液に対する耐溶解性と、非画像部の溶解性との間の差が大きく、画像部の高い耐刷性、耐薬品性、及び非画像部の溶解性のいずれもが良好である平版印刷版原版を提供する。表面親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む 2 層以上の記録層を有し、少なくとも 1 層は赤外線吸収剤を含有するポジ型記録層であり、且つ、該 2 層以上の記録層のうち、支持体に最も近接する記録層は、(A) 酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと、(B) 一般式 (I) 及び (II) で表される構造単位から選択される繰り返し単位を有する (メタ) アクリル樹脂と、を含有する。一般式 (I) 及び (II) 中、R¹ は水素原子又はアルキル基を、Z は -O- 又は -N(R²)-、R² は、水素原子、アルキル基などを表す。Ar¹ 及び Ar² は芳香族基を表し、少なくとも一方はヘテロ芳香族基である。a 及び b は 0 又は 1 を表す。

WO 2013/137345 A1

明 細 書

発明の名称 ： 平版印刷版原版及び平版印刷版の作製方法

技術分野

[0001] 本発明は平版印刷版原版及び該平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法に関する。特に、本発明は、コンピュータ等のデジタル信号から直接製版できる、いわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザや半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。現在では、種々の感光性組成物が可視画像形成材料や平版印刷版原版の記録層材料として使用されており、このような感光性組成物を、コンピュータ等のデジタルデータから直接、画像形成する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

[0003] 赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収染料（IR染料）等とを必須成分とし、IR染料等が、非露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

[0004] しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版では、様々な使用条件における非露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ充分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によりわずかに表面状態が変動した場合にも、現像時に非露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良

を引き起こすという問題があった。

[0005] このような問題は、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版原版では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、非露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

[0006] これに対し、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版におけるIR染料等は、非露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版において、非露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、現像前の状態が不安定なものとなる。さらに、このような平版印刷版原版では、親水性支持体上にインク受容性の記録層を形成するため、支持体界面における記録層の密着性が不安定となり、未露光部（画像部）の耐刷性にも影響を及ぼすという問題があり、この問題は、特に細線や網点などの小面積画像の再現性において著しい。特に、近年、画像の高解像度化が望まれており、その要求に対応するための高解像度露光による画像再現性の向上が望まれている。

[0007] 以上のような問題を解決するため、種々の提案がなされている。例えば、画像のディスクリミネーションの改良をするため、膜中の赤外線吸収剤を偏在化させる方法が提案されている（例えば、特開2001-281856号公報を参照。）。これによりディスクリミネーションの改良は見られるものの、細線再現性の観点からはなお改良の余地があった。

[0008] 露光部の除去性を改良する目的で、側鎖に -NH- と $\text{-SO}_2\text{-}$ 構造とを含む構造単位を含有するポリマーを含有する下層と、フェノール性樹脂と赤外

線吸収剤を含む上部感熱層と、を親水性基板上に順次設けた、重層構造の記録層を有する平版印刷版原版が提案されている（例えば、欧州特許公開第 1 8 2 6 0 0 1 A 1 号明細書を参照）。

また、画像部における耐刷性、耐溶剤性向上の観点から、重層型の記録層の下層にポリマーをブレンドする方法（例えば、特開 2 0 0 5 - 2 4 2 2 4 1 号公報を参照）、重層型の記録層の下層にウレタン樹脂を用いる方法（例えば、米国特許公開 2 0 1 2 / 0 0 5 2 4 4 5 A 明細書を参照。）などが提案されている。

このような重層構造の画像記録層は、下層にアルカリ可溶性に優れた樹脂を用いることで、赤外線レーザ対応ポジ型画像形成層の問題であり、所望されない残膜などが速やかに除去されるという効果や、該下層が断熱層として機能し、支持体への熱拡散が効果的に抑制され、画像形成が向上するという効果を奏するものである。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記のような重層構造を有する記録層を形成するためには、記録層を構成する各層に用いる樹脂として、互いに特性の異なるものを選択せざるを得なかった。そのため、これらの相互作用性が低下するという問題、或いは、下層の現像性が良好であることに起因して、現像液や印刷中に使用されるインキ洗浄溶剤、プレートクリーナー等によりダメージを受け易くなるなど、耐薬品性に劣り、特に印刷インクとして紫外線硬化型の、所謂 UV インクを用いた場合には、画像部の耐刷性が不十分となるといった問題があり、改良が望まれているのが現状である。

上記従来技術の問題点を考慮してなされた本発明の第一の目的は、非露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差（現像ディスクリとも呼ぶ）が十分に得られ、画像部における高い耐刷性、耐薬品性、非画像部の溶解性のいずれにも優れた平版印刷版原版を提供することにある。

本発明の第二の目的は、平版印刷版原版の製版時に使用される現像液中における記録層成分の析出に起因する現像カスの発生が抑制された平版印刷版の作製方法を提供することにある。

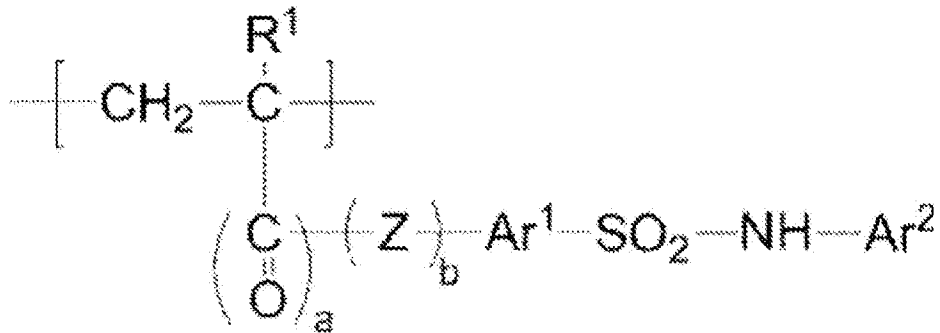
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは鋭意検討の結果、重層構造のポジ型記録層において、支持体の近傍に存在する記録層に特定の２種の樹脂を併用することにより上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。

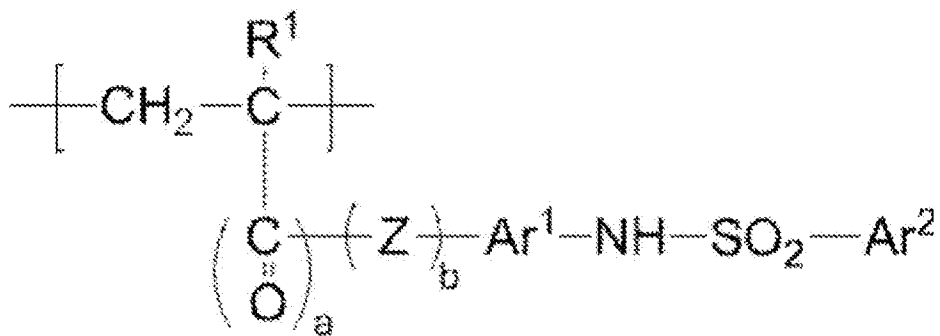
即ち、本発明の第１の実施形態に係る平版印刷版原版は、表面親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む２層以上の記録層を有し、該２層以上の記録層の少なくとも１層は赤外線吸収剤を含有し、赤外レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層であり、且つ、該２層以上の記録層のうち、支持体に最も近接する記録層は、（Ａ）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと、（Ｂ）下記一般式（Ⅰ）で表される構造単位及び下記一般式（ⅠⅠ）で表される構造単位からなる群より選択される１種以上の繰り返し単位を有する（メタ）アクリル樹脂と、を含有する。

[0011]

[化1]



一般式(I)



一般式(II)

[0012] 前記一般式(I)及び一般式(II)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す。 Z は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表し、ここで R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも一方はヘテロ芳香族基である。 a 及び b それぞれ独立に0又は1を表す。

本発明の第2の実施形態において、前記(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンは、1価の塩基性化合物で中和されていることが好ましい。

また、本発明の第3の実施形態において、支持体に最も近接するポジ型記録層は、前記(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと前記(B)一般式(I)で表される構造単位及び一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される1種以上の繰り返し単位を有する(メタ)アクリル樹脂との含有比率(すなわち、前記(A)特定アルカリ可溶性ポリウレタン

: 前記 (B) 特定 (メタ) アクリル樹脂) が、質量比で 95 : 5 ~ 30 : 70 である樹脂を含有することが好ましい。

[0013] また、本発明の第 4 の実施形態に係る平版印刷版の作製方法は、前記本発明の第 1 ~ 第 3 の実施形態に係る平版印刷版原版を画像露光すること (露光工程)、及び、露光後の平版印刷版原版を 0.5 質量%以上 5.0 質量%以下の界面活性剤を含むアルカリ水溶液を用いて現像すること (現像工程)、をこの順で含む。

ここで現像液に含有される界面活性剤は、スルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤及びカルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤から成る群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

また、前記現像工程が、現像液の液温が 20℃以上 25℃以下であり、且つ、現像時間が 5 秒以上 20 秒以下の条件で実施されることが好ましい。

[0014] 以下、本明細書では、「支持体に最も近接するポジ型記録層」を、適宜、「下層」又は「下部記録層」と称する。

[0015] 本発明の平版印刷版原版は、親水性表面を有する支持体の親水性表面上に、前記複数のポジ型記録層以外にも、所望により他の層、例えば、表面保護層、下塗層などを本発明の効果を損なわない限りにおいて設けてもよく、また、支持体のポジ型記録層を有しない面には、所望によりバックコート層などを設けてもよい。

[0016] 本発明の作用機構の詳細は不明であるが、以下のように考えている。

本発明の平版印刷版原版の下部記録層には、(A) 酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタン (以下、適宜、特定ポリウレタンと称する) 及び (B) 下記一般式 (I) で表される構造単位及び下記一般式 (II) で表される構造単位から選択される 1 種以上の繰り返し単位を有する (メタ) アクリル樹脂 (以下、適宜、特定アクリル樹脂と称する) を含有するが、(A) 特定ポリウレタンと (B) 特定アクリル樹脂とは相溶性に優れ、2 種の樹脂を含有することにより均一な樹脂層が形成されると推定される。(B) 特定アクリル樹脂は、上記一般式 (I) 又は一般式 (II) で示される側鎖構造、即ち、

スルホンアミド連結基の両側に嵩高い芳香族基を有し、且つ、少なくともいずれかの芳香族基がヘテロ芳香族基であるという構造を含むことで、バーニング耐刷性と耐薬品性の何れにも優れるものと考えられる。この（Ｂ）特定アクリル樹脂の側鎖構造によるバーニング耐刷性と耐薬品性の向上に加え、（Ａ）特定ポリウレタンに含まれるウレタン結合に起因する記録層の柔軟性、耐薬品性の向上のみならず、両者が均一に混合することにより、両者の樹脂における部分構造同士、特に、（Ｂ）特定アクリル樹脂が有するヘテロ芳香族基と（Ｂ）特定ポリウレタンにおけるウレタン結合とが相互作用を形成する。このため、下部記録層における高極性が達成され、ＵＶインクを用いた場合の耐刷性がより向上したものと考えられる。

さらに、該記録層が赤外線吸収剤を含有する場合には、両者のそれぞれが赤外線吸収剤と相互作用を形成するために、未露光領域では、記録層の膜強度、耐薬品性を一層向上させ、他方、露光領域では、樹脂同士の相互作用、及び、所望により含有する赤外線吸収剤と樹脂との相互作用、のいずれもが速やかに解除され、（Ｂ）特定アクリル樹脂のスルホンアミド構造と、（Ａ）特定ポリウレタンの有する酸基と、に起因する優れたアルカリ水溶液に対する溶解性が発現されることから、記録時の溶解ディスクリに優れるものと考えられる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、非露光部の現像液に対する耐溶解性と、露光部の溶解性と、の間の差が充分に得られ、画像部における高い耐刷性、耐薬品性、非画像部の溶解性のいずれもが良好である平版印刷版原版を提供することができる。

また、本発明によれば、平版印刷版原版の製版時に使用される現像液中における記録層成分の析出に起因する現像カスの発生が抑制された平版印刷版の作製方法を提供することができる。

さらに、予想外の効果として、本発明の平版印刷版原版を用いることで、ＵＶインクを用いた場合の耐刷性がより向上した平版印刷版の作製方法が提

供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施例の平版印刷版原版を用いた支持体の作製において、電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

[図2]本発明の実施例の平版印刷版原版用いた支持体の作製において、交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の作製方法について詳細に説明する。

なお、本明細書には、本発明の代表的な実施形態に基づいて記載されるが、本発明の主旨を超えない限りにおいて、本発明は記載された実施形態に限定されるものではない。

また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。更に本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0020] 本明細書中、アクリル酸、メタクリル酸のいずれか或いは双方を示すため

「（メタ）アクリル酸」と、アクリレート、メタクリレートのいずれか或いは双方を示すため「（メタ）アクリレート」と、それぞれ表記することがある。

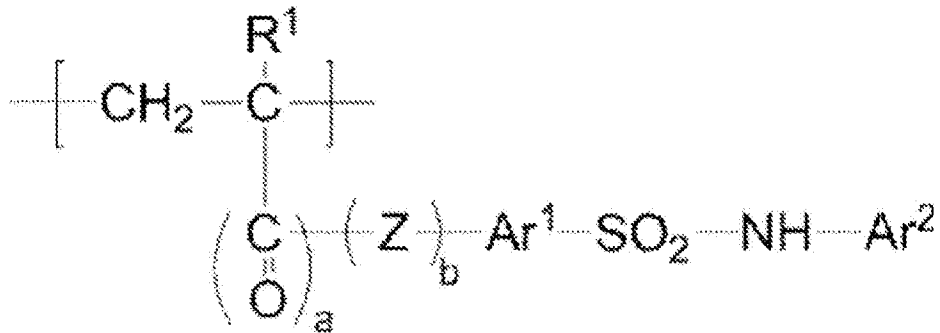
また、含有量は特に断りのない限り質量換算で示し、特に断りのない限り、質量％は、組成物の総量に対する割合を表し、「固形分」とは、組成物中の溶媒を除く成分を表す。

[0021] 平版印刷版原版

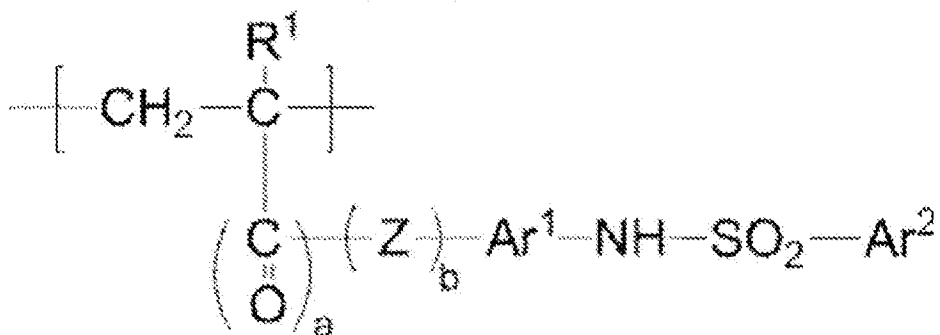
本発明の平版印刷版原版は、表面親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む２層以上の記録層を有し、該２層以上の記録層の少なくとも１層は赤外線吸収剤を含有し、赤外レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層であり、且つ、該２層以上の記録層のうち、支持体に最も近接する記録層は（Ａ）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタン（以下、適宜、特定ポリウレタンと称する）及び（Ｂ）下記一般式（Ⅰ）で表される構造単位及び下記一般式（ⅠⅠ）で表される構造単位からなる群より選択される１種以上の繰り返し単位を有する（メタ）アクリル樹脂（以下、適宜、特定アクリル樹脂と称する）を含有する。

[0022]

[化2]



一般式(I)



一般式(II)

[0023] 前記一般式(I)及び一般式(II)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す。 Z は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表し、ここで R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも一方はヘテロ芳香族基である。 a 及び b それぞれ独立に0又は1を表す。

上記式中、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、さらに置換基を有するものあってもよい。

[0024] (A) 酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタン(特定ポリウレタン)

本発明に用いる特定ポリウレタンとは、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との付加反応により生成されるポリマーであって、分子内にカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、芳香族水酸基及び酸性アミドまたはイミド基からなる群

より選ばれる酸性基を有するポリウレタンであれば特に制限はない。特にカルボン酸基を有するポリウレタンが好ましい。

ここで、「アルカリ可溶性」とは、特定ポリウレタンが、25℃のアルカリ水溶液（pH：10）に0.1質量%以上溶解することを示す。

[0025] 本発明に用いられるポリウレタンとしては、例えば特開昭63-124047号、特開昭63-287946号公報、特開平2-866号公報、特開平2-156241号公報、特開2003-177533号公報、特開2004-170525号公報、特開2004-239951号公報、特開2004-157459号公報、特開2005-250158号公報に記載の構造のポリウレタンが好ましく用いられる。

本発明に用いることができるポリウレタンの好ましい具体例として、PU-1～PU-18を、その原料モノマーと使用したモル比及び得られた特定ポリウレタンの重量平均分子量（Mw）により示すが、前記ポリウレタン樹脂はこれらに限定されないことは言うまでもない。

なお、下記の各モノマー名の下に記載の数字は、使用した各モノマーのモル比を表し、PU-1～PU-18は、表1に記載した各モノマーの反応生成物としての特定ポリウレタンを意味する。

また、ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により測定した値である。

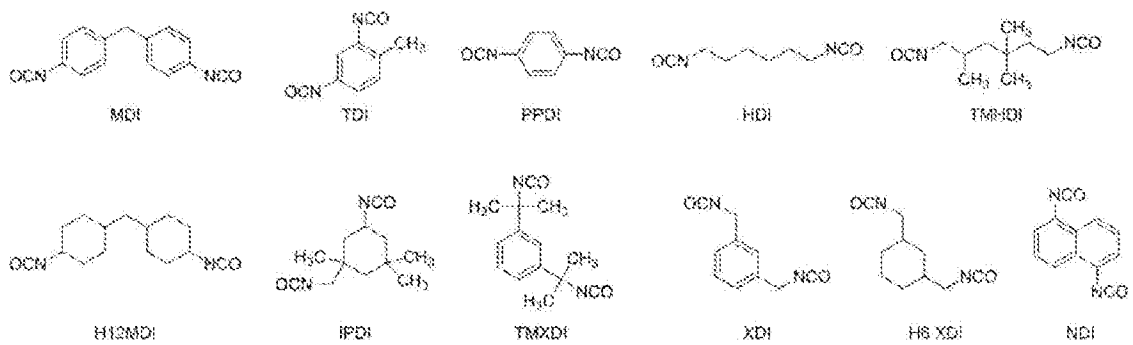
[0026]

[表1]

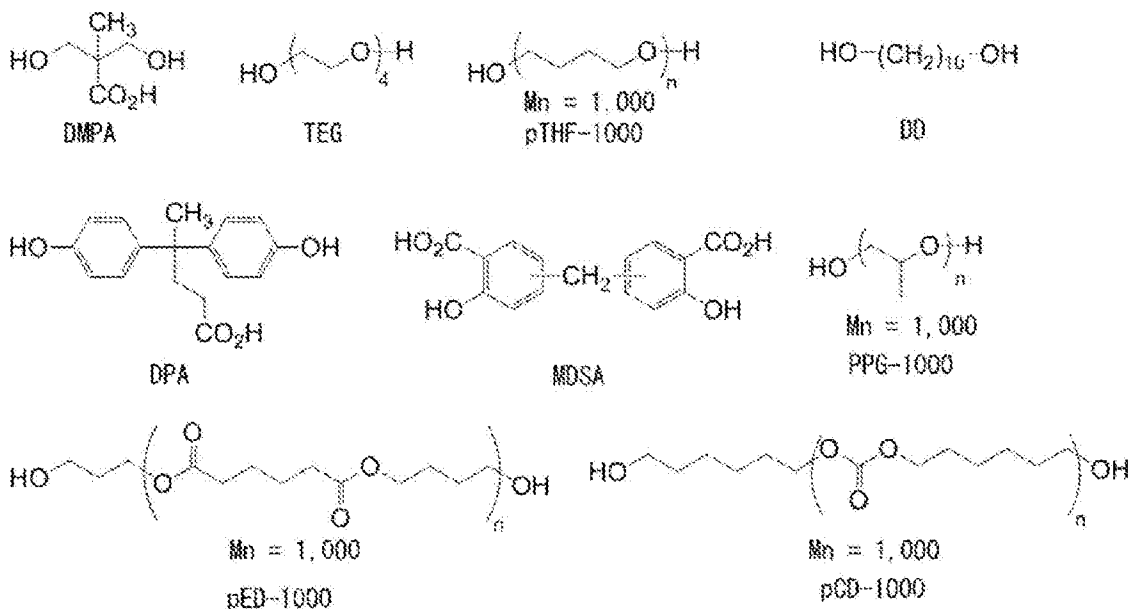
	ジイソシアネート 化合物		ジオール 化合物		Mw (万)
	MDI	TDI	DMPA		
PU-1	40	10	50		5.0
PU-2	MDI	PPDI	DMPA		6.3
	40	10	50		
PU-3	MDI	HDI	DMPA		6.2
	40	10	50		
PU-4	MDI	TMHDI	DMPA		6.0
	40	10	50		
PU-5	MDI	H12MDI	DMPA		4.9
	40	10	50		
PU-6	MDI	IPDI	DMPA		5.5
	40	10	50		
PU-7	MDI	TMXDI	DMPA		5.4
	40	10	50		
PU-8	MDI	XDI	DMPA		5.9
	40	10	50		
PU-9	MDI	H6HDI	DMPA		5.7
	40	10	50		
PU-10	MDI	NDI	DMPA		5.6
	40	10	50		
PU-11	MDI	TDI	DMPA	TEG	5.2
	40	10	40	10	
PU-12	MDI	TDI	DMPA	DPA	5.3
	40	10	40	10	
PU-13	MDI	TDI	DMPA	MDSA	4.9
	40	10	40	10	
PU-14	MDI	TDI	DMPA	pTHF-1000	6.0
	40	10	40	10	
PU-15	MDI	TDI	DMPA	PPG-1000	6.1
	40	10	40	10	
PU-16	MDI	TDI	DMPA	pED-1000	5.8
	40	10	40	10	
PU-17	MDI	TDI	DMPA	pCD-1000	5.0
	40	10	40	10	
PU-18	MDI	TDI	DMPA	DD	5.2
	40	10	40	10	

[0027] また、表 1 に略号で示された各化合物の構造は以下に示すとおりである。

[0028] [化3]



[0029] [化4]



[0030] なかでも、好ましい特定ポリウレタンとして、前記表 1 における「PU-1」、「PU-3」、「PU-11」、「PU-15」、及び「PU-18」等が挙げられる。

本発明で用いられる特定ポリウレタンとしては、分子量（重量平均分子量）が、現像性と耐刷性の観点から、5,000~500,000のものが好ましく、10,000~200,000のものがより好ましく、20,000~100,000のものが最も好ましい。

酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンにおける酸基の含有量は、現像性と耐刷性とのバランスの観点から、特定ポリウレタンの酸価が $0.01\text{ mmol/g} \sim 3.50\text{ mmol/g}$ となる範囲で含むことがより好ましい。より好ましくは、 $0.50\text{ mmol/g} \sim 3.00\text{ mmol/g}$ 、更に好ましくは $1.00\text{ mmol/g} \sim 2.60\text{ mmol/g}$ である。

本発明における酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンの含有量は、支持体に最も近接するポジ型記録層中の全固形分中に対して1質量%～99質量%の範囲であることが好ましく、20質量%～95質量%の範囲であることがより好ましく、50質量%～90質量%の範囲であることが最も好ましい。特定ポリウレタンの含有量が50質量%以上であることで、形成されるポジ型記録層は耐久性に優れたものとなり、また、含有量が90質量%以下であることで、記録層は、感度、耐薬品性に優れたものとなり、現像液中のカスの分散性が良好となり、現像浴中の析出物の凝集によるカスの発生が抑制される。

[0031] 本発明に用いられる(A)特定ポリウレタンは、特定ポリウレタンが有する酸基の少なくとも一部が1価の塩基性化合物で中和されていてもよい。酸基の中和に用いられる一価の塩基性化合物について説明する。

一価の塩基性化合物

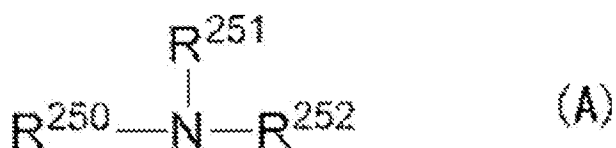
本発明において下層に用いられる特定ポリウレタンの中和に使用される一価の塩基性化合物とは、前述の酸基を有するポリウレタン中の酸基と塩構造を形成可能な一価の塩基性化合物を意味する。当該一価の塩基性化合物の好ましい例としては、アルカリ金属の水酸化物或いは酸化物、炭酸水素塩、アルコキシド(RON)、フェノキシド(ArONa)等、アンモニア(気体、又は、水溶液)、ジアリールアミン並びにトリアリールアミンを除くアミン類、ピリジン、キノリン、ピペリジン等の複素環塩基、ヒドラジン誘導体、アミジン誘導体、オニウムヒドロキシド、などを挙げることができる。ここで、ジアリールアミン及びトリアリールアミンは、ほぼ中性に近く、酸基との塩形成性が不十分であるため本発明における一価の塩基性化合物として

は好ましくない。

酸基の中和に用いられる一価の塩基性化合物は、その共役酸の pK_a が 8 ～ 20 であることが好ましく、10 ～ 18 であることが更に好ましく、11 ～ 17 であることが最も好ましい。共役酸の pK_a が 8 以上であることで特定ポリウレタンを含んで形成される記録層の溶解ディスクリが良化し、 pK_a が 20 以下以上であることで、化合物の安定性や製造適性への悪影響が抑制され、安定性、製造適性が良好に維持される。本明細書において pK_a は特に断らないかぎり、25℃で測定される値を指すものとする。なお、以下に説明する例示化合物はいずれもその pK_a が 8 ～ 20 の範囲に属するものである。

本発明で用いることのできる上記一価の塩基性化合物のなかでも、アルカリ金属の水酸化物或いは酸化物、炭酸水素塩、アルコキシド (ROM)、フェノキシド (ArONa)、アンモニア (気体、又は、水溶液)、及び、含窒素化合物が好ましく、下記に示す含窒素塩基性化合物、即ち、下記式 (A) ～ 式 (E) で示される部分構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましく挙げられる。

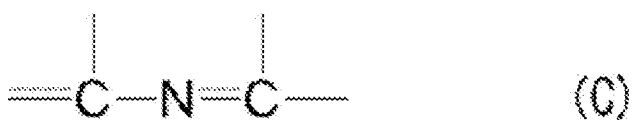
[0032] [化5]



[0033] 前記式 (A) 中、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 R^{251} と R^{252} とは互いに結合して環を形成してもよい。アルキル基、アリール基は、さらに、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基等から成る群より選ばれる 1 以上の置換基を有していてもよい。

[0034]

[化6]



[0035] [化7]

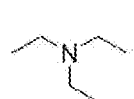


[0036] 式(E)中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を示す。

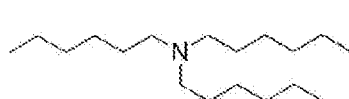
これら式(A)～式(E)で示される好ましい部分構造を有する、本発明に使用しうる一価の塩基性化合物の具体例〔例示化合物(B-1)～(B-44)〕を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されない。

[0037]

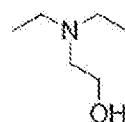
[化8]



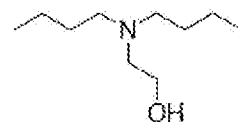
(B-1)



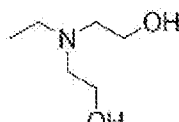
(B-2)



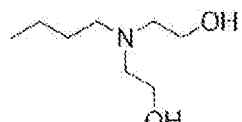
(B-3)



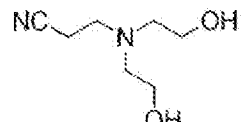
(B-4)



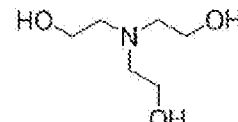
(B-5)



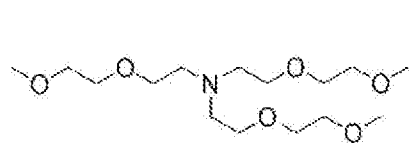
(B-6)



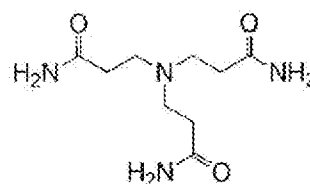
(B-7)



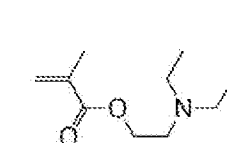
(B-8)



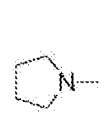
(B-9)



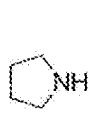
(B-10)



(B-11)



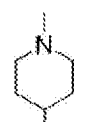
(B-12)



(B-13)



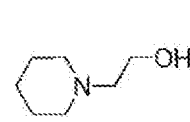
(B-14)



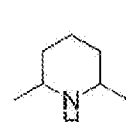
(B-15)



(B-16)



(B-17)



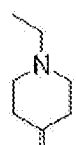
(B-18)



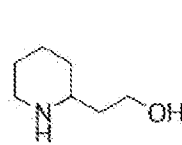
(B-19)



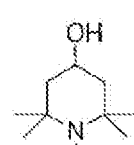
(B-20)



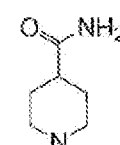
(B-21)



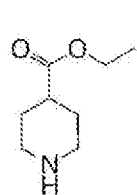
(B-22)



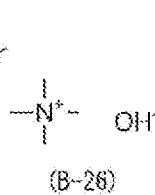
(B-23)



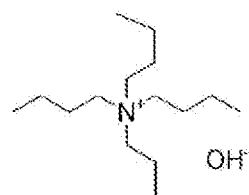
(B-24)



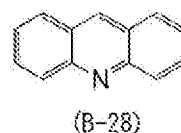
(B-25)



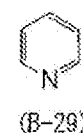
(B-26)



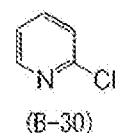
(B-27)



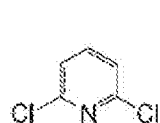
(B-28)



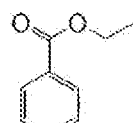
(B-29)



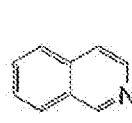
(B-30)



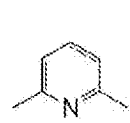
(B-31)



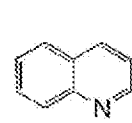
(B-32)



(B-33)



(B-34)

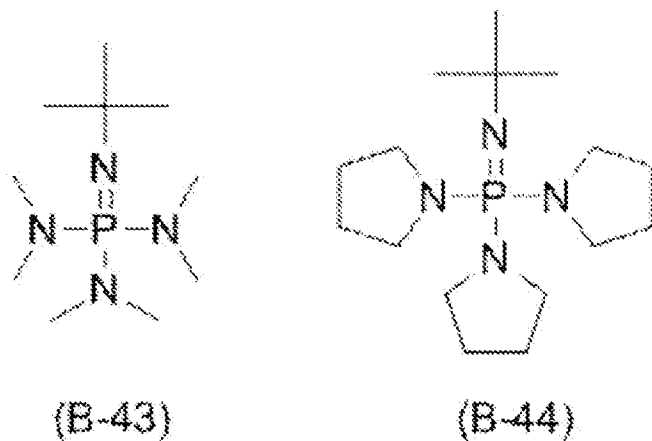
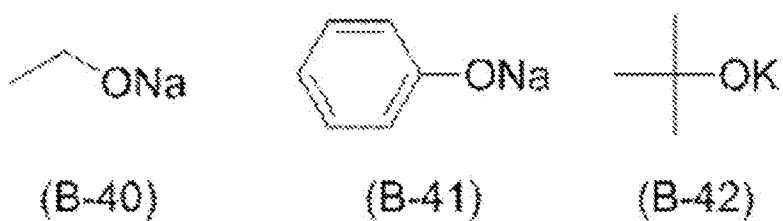
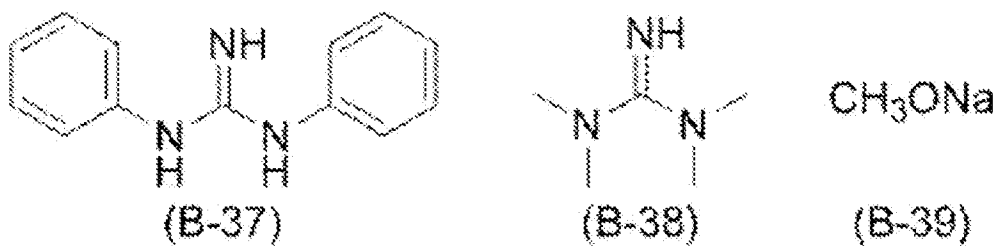


(B-35)



(B-36)

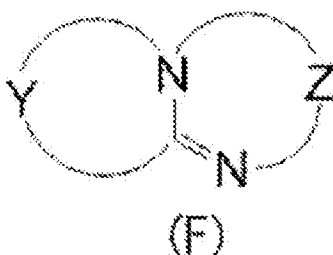
[0038] [化9]



[0039] 更に好ましい含窒素塩基性化合物としては、分子内に窒素含有環を有する化合物、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物などが挙げられる。分子内に窒素含有環を有する化合物における窒素含有環は、多環構造であることがより好ましい。分子内に窒素含有環を有する化合物の好ましい例として、下記式(F)で表される化合物が挙げられる。

[0040]

[化10]

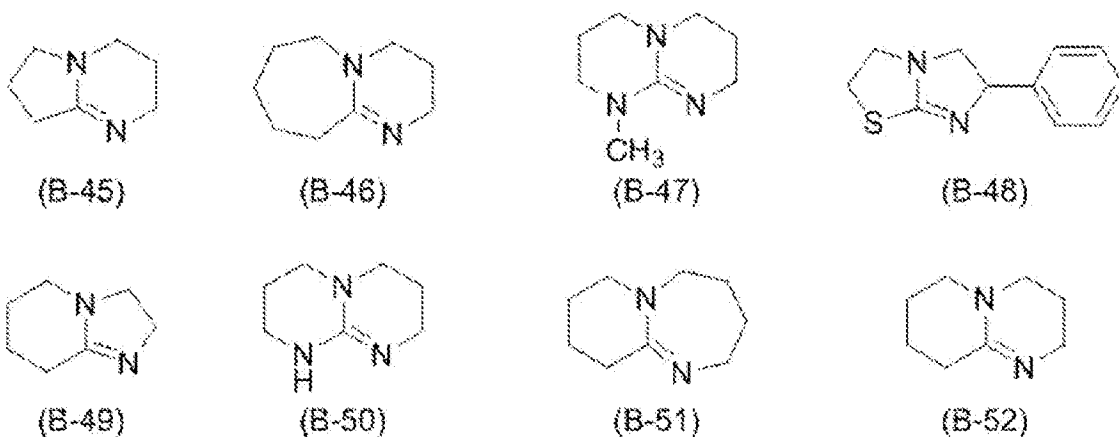


[0041] 式 (F) 中、Y、及びZは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖、分岐、又は環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個のアルキレン基が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。

アルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基などが挙げられる。

前記式 (F) で示される分子内に窒素含有環を有する塩基性化合物の具体例としては、下記に示す化合物〔例示化合物 (B-45) ～ (B-52)〕が挙げられる。

[0042] [化11]



[0043] 上記一価の塩基性化合物のなかでも、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン、及び1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ

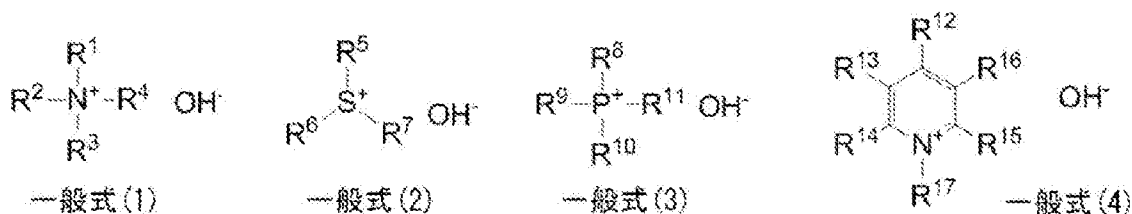
ー 5 ーエンが特に好ましい。

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物、もしくはアルキルアミノ基を有する化合物が挙げられる。特に好ましい化合物として、具体的には、例えば、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0044] また、オニウムヒドロキシドも一価の塩基性化合物の好ましい態様として挙げられる。オニウムヒドロキシドを構成しうるオニウム塩の具体例としては、アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、これらのオニウム塩はさらに置換基を有していてもよい。

オニウムヒドロキシドの更に好ましい態様として、一般式 (1) ~ 一般式 (4) で表される構造が挙げられる。

[0045] [化12]



[0046] 一般式 (1) ~ 一般式 (4) 中、 $R^1 \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に一価の置換基であり、 $R^1 \sim R^4$ の組み合わせ、 $R^5 \sim R^7$ の組み合わせ、 $R^8 \sim R^{11}$ の組み合わせ、及び $R^{12} \sim R^{17}$ の組み合わせのうち、少なくとも 2 つが互いに連結して環状構造をとってもよい。

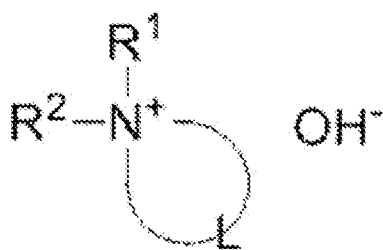
$R^1 \sim R^{17}$ で表される一価の置換基としては、直鎖、又は分岐鎖を有するアルキル基、脂環基（環状アルキル基を含む）、ヘテロ環基（ヘテロアリアル

基、ヘテロ脂環基を含む)、アリール基、及びアラルキル基からなる群より選ばれる一価の置換基が挙げられる。これら一価の置換基はさらに置換基を有するものであってもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アラルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、アミド基などが挙げられる。

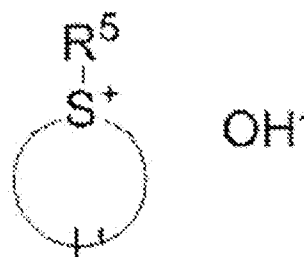
なかでも、 $R^1 \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数6～20のアラルキル基であることがさらに好ましい。

また、オニウムヒドロキシドの特に好ましい態様として、一般式(5)又は一般式(6)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0047] [化13]



一般式(5)



一般式(6)

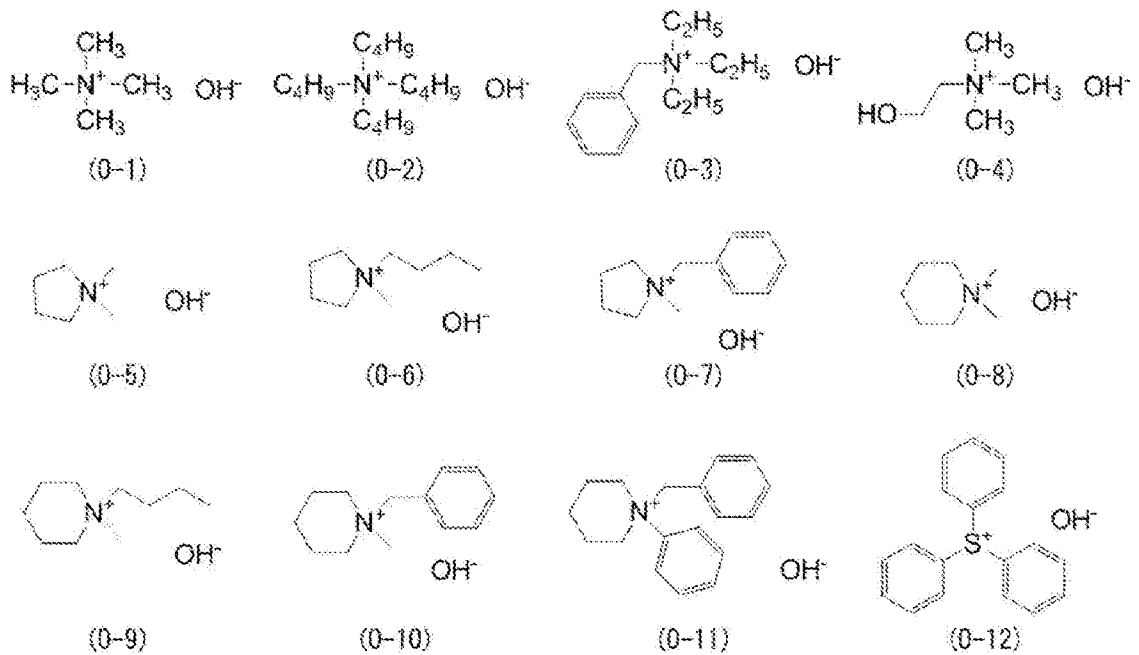
[0048] 前記一般式(5)及び一般式(6)における R^1 、 R^2 及び R^5 は、一般式(1)及び一般式(2)における R^1 、 R^2 及び R^5 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。 L 及び L' は含窒素ヘテロ環に代表されるヘテロ環を形成するために必要な原子群を表す。

一般式(5)又は一般式(6)における、 N^+ を含んで構成されるヘテロ環は、5員環または6員環であることが好ましい。

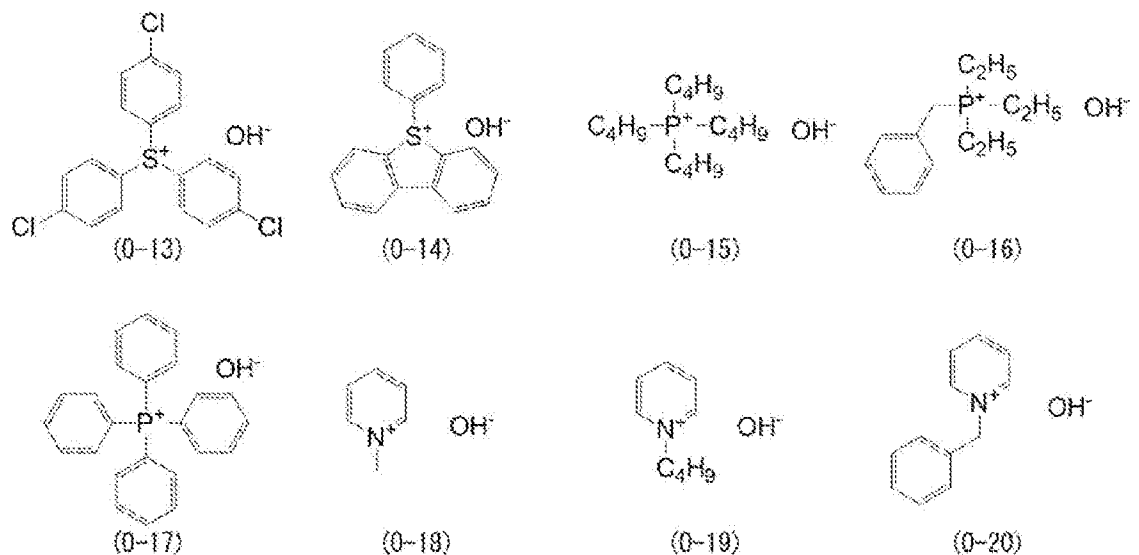
[0049] 以下に好ましいオニウムヒドロキシドの具体例〔例示化合物(0-1)～(0-20)〕を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0050]

[化14]



[0051] [化15]



[0052] これら一価の塩基性化合物は、中和の対象となる特定ポリウレタンの酸基との関連で適宜選択されるが、現像ディスクリの観点からは、例示化合物（B-46、B-51、B-52、O-2、O-3、O-7、O-10、O-14）などが好ましい。

これら一価の塩基性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して

もよい。

塩基性化合物の下層形成用塗布液組成物に対する添加量は、下層の全固形分に対し、通常、0.01質量%～30質量%、好ましくは0.5質量%～20質量%である。

[0053] 本発明における下層では、下層形成用塗布液組成物中に、後述する（B）特定アクリル樹脂とともに、（A）酸基を有するポリウレタンと一価の塩基性化合物とを添加することにより、系中で（A）特定ポリウレタンの有する酸基の少なくとも一部が、一価の塩基性化合物と塩構造を形成することになる。本発明の効果は、（A）特定ポリウレタンの含む酸基の一部が中和されても良好に発現するが、一部が中和されることにより、下部記録層自体の極性が向上することで、その効果がより向上するものと考えられる。

そのような観点から、（A）特定ポリウレタンに対する、塩構造の形成に用いられる一価の塩基性化合物の添加量（中和量）は、層間混合抑制、現像性、耐刷性の観点から、酸基100mol%に対し、10mol%～100mol%であることが好ましく、15mol%～80mol%であることがより好ましく、20mol%～60mol%であることが最も好ましい。

形成された下層中のカルボン酸基が一価の塩基性化合物との塩構造を形成していることは、中和滴定法により酸価を測定することで確認することができる。

ここで、塩を形成した後のポリマーのカルボン酸価は、0.001mmol/g～2.00mmol/gであることが好ましく、0.10mmol/g～1.80mmol/gであることがより好ましく、0.50mmol/g～1.60mmol/gであることが最も好ましい。

以下に、酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと一価の塩基性化合物とで形成された塩構造を分子内に有する本発明に好適なバインダーポリマーの具体例を、中和前の前記（A）特定ポリウレタン、該特定ポリウレタンの中和に用いた一価の塩基性化合物の種類と添加量とを明示することにより示すが、本発明はこれに限定されない。

[0054] [表2]

中和された ポリマー	特定 ポリウレタン	一価の塩基性化合物	
		種類	添加量 (mol%)
PN-1	PU-1	B-5	33
PN-2	PU-1	B-8	33
PN-3	PU-1	B-11	33
PN-4	PU-1	B-12	33
PN-5	PU-1	B-17	33
PN-6	PU-1	B-19	33
PN-7	PU-1	B-27	33
PN-8	PU-1	B-31	33
PN-9	PU-1	B-38	33
PN-10	PU-1	B-39	33
PN-11	PU-1	B-42	33
PN-12	PU-1	B-46	15
PN-13	PU-1	B-46	33
PN-14	PU-1	B-46	66
PN-15	PU-1	B-46	100
PN-16	PU-3	B-46	33
PN-17	PU-9	B-46	33
PN-18	PU-11	B-46	33
PN-19	PU-6	B-46	33
PN-20	PU-7	B-46	33
PN-21	PU-8	B-46	33
PN-22	PU-16	B-46	33
PN-23	PU-17	B-46	33
PN-24	PU-18	B-46	33
PN-25	PU-1	O-2	33
PN-26	PU-1	O-9	33
PN-27	PU-1	O-10	33
PN-28	PU-1	O-11	33
PN-29	PU-1	O-13	33
PN-30	PU-1	O-15	33
PN-31	PU-1	O-19	33

[0055] なかでも、好ましい中和された特定ポリウレタンとして、前記表2における「PN-13、PN-18、PN-24、PN-25、PN-27」等が挙げられる。

本発明で用いられる特定ポリウレタンとしては、中和したものについても、未中和のものと同様に、分子量（重量平均分子量）は、現像性と耐刷性の観点から、5,000～500,000のものが好ましく、10,000～200,000のものがより好ましく、20,000～100,000のものが最も好ましい。

酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンにおいて、一部中和された特定ポリウレタンの好ましい酸基の含有量は記述の通りであるが、中和された特定ポリウレタンと未中和の特定ポリウレタンとを併用する場合の、混合物の酸価としては、0.50mmol/g～1.60mmol/gの範囲となるように調整されることが好ましい。

本発明における酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンの含有量は、中和されたもの、未中和のものの合計量で、記述の効果を奏する目的では、下層に含まれる全固形分中に対して1質量%～99質量%の範囲であることが好ましく、20質量%～95質量%の範囲であることがより好ましく、50質量%～90質量%の範囲であることが最も好ましい。

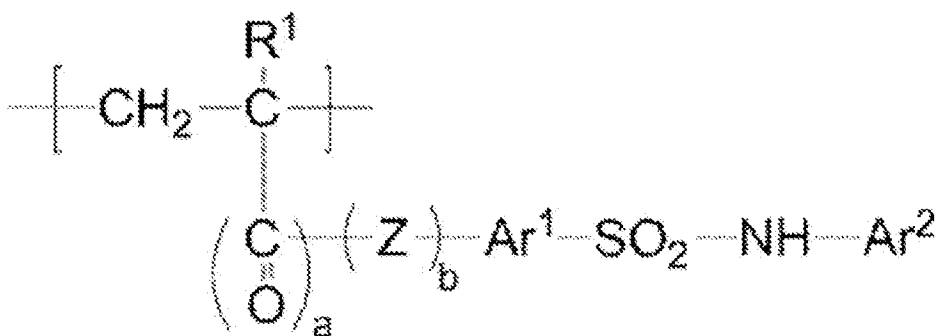
[0056] (B) 一般式(Ⅰ)で表される構造単位及び一般式(Ⅱ)で表される構造単位から選択される1種以上の繰り返し単位を有する(メタ)アクリル樹脂(特定アクリル樹脂)

以下、(B) 特定アクリル樹脂について詳細に説明する。

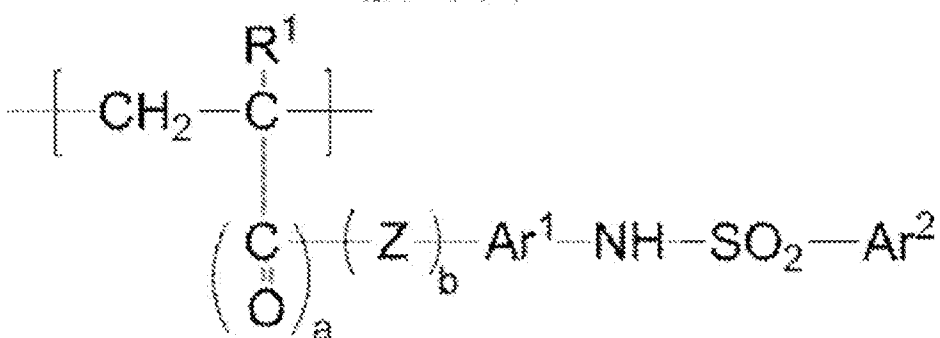
本発明における特定アクリル樹脂は、下記一般式(Ⅰ)で表される構造単位及び下記一般式(Ⅱ)で表される構造単位のうち少なくとも1種を有するポリマーである。

[0057]

[化16]



一般式(I)



一般式(II)

[0058] 前記一般式(I)及び一般式(II)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す。 Z は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表し、ここで R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも一方はヘテロ芳香族基である。 a 及び b はそれぞれ独立に0又は1を表す。

[0059] 一般式(I)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表すが、 R^1 がアルキル基を表す場合のアルキル基は、置換若しくは非置換のアルキル基であり、置換基を有しないものが好ましい。 R^1 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられる。 R^1 は好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0060] Z は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表し、好ましくは、 $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表す。ここで R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を

表し、好ましくは水素原子又は置換を有さないアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

[0061] 一般式 (I) 及び一般式 (I I) 中、 a 及び b それぞれ独立に 0 又は 1 を表し、好ましい態様は、 a が 0 で且つ b が 1 である場合、 a 及び b がともに 0 である場合、又は a 及び b がともに 1 である場合が挙げられ、最も好ましくは a 及び b がともに 1 の場合である。

更に詳細には、前記構造単位において、 a が 0 で且つ b が 1 である場合、 Z は好ましくは O である。また、 a 及び b がいずれも 1 である場合、 Z は好ましくは $-N(R^2)-$ であり、ここで R^2 は、水素原子であることが好ましい。

[0062] Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、少なくとも一方はヘテロ芳香族基である。 Ar^1 は 2 価の芳香族基であり、 Ar^2 は 1 価の芳香族基である。これら芳香族基は、芳香環を構成する水素原子の 1 つ又は 2 つが連結基と置き換わって形成された置換基である。

このような芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭化水素芳香環から選択される芳香環に由来する基であってもよく、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、などのヘテロ芳香環から選択されるヘテロ芳香環に由来する基であってもよい。

また、これら複数の環が縮合して、例えば、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、インダゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、キナゾリン、ベンゾイミダゾール、又は、ベンゾトリアゾールのような縮合環の態様をとるものであってもよい。

なかでも、ヘテロ芳香族基としては、含窒素芳香環に由来する基であることが好ましい。

[0063] これらの芳香族基、ヘテロ芳香族基は、更に置換基を有するものであってもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヒドロキシ基、 $-SH$ 、カルボン酸基又はそのアルキルエステル、スルホン酸基又はそのアルキルエステル、ホスフィン酸基又はそのアルキルエステル、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基、ニトロ基、ハロゲン原子、或いは、これらが複数結合してなる置換基などが挙げられ、これらの置換基が、さらにここに挙げた置換基を有するものであってもよい。

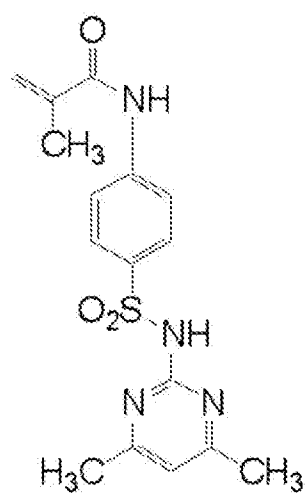
[0064] Ar^2 は好ましくは、置換基を有していてもよい2価のヘテロ芳香族基であり、より好ましくは、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールなどから選択される窒素原子を含むヘテロ芳香環から選択されるものである。

[0065] 以下に、下記一般式(1)又は一般式(11)で表される構造単位を形成しうるモノマーの例〔例示モノマー(1)～(27)〕を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。以下の例示モノマーのうち、主鎖側から $-SO_2-NH-$ である連結基を有するもの〔例えば、モノマー(1)〕が一般式(1)で表される構造単位となりうるモノマーであり、 $-NH-SO_2-$ である連結基を有するもの〔例えば、モノマー(12)〕が一般式(11)で表される構造単位となりうるモノマーである。

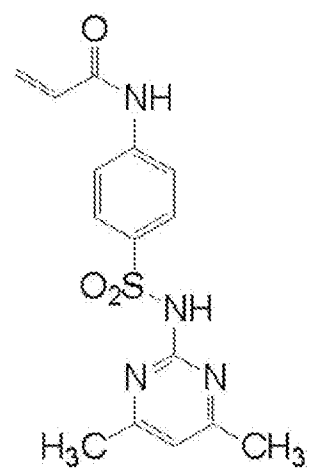
[0066]

[化17]

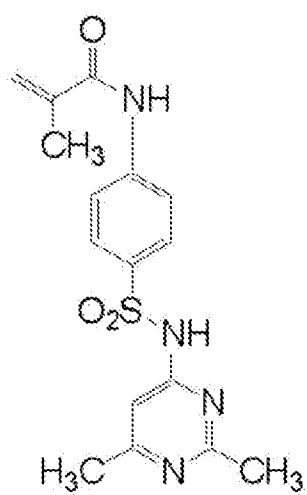
モノマー (1)



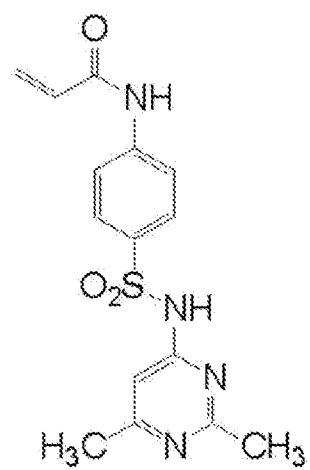
モノマー (2)



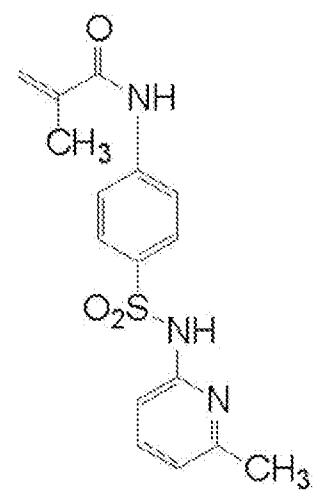
モノマー (3)



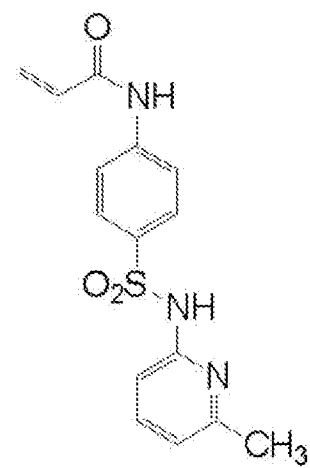
モノマー (4)



モノマー (5)

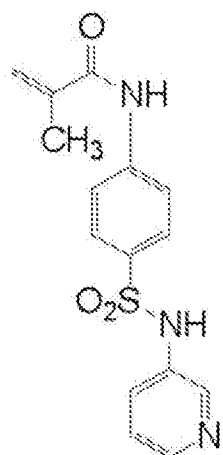


モノマー (6)

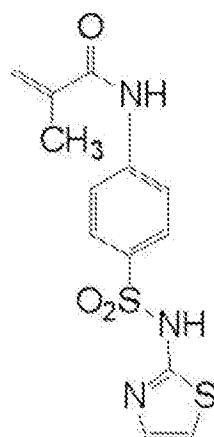


[0067] [化18]

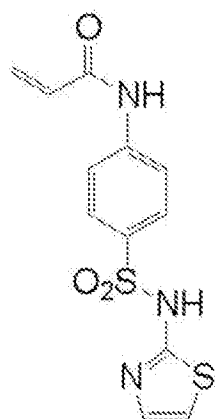
モノマー (7)



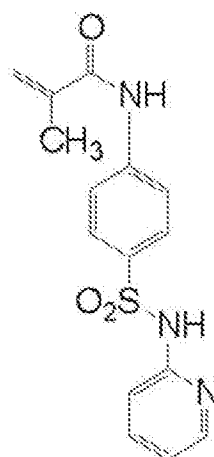
モノマー (8)



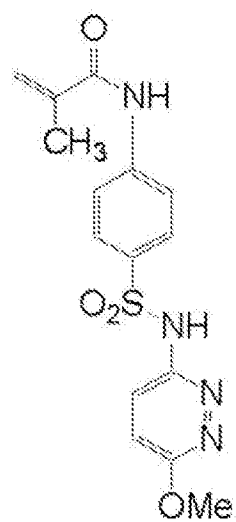
モノマー (9)



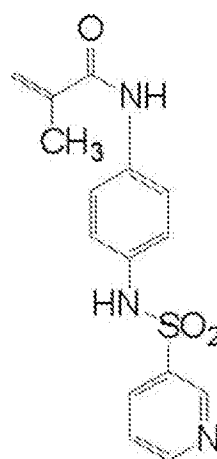
モノマー (10)



モノマー (11)



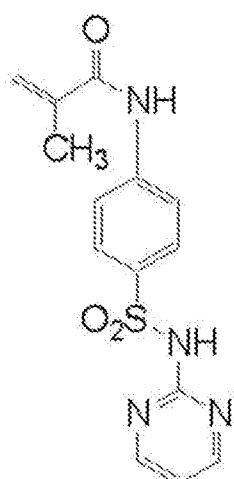
モノマー (12)



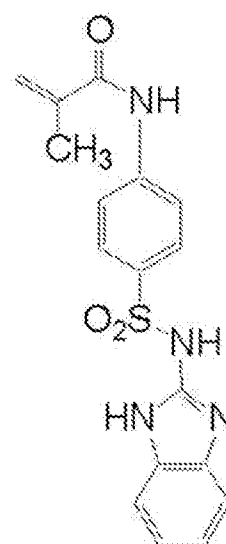
[0068]

[化19]

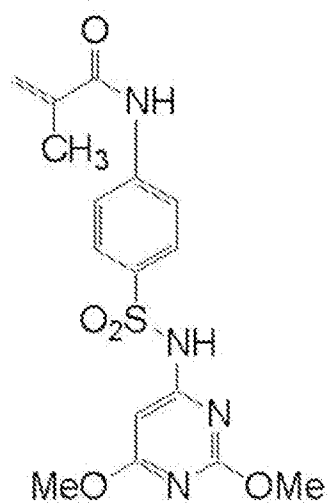
モノマー (13)



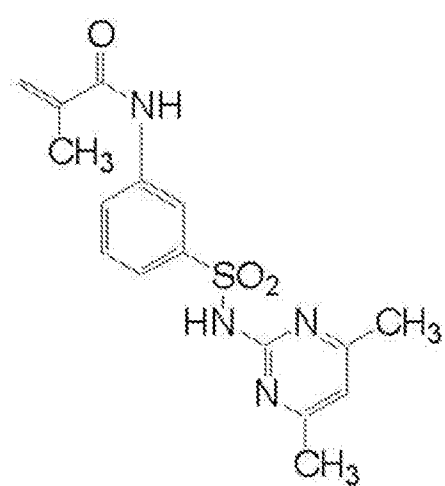
モノマー (14)



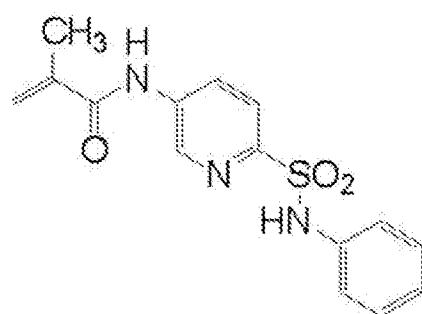
モノマー (15)



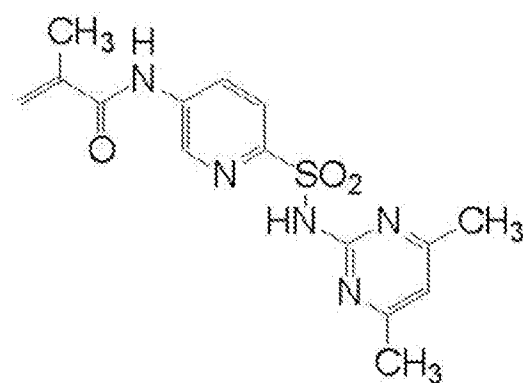
モノマー (16)



モノマー (17)

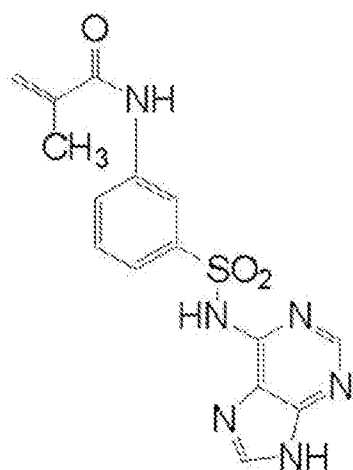


モノマー (18)

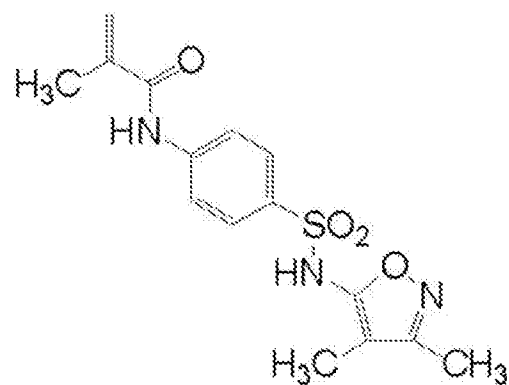


[0069] [化20]

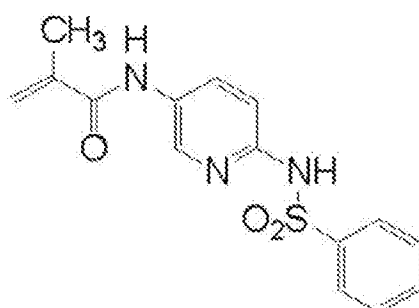
モノマー (19)



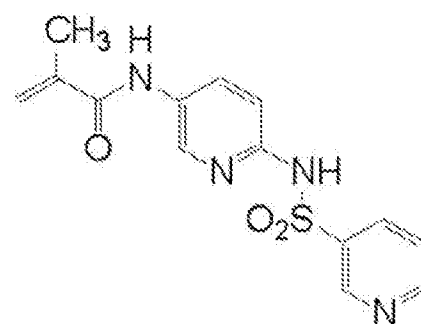
モノマー (20)



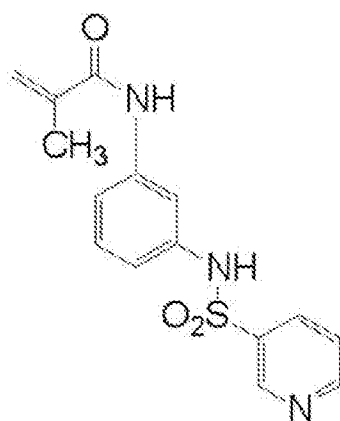
モノマー (21)



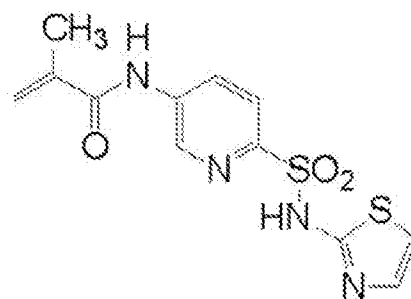
モノマー (22)



モノマー (23)



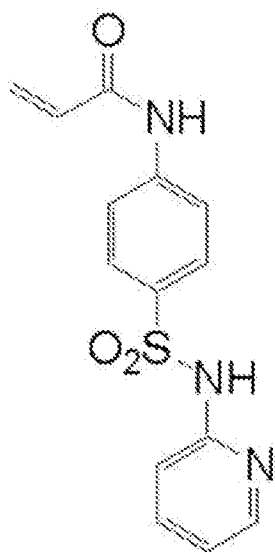
モノマー (24)



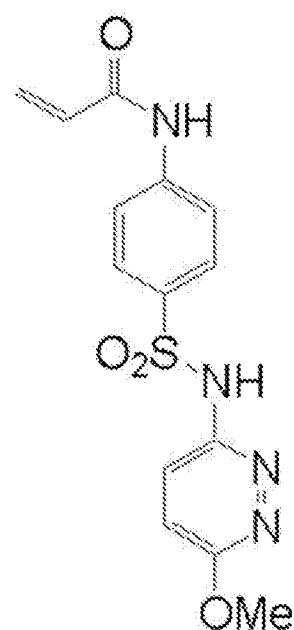
[0070]

[化21]

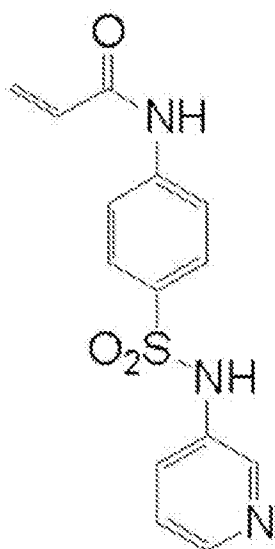
モノマー (25)



モノマー (26)



モノマー (27)



[0071] 特定アクリル樹脂は、一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される構造単位を含むアルカリ可溶性のポリマーであり、特定アクリル樹脂中に含まれる一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される構造単位は、1 種のみでもよく、2 種以上を併用してもよい。

特定アクリル樹脂における、一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される

構造単位の含有量（総含有量）は、１０モル％～１００モル％であることが好ましく、２０モル％～９０モル％がより好ましく、３０モル％～８０モル％が更に好ましく、最も好ましくは３０モル％～７０モル％である。

[0072] このような構造単位を含む特定アクリル樹脂は、前記一般式（１）又は（１１）で表される構造単位以外に、他の構造単位を含む共重合体であってもよい。

他の構造単位としては、モノマーの側鎖構造に、アルキル基、アリール基などの置換基を有する疎水性のモノマー由来の構造単位や、モノマーの側鎖構造に、酸性基、アミド基、ヒドロキシ基又はエチレンオキシド基などを有する親水性のモノマー由来の構造単位などが挙げられ、これらより目的に応じて適宜選択することができるが、共重合させるモノマー種の選択は、特定アクリル樹脂のアルカリ可溶性を損なわない範囲でなされることを要する。

[0073] 本発明の特定アクリル樹脂に用いる他の共重合成分としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－置換（メタ）アクリルアミド、Ｎ－置換マレイミド、（メタ）アクリル酸エステル、ポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリル酸エステル、２-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、スチレンスルホン酸、*o*-、*p*-、又は*m*-ビニルベンゼン酸、ビニルピリジン、Ｎ-ビニルカプロラクタム、Ｎ-ビニルピロリジン、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、グリシジル（メタ）アクリレート、加水分解ビニルアセテート、ビニルホスホン酸などが挙げられる。これらのなかでも、好ましい共重合成分としては、Ｎ-ベンジル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸などが挙げられる。

[0074] 特定アクリル樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、１００００～５００００の範囲であることが好ましく、１００００～２００００の範囲であることがより好ましく、１００００～１０００００の範囲であることが最も好ましい。また、重量平均分子量（ M_w ）は、１００００～１００００００の範囲であることが好ましく、２００００～５０００００の範囲であることがより好ましく、２００００～２０００００の範囲であることが最も好ましい。こ

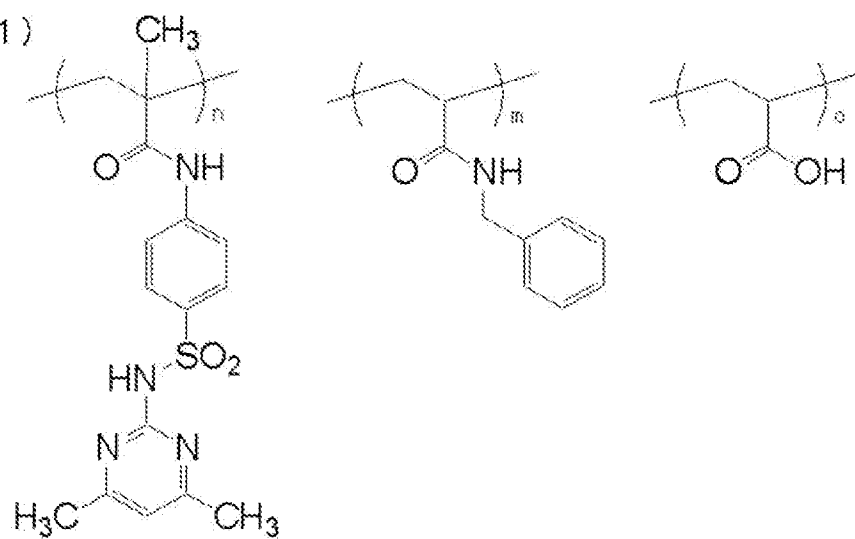
これらの分子量の測定方法は、実施例において詳述する。

[0075] 本発明に好適に用いる特定アクリル樹脂の構成例を、それぞれの構造単位の組合せにより以下に示す。

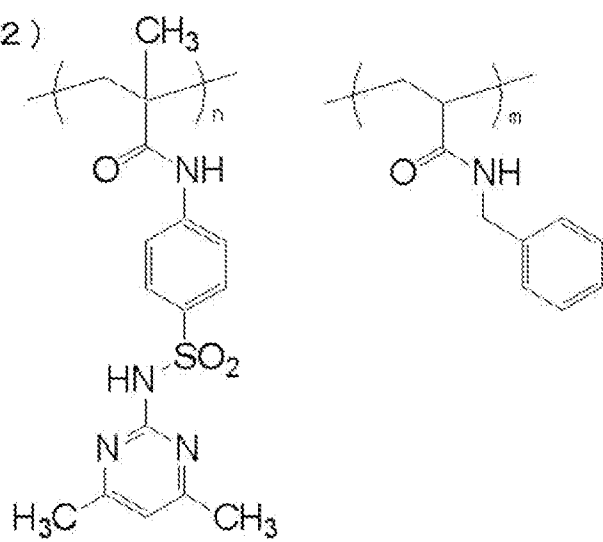
[0076]

[化22]

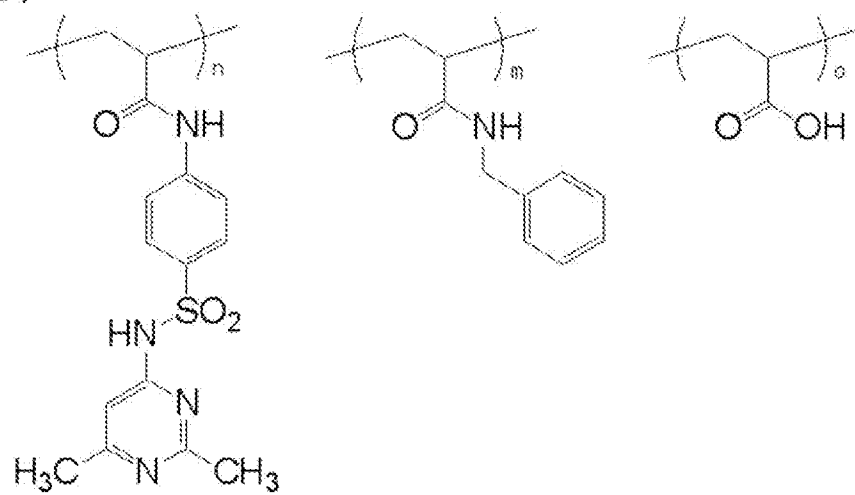
共重合体 (1)



共重合体 (2)

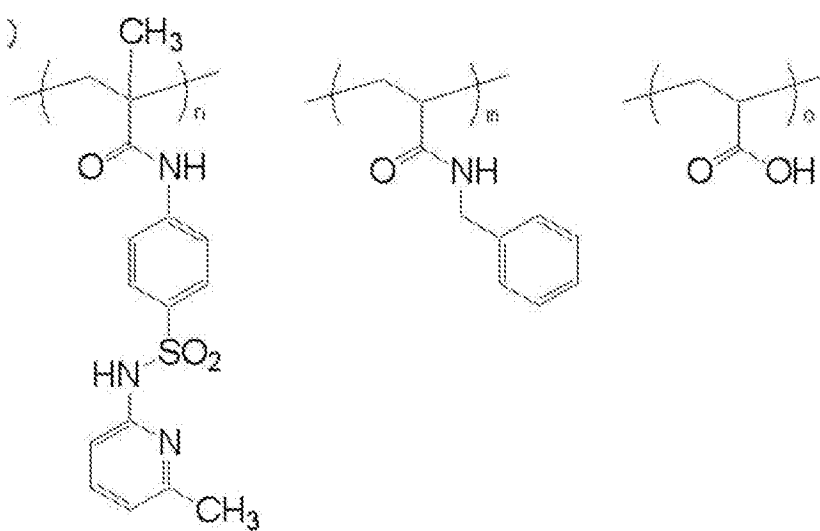


共重合体 (3)

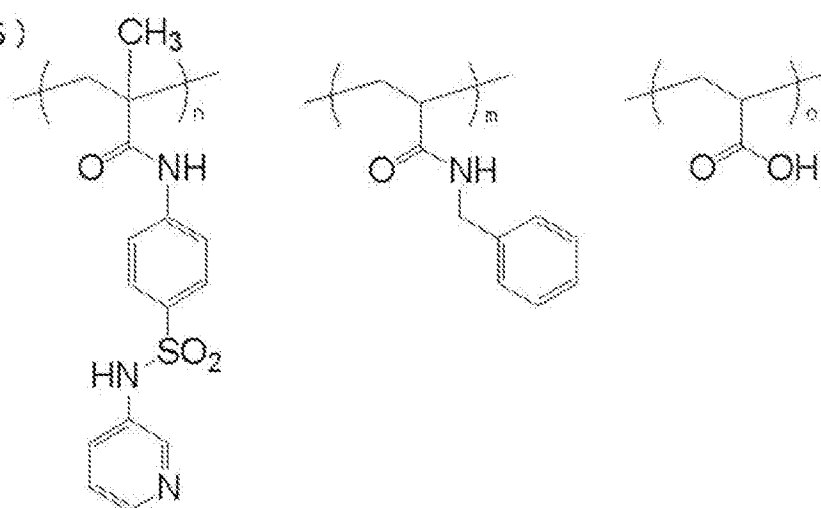


[0077] [化23]

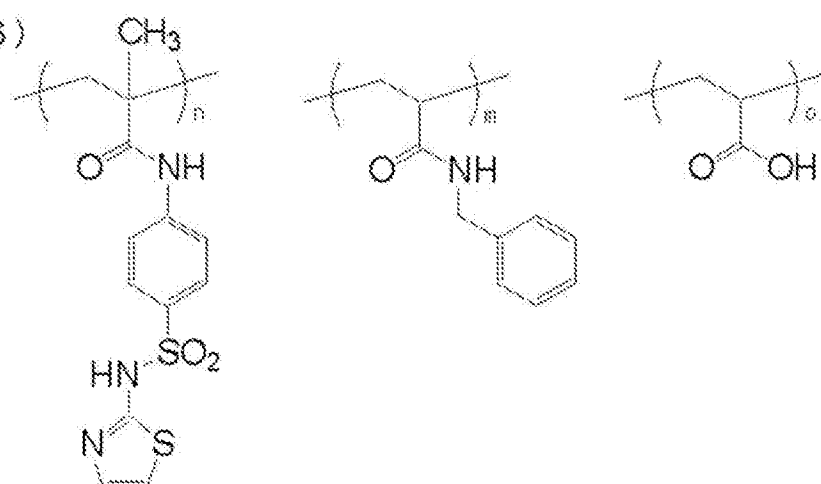
共重合体 (4)



共重合体 (5)

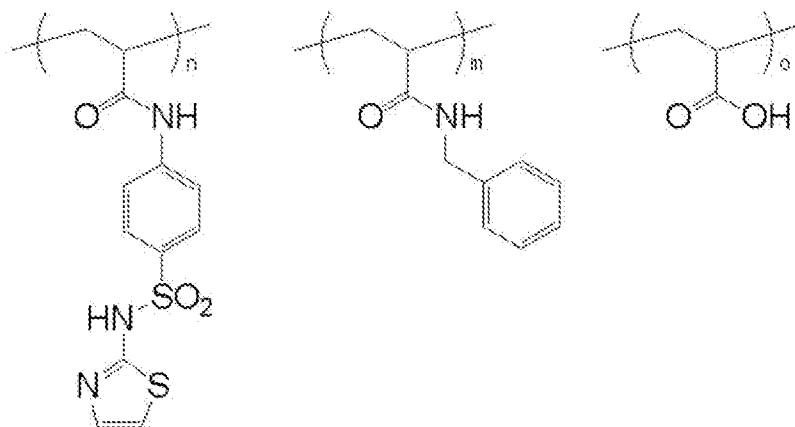


共重合体 (6)

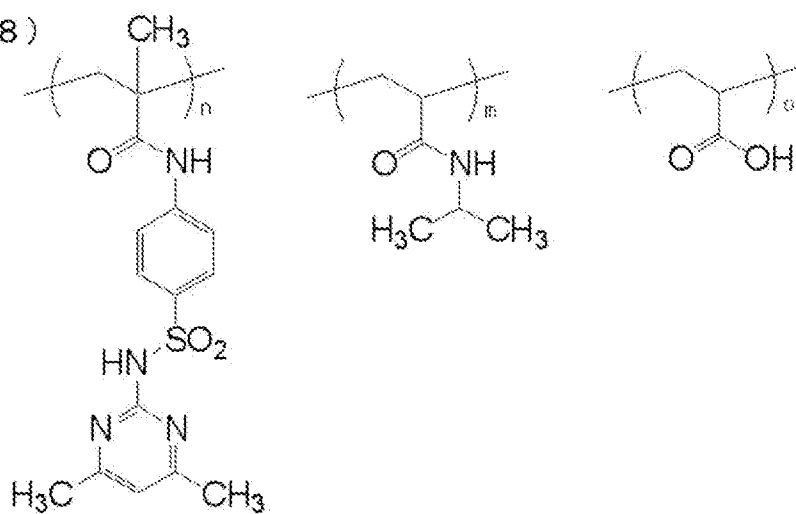


[0078] [化24]

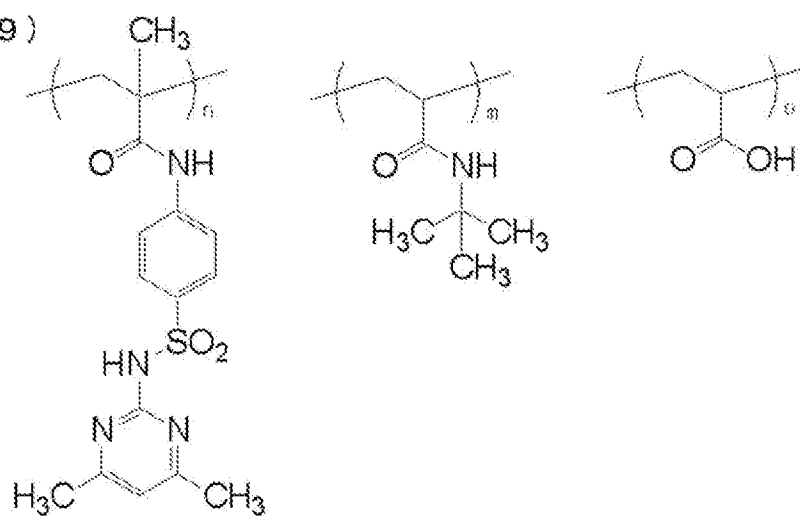
共重合体 (7)



共重合体 (8)

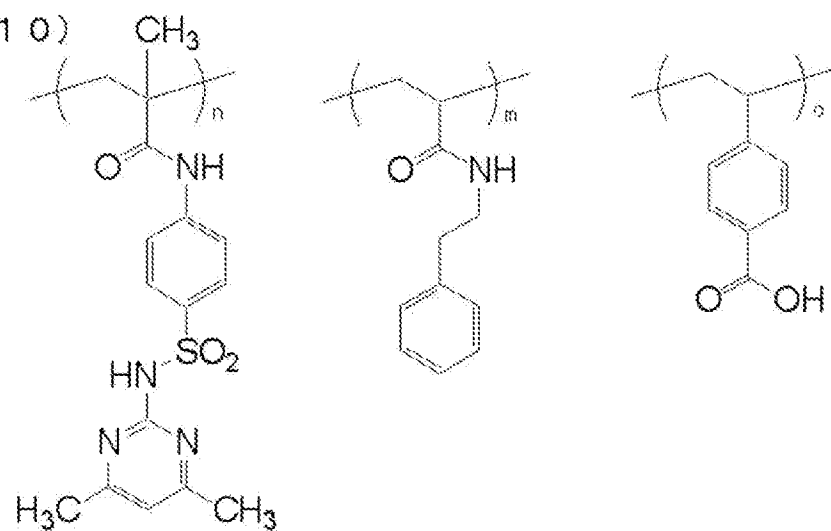


共重合体 (9)

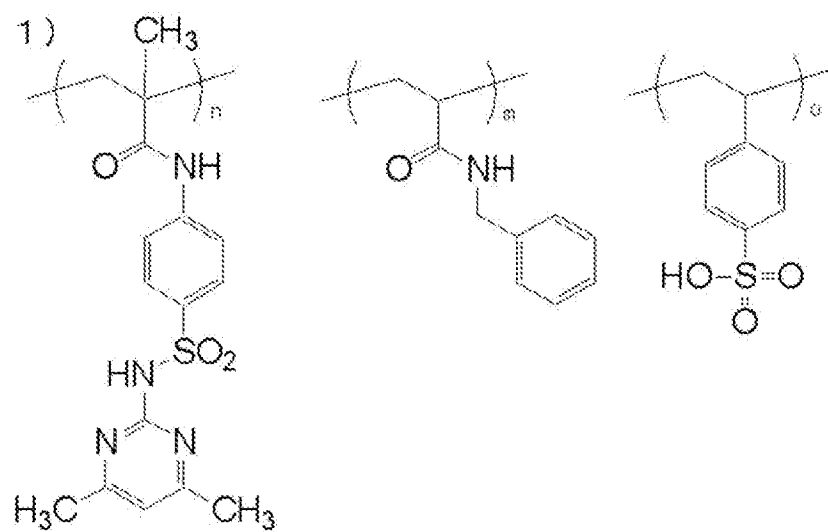


[0079] [化25]

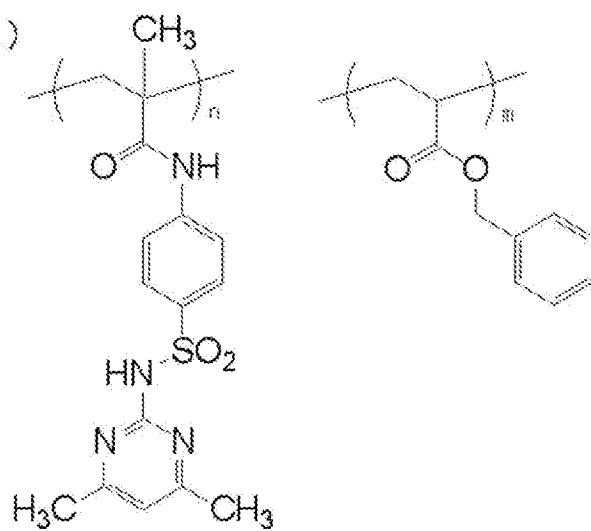
共重合体 (10)



共重合体 (11)

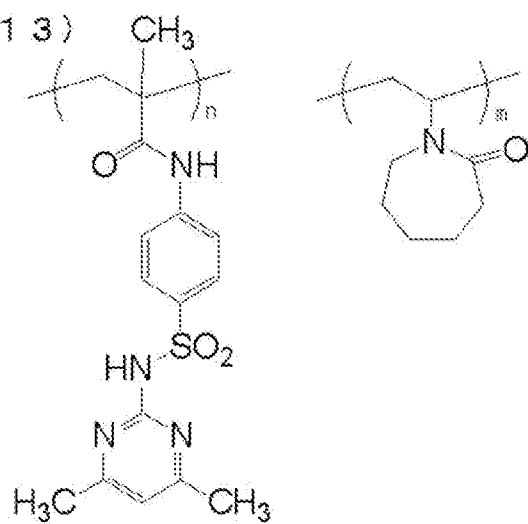


共重合体 (12)

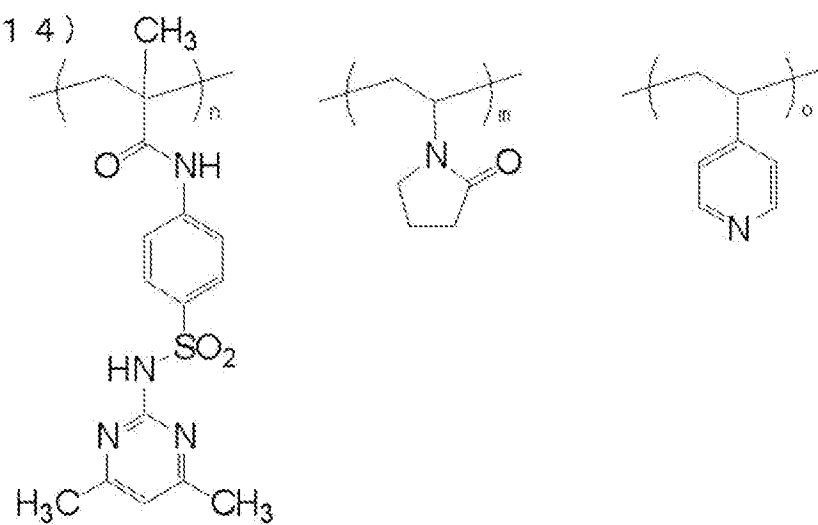


[0080] [化26]

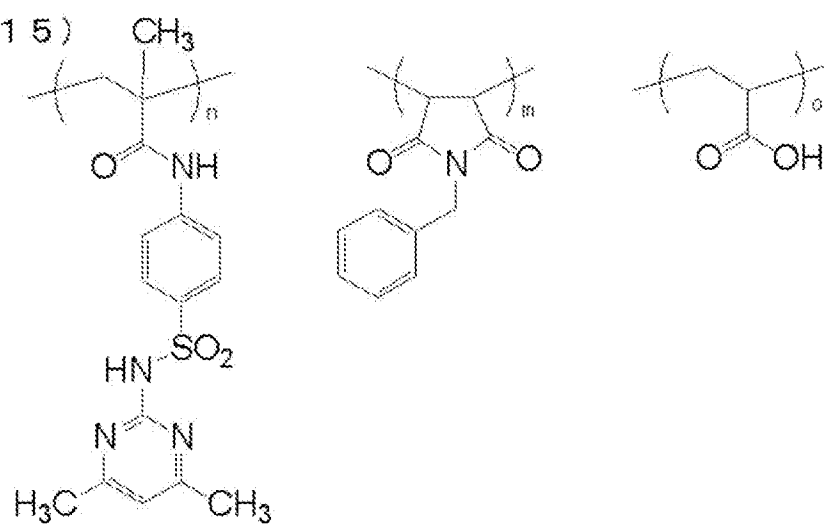
共重合体 (13)



共重合体 (14)

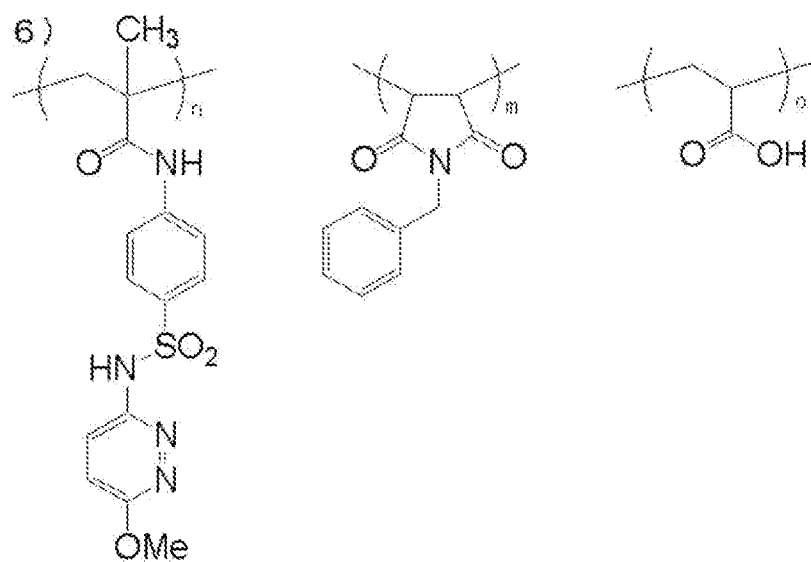


共重合体 (15)

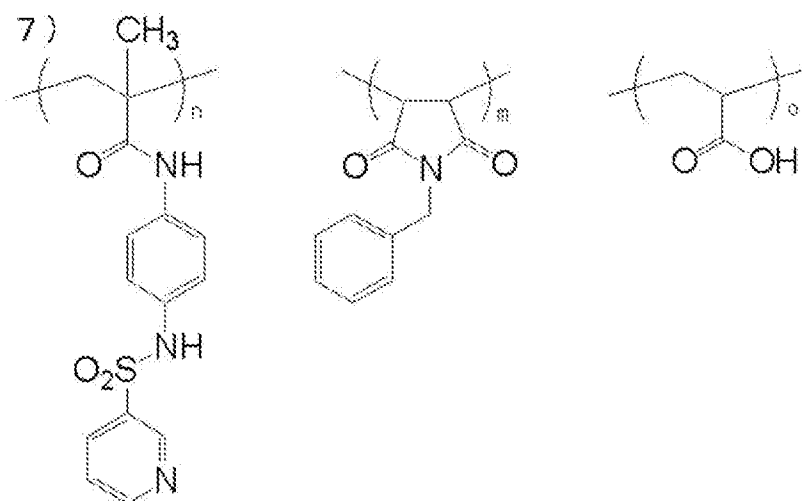


[0081] [化27]

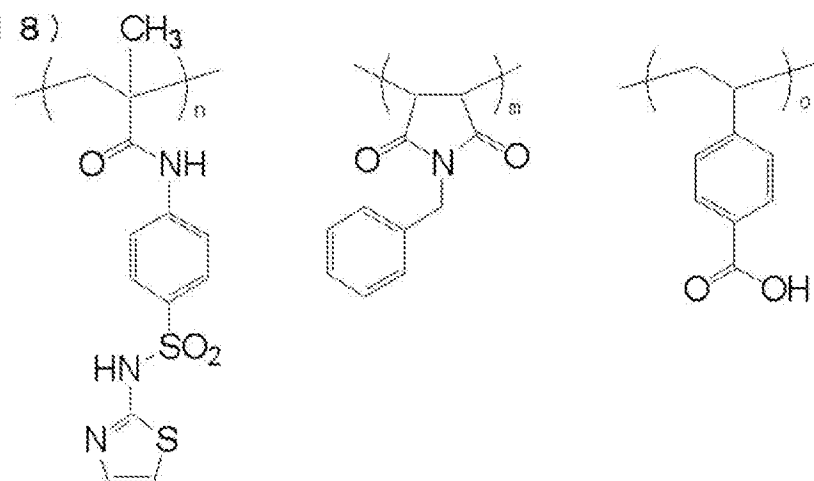
共重合体 (16)



共重合体 (17)

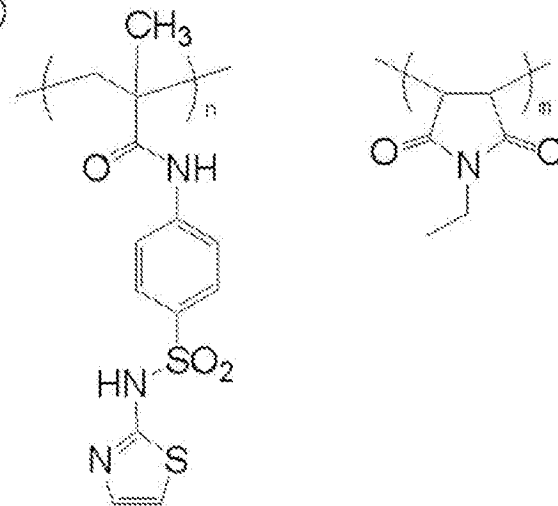


共重合体 (18)

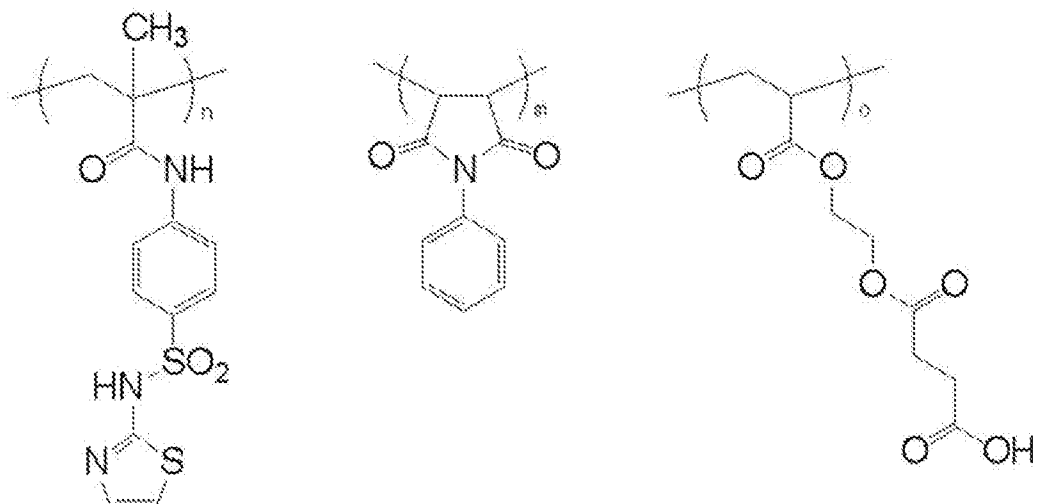


[0082] [化28]

共重合体 (19)



共重合体 (20)



[0083] 共重合体 (21) : 上記共重合体 (15) において、アクリル酸由来の構造単位を N-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)アクリルアミド由来の構造単位に置き換えたもの。

前記共重合体 (1) ~ (21) 中、 m , n , o は、それぞれの構造単位の重合モル比を表し、好ましくは、 n が 10 モル% ~ 90 モル%、 m が 5 モル% ~ 80 モル%、 o が 0 モル% ~ 50 モル% であって、 $m + n + o = 100$ である。

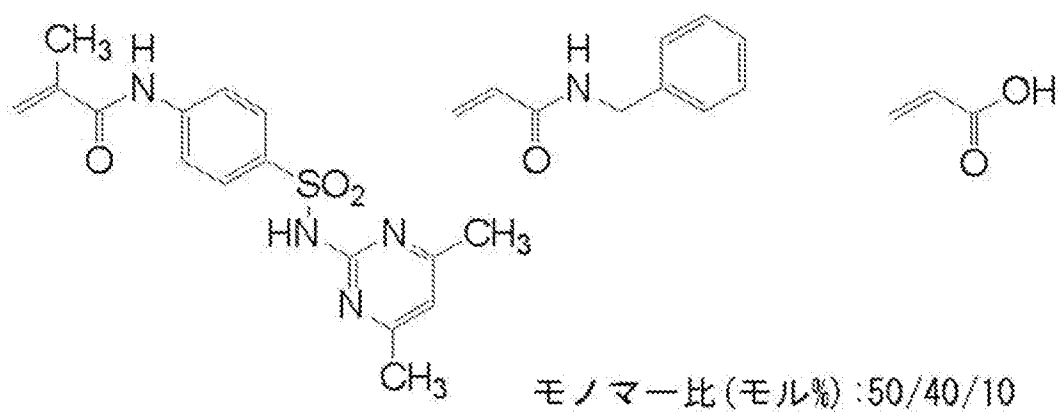
本発明に係る特定アクリル樹脂の具体例を、原料モノマー〔共重合体 (1

）用モノマー～共重合体（８）用モノマー〕と、その重合モル比により以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、これらのモノマーから構成される本発明に係る特定アクリル樹脂をそれぞれ〔特定アクリル樹脂（１）～特定アクリル樹脂（８）〕と称する。

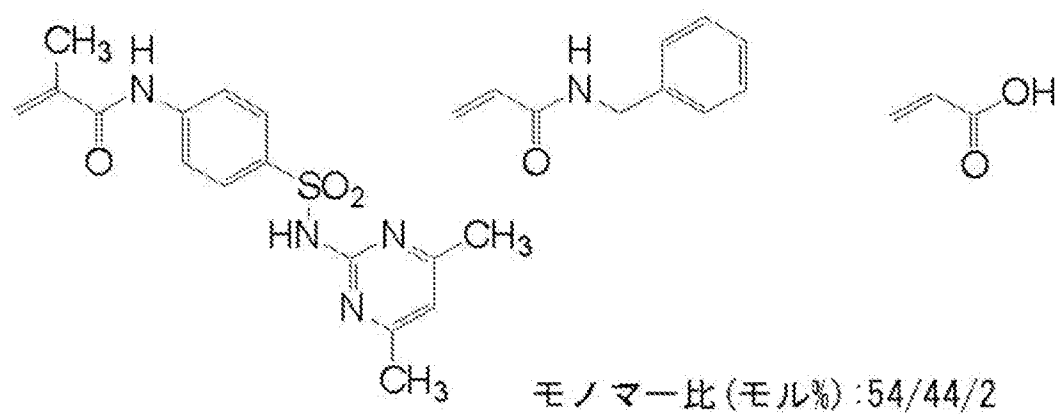
[0084]

[化29]

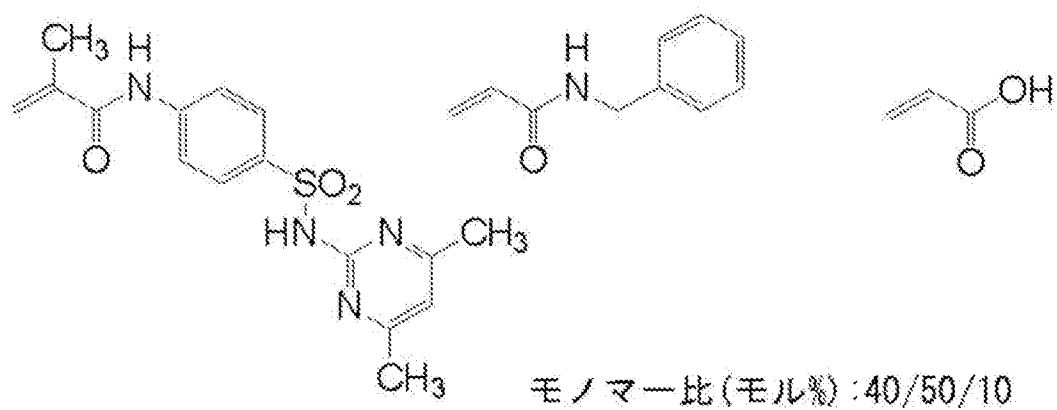
共重合体（1）用モノマー



共重合体（2）用モノマー

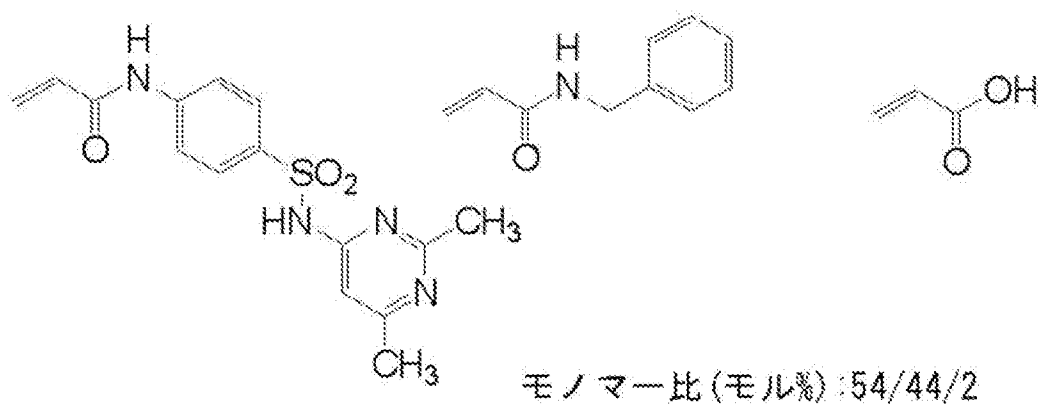


共重合体（3）用モノマー

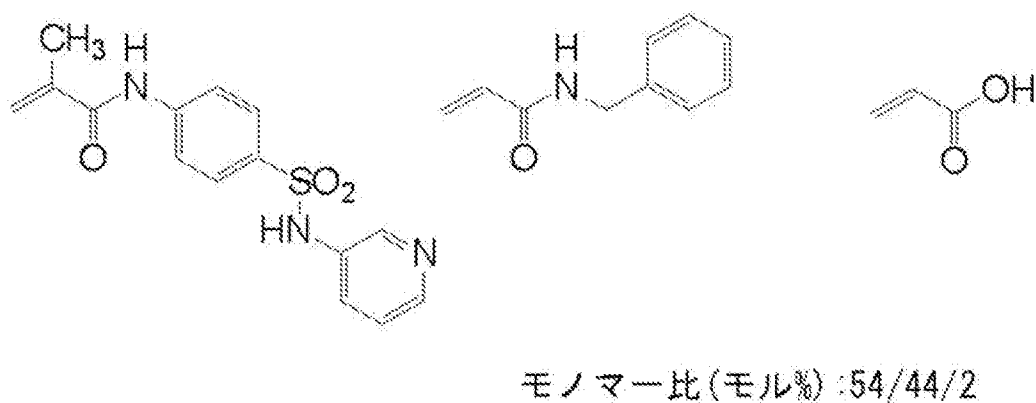


[0085] [化30]

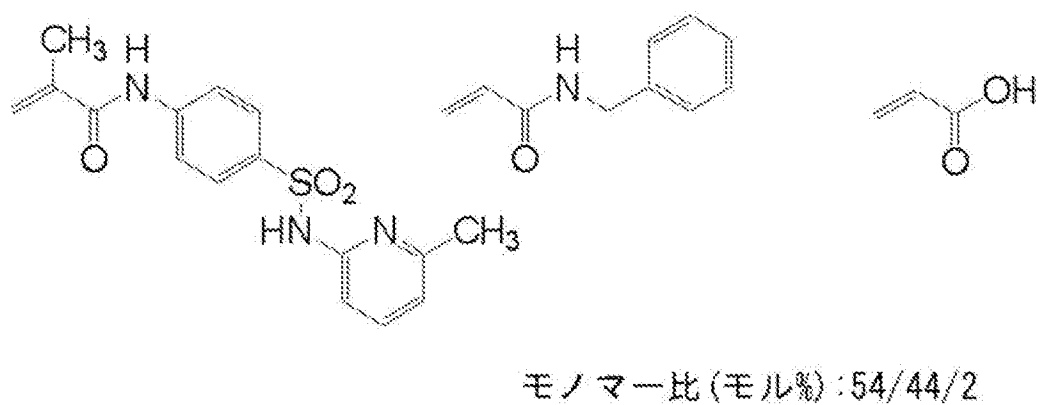
共重合体 (4) 用モノマー



共重合体 (5) 用モノマー

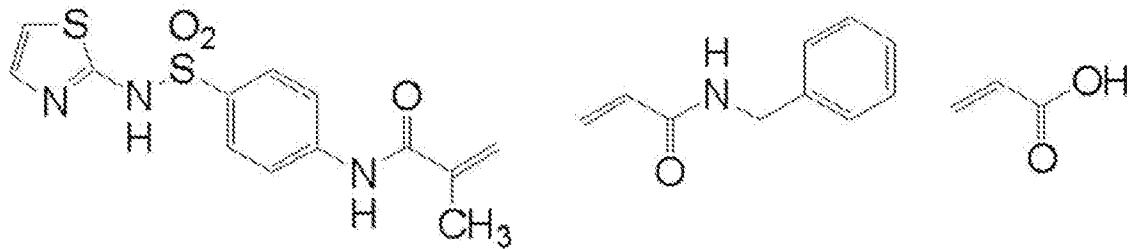


共重合体 (6) 用モノマー



[0086] [化31]

共重合体（7）用モノマー



モノマー比(モル%):40/50/10

[0087] 共重合体（8）用モノマー

例示モノマー（1）／N－（4－ヒドロキシ－3，5－ジメチルーベンジルアクリルアミド）／N－ベンジルマレイミド

モノマー比（モル%）：33.8／35／31.2

[0088] （B）特定アクリル樹脂は、支持体に最も近接するポジ型記録層中の全固形分中に対して1～99質量%の添加量で用いられることが好ましく、5質量%～70質量%の添加量で用いられることがより好ましく、10質量%～50質量%の添加量で用いられることが最も好ましい。特定ポリマーの添加量が10質量%以上であるとポジ型記録層の耐薬品性に優れ、また、50質量%以下であると、耐久性、現像液中のカス分散性の両方に優れる。

[0089] なお、本発明における支持体に最も近接するポジ型記録層には、前記（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタン及び（B）前記一般式（I）で表される構造単位及び前記一般式（II）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有する（メタ）アクリル樹脂の2種の樹脂を含有することを要するが、両者の混合比率は、（A）特定ポリウレタン：（B）特定アクリル樹脂の質量比で95：5～30：70が好ましく、90：10～60：40がより好ましい。

[0090] 本発明の平版印刷版原版の構成要素について、更に詳細に説明する。まず、ポジ型記録層について説明する。本発明に係るポジ型記録層は、水不溶性

且つアルカリ水溶性の高分子化合物（本明細書では、適宜、アルカリ可溶性樹脂と称する）を含有する記録層を2層以上有し、該記録層の少なくとも一層は、さらに赤外線吸収剤（即ち、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成してそのアルカリ可溶性を抑制する化合物）を含む。赤外線吸収剤とアルカリ可溶性樹脂とを含むポジ型記録層は、赤外線レーザ露光により、露光領域におけるアルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収剤との相互作用による溶解抑制能が解消し、アルカリ現像液に対する可溶性が増大することで画像形成する。

[0091] 本発明において、複数の記録層に使用されるアルカリ可溶性樹脂とは、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

なお、本発明の平版印刷版印刷版原版における下部記録層には、アルカリ可溶性高分子として、既述の（A）特定ポリウレタン及び（B）特定アクリル樹脂が必須成分として含有されるが、以下に述べる（A）樹脂及び（B）樹脂以外のアルカリ可溶性高分子を本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

[0092] 他のアルカリ可溶性高分子

本発明における他の記録層（以下、適宜、上部記録層と称する）に使用され、所望により下部記録層に含まれうるアルカリ可溶性高分子（以下、適宜、他のアルカリ可溶性高分子と称する）は、従来公知のものであれば特に制限はないが、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、（3）活性イミド基からなる群より選択されるいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。なお、「他のアルカリ可溶性高分子」に包含される下記（2）スルホンアミド基を有する樹脂は、前記（B）特定アクリル樹脂とは構造の異なる樹脂である。

[0093] （1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェ

ノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（*m*-，*p*-，又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

[0094] フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、

オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

[0095] (2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる（但し、上記一般式(1)及び一般式(111)で表される構造単位を含む樹脂を除く）。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基—NH—SO₂—と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリール基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

[0096] (3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

このような化合物としては、具体的には、N—(p—トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N—(p—トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

[0097] 更に、本発明における他のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重

合させる場合には、これら成分の配合質量比は50：50から5：95の範囲にあることが好ましく、40：60から10：90の範囲にあることが特に好ましい。

[0098] 本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性及び現像ラチチュードの向上効果の観点から、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。

[0099] 前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) 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、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル

ーNーフェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

[0100] (m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

[0101] 他のアルカリ可溶性高分子としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

[0102] アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

上部記録層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点においてフェノール性水酸基を有する樹脂が望ましい。更に好ましくはノボラック樹脂である。重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

[0103] 本発明において他のアルカリ可溶性高分子として使用されるアルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールクレゾールホルムアルデヒド樹脂（3, 5-、2, 3-、2, 4-、2, 5-キシレノール）、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-、p-、m-/p-の混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のアルカリ可溶性のノボラック樹脂を挙げることができる。これらのアルカリ可溶性のノボラック樹脂は、重量平均分子量が500～20000、数平均分子量が200～10000のものが用いられる。さらに、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素原子数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。

[0104] アルカリ可溶性ノボラック樹脂中には、オルト位の結合性が高いノボラック樹脂、例えば、キシレノールクレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂を多く含有することが好ましく、具体的には、これらのノボラック樹脂が、全ノボラック樹脂中に10質量%以上含まれることが好ましく、30質量%以上含まれることがさらに好ましい。

[0105] 次に、下部記録層に含有される各化合物について述べる。

酸発生剤

下部記録層は、露光部におけるアルカリ水可溶高分子のアルカリ水溶解性を向上させるために、光又は熱により分解して酸を発生する酸発生剤を含有してもよい。

酸発生剤としては、200nm～500nmの波長の光照射又は100℃以上の加熱により酸を発生する化合物を意味し、例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の熱分解により酸を発生する化合物、及びそれらの混合物等が挙げられる。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。

本発明において好適に用いられる開始剤は特開平11-95415号公報に記載のトリアジン系化合物、又特開平7-20629号公報に記載の潜伏性ブロンステッド酸などが挙げられる。ここで、潜伏性ブロンステッド酸とは、分解してブロンステッド酸を生成する前駆体をいう。ブロンステッド酸は、レゾール樹脂とノボラック樹脂との間のマトリックス生成反応を触媒すると信じられる。この目的に適切なブロンステッド酸の典型的な例は、トリフルオロメタンスルホン酸及びヘキサフルオロホスホン酸である。

[0106] イオン性潜伏性ブロンステッド酸が、本発明に好ましく使用できる。これらの例は、オニウム塩、特にヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、ジアゾニウム、及びアルソニウム塩を包含する。特に有用なオニウム塩の特定の例は：ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルメチルーオルソーシアノベンジルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、及び2-メトキシ-4-アミノフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを包含する。

[0107] 非イオン性潜伏性ブロンステッド酸もまた本発明において適切に用いられ

る。これらの例は、下記式で表される化合物：

RCH_2X 、 $RCHX_2$ 、 RCX_3 、 $R(CH_2X)_2$ 、及び $R(CH_2X)_3$ 、（式中、 X は、 Cl 、 Br 、 F 、もしくは CF_3SO_3 であり、 R は、芳香族基、脂肪族基もしくは芳香族基及び脂肪族基の結合体である）を包含する。

有用なイオン性潜伏性ブロンステッド酸は、下記式によって表されるものである。

[0108] [化32]



[0109] 式中、 X が、ヨウ素の場合、 R^3 及び R^4 は、孤立電子対であり、 R^1 及び R^2 は、アリール基もしくは置換アリール基である。 X が、 S もしくは Se である場合、 R^4 は孤立電子対であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアリール基、置換アリール基、脂肪族基もしくは置換脂肪族基であってもよい。 X が、 P もしくは As の場合、そのとき R^4 は、アリール基、置換アリール基、脂肪族基もしくは置換脂肪族基であってもよい。 W は、 BF_4 、 CF_3SO_3 、 SbF_6 、 CCl_3CO_2 、 ClO_4 、 AsF_6 、もしくは PF_6 、又は pH が3未満であるいずれの対応する酸となることができる。米国特許第4,708,925号明細書に記載されるいずれのオニウム塩も、本発明の潜伏性ブロンステッド酸として用いることができる。これらは、インドニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ブロモニウム、クロロニウム、オキシスルホキシニウム、オキシスルホニウム、スルホキシニウム、セレノニウム、テルロニウム及びアルソニウム塩を包含する。

[0110] 潜伏性ブロンステッド酸としてジアゾニウム塩を使用することが、本発明では、特に好ましい。これらは、赤外領域において、その他の潜伏性ブロン

ステッド酸と等価の感受性、そして紫外領域においてより高い感受性を提供する。

[0111] 本発明において、これらの酸発生剤は、画像形成性、非画像部の汚れ防止の観点から、下部記録層全固形分に対し0.01質量%～50質量%、好ましくは0.1質量%～25質量%、より好ましくは0.5質量%～20質量%の割合で添加される。

[0112] 赤外線吸収剤

本発明における2層以上の記録層の少なくとも1層は、光熱変換機能を発現する構成成分である赤外線吸収剤を含有する。この赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により相互作用の解除、現像インヒビターの分解、酸の発生等が起こり、現像液に対する溶解性が大きく増加する。また、この赤外線吸収剤自体が、アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、アルカリ可溶性を抑制させる場合もあり、アルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収剤とを含有することで、該記録層はポジ型記録層となる。

このような赤外線吸収剤が、上部記録層に含まれてもよい。例えば、上部記録層に赤外線吸収剤が含まれてポジ型記録層を形成する場合、上部記録層の露光領域が現像により除去されると、露出した下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂が本来有するアルカリ可溶性が発現され、露光領域が速やかに除去されるため、下部記録層に赤外線吸収剤が含まれない場合においてもポジ型画像形成される。

また、本実施形態では、下部記録層に赤外線吸収剤が含まれてもよい。下部記録層に赤外線吸収剤が含まれる場合、均一に混合された(A)特定ポリウレタンと(B)特定アクリル樹脂とを含む層中に赤外線吸収剤が均一に分散されることになり、相互作用解除性を向上させたり、酸発生剤が含まれる場合にはその分解性を向上させたりするものと考えられる。

本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長76

0 nmから1200 nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

[0113] 以下に、本発明の平版印刷版原版に好適に使用できる赤外線吸収剤について詳述する。

赤外線吸収剤として使用され得る染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、1970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。

[0114] 好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

[0115] また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-197

02号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

[0116] また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

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が挙げられる。

[0117] 本発明において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(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。

[0118] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体例としては、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

[0119] これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

[0120] 顔料の粒径は、記録層用塗布液の安定性や形成される記録層の均一性の観点から、 $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の

範囲にあることが好ましい。

[0121] 顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペルザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

[0122] 本発明の平版印刷版原版はポジ型の記録層を有するため、特定の官能基を有するバインダーポリマーとの相互作用によりポジ作用（未露光部はアルカリ現像液に対する溶解が抑制され、露光部ではその溶解抑制作用が解除される。）を生じさせる赤外線吸収剤を用いることが好ましく、その点でオニウム塩型構造を有するものが特に好ましい。具体的には、前記した赤外線吸収剤のうち、特にシアニン色素、ピリリウム塩が好ましい。シアニン色素、ピリリウム塩の詳細については前述の通りである。

[0123] さらに、特願平10-237634号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も好適に使用することができる。このアニオン性赤外線吸収剤は、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造が無く、アニオン構造を有するものを指す。

例えば、(a-1)アニオン性金属錯体、(a-2)アニオン性フタロシアニンが挙げられる。

ここで、(a-1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属及び配位子全体でアニオンとなるものを指す。

(a-2)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを指す。

さらに特願平10-237634号の[0014]ないし[0105]に記載の $[Ga^{-}-M-Gb]_n X^{m+}$ で示されるアニオン性赤外線吸収剤〔ここで、 Ga^{-} はアニオン性置換基を表し、 Gb は中性の置換基を表す。 X^{m+} は、プロ

トンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。〕を挙げることができる。

[0124] 赤外線吸収剤としては、染料であることが好ましく、好適な例として、特開平11-291652号公報の段落番号[0018]乃至[0034]に記載のオニウム塩構造を有する赤外線吸収剤が挙げられる。

[0125] 記録層には、さらに感度及び現像ラチチュードを向上させる目的で、上記のシアニン色素、ピリリウム塩、アニオン系色素などの溶解抑制能を発現する赤外線吸収剤と、それ以外の染料又は顔料等を併用することもできる。

[0126] 本発明において、赤外線吸収剤は、下部記録層及びその他の記録層において、それぞれの記録層の全固形分に対し、画像形成性、非画像部の汚れ発生抑制の観点から、0.01質量%～50質量%添加することが好ましく、より好ましくは0.1質量%～20質量%、さらに好ましくは0.5質量%～15質量%である。

[0127] 本発明の平版印刷版原版の記録層は、赤外線レーザ照射装置との関連においてアブレーションを起こさないものであることを要する。このアブレーション防止の観点から、特に、赤外線レーザの受光面であるその他の記録層に含まれるバインダーである高分子材料としては、熱エネルギーの付与により、アルカリ水、即ちアルカリ現像液に対する可溶性が変化するものであればいずれも用いることができるが、入手の容易性、アブレーションの起こり難さの観点からは、水に不溶であり、且つ、アルカリ水に可溶な高分子を用いることが好ましい。

[0128] また、アブレーションの起こり難さの指標として高分子の天井温度、即ち、ビニル化合物などの重合反応において重合反応と解重合反応との速度が等しくなる温度、が高いものを選択することが挙げられるが、簡易には、高分子の分解温度を指標として選択することができる。本発明において、記録層を構成する高分子としては、分解温度が150℃以上のものが好ましく、さらには、分解温度200℃以上のものが好ましい。分解温度が150℃未満であるとアブレーション発生の可能性が高まり好ましくない。記録層に含ま

れる高分子化合物以外の成分も分解温度が150℃以上であることが好ましいが、添加量が少ないものについては、実質上問題にならない範囲で、分解温度が150℃未満の成分も用いることができる。

[0129] 本発明におけるポジ型記録層には、上記の各構成成分の他、目的に応じて種々の公知の添加剤を併用することができる。複数の記録層のうち、下部記録層には赤外線吸収剤とともに（A）特定ポリウレタンと（B）特定アクリル樹脂とを含有する必要があるが、その他の添加剤は、下部記録層、その他の記録層ともに同様のものを用いることができる。

[0130] その他の添加剤

本発明の各記録層には、画像部領域の耐現像性を向上させる目的でフッ素ポリマーを添加することが好ましい。画像記録層に使用されるフッ素含有ポリマーとしては、特開平11-288093号公報、特開2000-187318号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体が挙げられる。

[0131] フッ素ポリマーの好ましい具体例としては、特開平11-288093号公報に記載されているP-1～P-13のフッ素を含有するアクリル系ポリマーや特開2000-187318号公報に記載されているA-1～A33のフッ素を含有するアクリル系モノマーを任意のアクリルモノマーと共重合して得られたフッ素含有ポリマーなどを挙げることが出来る。

[0132] 以上に挙げたフッ素含有ポリマーとしては、重量平均分子量が2000以上であり、数平均分子量が1000以上のものが好ましく用いられる。更に好ましくは重量平均分子量が5000～300000であり、数平均分子量が2000～250000である。

[0133] また、フッ素含有ポリマーとして、前記好ましい分子量を有する化合物である、市販のフッ素系界面活性剤を用いることもできる。具体例として、DIC（株）製、メガファック(MEGAFACE)F-171、F-173、F-176、F-183、F-184、F-780、F-781（いずれも商品名）を挙げることができる。

[0134] これらフッ素含有ポリマーは1種類用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。前記フッ素含有ポリマーの添加量は、画像記録層固形分に対し1.4質量%以上であることが本発明の要件として必要である。好ましい添加量は、1.4～5.0質量%である。添加量が1.4質量%を下回る場合は、フッ素含有ポリマーの添加目的である画像記録層の現像ラチチュード向上効果が十分に得られない。なお、5.0質量%を越えて添加しても現像ラチチュードの改善効果は向上せず、却ってフッ素含有ポリマーの影響により画像記録層表面の難溶化が進み、感度を低下させる懸念がある。

[0135] 溶解抑制剤

本発明における下部記録層或いは他の記録層は、更に必要に応じて、オニウム塩、オー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、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質（溶解抑制剤）を含んでもよい。溶解抑制剤の添加により、画像部の現像液への溶解阻止性が向上されるとともに、この化合物を添加することにより赤外線吸収剤としてアルカリ可溶性樹脂との間に相互作用を形成しないものを用いることも可能となる。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

[0136] 本発明において用いうるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Balet al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Neck er et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Cu rring ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特

許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第5, 041, 358号、同第4, 491, 628号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、

[0137] J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同4, 491, 628号、同5, 041, 358号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

[0138] 本発明に用いる溶解抑制剤としては、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報

記載のものが挙げられる。

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

[0139] 好適なキノンジアジド類としては、*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。

本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号及び同第3,

188, 210 号に記載されているベンゾキノーン（1, 2）-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノーン（1, 2）-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

[0140] さらに、ナフトキノーン（1, 2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン（1, 2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

[0141] α -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは各記録層の全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5質量%～30質量%、特に好ましくは10質量%～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1質量%～50質量%、更に好ましくは5質量%～30質量%、特に好ましくは10質量%～30質量%である。

本発明において、添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

[0142] 環状酸無水物類、フェノール類、及び有機酸類

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4, 1 1 5, 1 2 8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、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-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。フェノール類としては、ビスフェノールA、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。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挙げられ、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-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。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0. 05質量%~20質量%が好ましく、より好ましくは0. 1質量%~5質量%、特に好ましくは0. 1質量%~10質量%である。

[0143] 着色剤

本発明における記録層には例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として添加することができる。着色剤の具体例としては、オイル

イエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、全て商品名；オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）、アイゼンスピロンブルーC-RH（以上、全て商品名；保土ヶ谷化学（株）製）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料が挙げられる。

[0144] これらの染料を添加することにより、画像形成後、画像部と非画像部の区別が明瞭となるため、添加する方が好ましい。なお、添加量は、記録層全固形分に対し0.01質量%～10質量%の範囲が好ましい。

[0145] 界面活性剤

また、本発明における記録層中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素モノマーを共重合成分として含む重合体を添加することができる。

[0146] 非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、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。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲン(AMOGEN) K」：第一工業（株）製）等が挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサ

ンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534(全て商品名)、独国Tegoco社製Tegoco Glide 100(商品名)等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げるができる。

上記の非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の記録層中に占める割合は、0.05質量%~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1質量%~5質量%である。

[0147] 焼き出し剤

本発明の平版印刷版原版には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるができる。

[0148] 具体的には、例えば、特開昭50-36,209号、同53-8128号の各公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せが挙げられる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。その他の光酸放出剤としては、特開昭55-62444号公報に記載されている種々の α -ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げるができる。

[0149] 可塑剤

更に本発明における記録層塗布液中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えてもよい。可塑剤としては、例えば、ブチルフタ

リル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

[0150] 平版印刷版原版の作製方法

以下、本発明の平版印刷版原版の好適な作製方法について説明する。

本発明において、まず、親水性支持体上に下部記録層を形成する。下部記録層は、前記（A）特定ポリウレタン、及び（B）特定アクリル樹脂、並びに、所望により用いられる、赤外線吸収剤、及びその他の構成成分を適切な塗布溶媒に、溶解、分散させて下層形成用塗布液組成物を調整し、塗布、乾燥することにより形成され得る。

[0151] 記録層を塗布する際に使用される適切な溶媒の例としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエ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。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1質量%～50質量%である。

[0152] なお、下部記録層及びその上部記録層（その他の記録層）とは、原則的にこれら2つの層を分離して形成することが好ましい。

[0153] 2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下部記録層に含まれる成分と、上部記録層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、又は、上部記録層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去する方法等が挙げ

られるが、これらに限定されるものではない。後者の方法は、上部記録層に含まれる溶剤が、形成された下部記録層の一部を溶解するなどの影響を与える前に速やかに溶剤を除去して、層間の界面における相溶を抑制しようとする方法である。

[0154] 下部記録層に含まれる成分と、上部記録層に含まれる成分と、の溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上部記録層用塗布液を塗布する際に、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解しない溶剤を用いる方法が挙げられる。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、下部記録層成分として、上部記録層成分であるアルカリ可溶性樹脂を溶解するメチルエチルケトン、ジエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分を選択し、該下部記録層に含有される成分を溶解する溶剤系を用いて下部記録層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ可溶性樹脂を主体とする上部記録層をメチルエチルケトン、ジエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布・乾燥することにより二層化が可能になる。

[0155] なお、上部記録層用塗布液を塗布する際に、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解しない溶剤を用いる方法をとるとき、上部記録層用塗布溶剤として、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解する溶剤と溶解しない溶剤とを混合して用いてもよい。両者の溶剤の混合比率を変えることにより、上部記録層と下部記録層との層間混合を任意に制御することができる。下部記録層のアルカリ可溶性樹脂を溶解する溶剤の比率が多くなると、上部記録層を塗布する際に下部記録層の一部が溶け出し、乾燥後、上部記録層中に粒子状成分として含有され、この粒子状成分により上部記録層表面に突起が出来て耐キズ性が良化する。一方、下部記録層成分が上部記録層に溶け出すことで下部記録層の膜質が低下し、耐薬品性は低下する傾向にある。このように、それぞれの物性を考慮して、混合比率の制御を行なうことで、種々の特性を発現させることができ、さらに、後述する層間の部分相溶なども生起させることができる。

[0156] 本発明の効果の観点からは、上部記録層の塗布溶剤として上記のような混合溶剤を用いる場合、下部記録層に含まれる（Ａ）特定ポリウレタンや（Ｂ）特定アクリル樹脂を溶解する溶剤は、上部記録層塗布に用いられる全溶剤量に対して、８０質量％以下であることが耐薬品性の観点から好ましく、耐キズ性の観点を加味すれば、１０質量％～６０質量％の範囲であることが好ましい。

[0157] 次に、２層目（上部記録層）を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつける方法や、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与える方法、あるいはそれらを組み合わせる方法が挙げられる。

本発明において記録層などの各層を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が、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ることができる。

特に、上部記録層塗布時に下部記録層へのダメージを防ぐため、上部記録層塗布方法は非接触式であることが望ましい。また、接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いることも可能であるが、下部記録層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布することが望ましい。

[0158] 本発明の平版印刷版原版における下部記録層の乾燥後の塗布量は、耐刷性確保と現像時における現像ディスクリ向上の観点から、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0.7 \text{ g/m}^2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

[0159] また、その他の記録層（上部記録層）の乾燥後の塗布量は、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0.07 \text{ g/m}^2 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ の範囲である。なお、上部記録層を２層以上有する場合、上記好ましい上部記録層の塗布量は、複数の上部記録層の合計塗布量を示

す。

[0160] 本発明における下部記録層又はその他の記録層の塗布液中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。前記界面活性剤の好ましい添加量は、塗布液全固形分の0.01質量%～1質量%、さらに好ましくは0.05質量%～0.5質量%である。

[0161] 支持体

本発明の平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

[0162] 本発明に用いる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板の例としては、純アルミニウム板、又はアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板が挙げられ、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用

することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1 mm～0.6 mm程度、好ましくは0.15 mm～0.4 mm、特に好ましくは0.2 mm～0.3 mmである。

なお、本発明に用いられる支持体は、少なくとも記録層を形成する側の表面が親水性であることを要するが、アルミニウム支持体であれば、粗面化した表面が比較的親水性に優れるために、特に表面親水化処理を行わなくてもよい。なお、上記いずれの支持体を用いる場合、即ち、アルミニウム支持体を用いる場合においても、後述する適切な表面親水化処理を行うことが、印刷物の品質向上の観点から好ましい。

[0163] アルミニウム板を支持体として用いる場合には、粗面化及び陽極酸価処理を行うことが好ましい。

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の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、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

[0164] 陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得

ないが、一般的には電解質の濃度が1質量%～80質量%の溶液を使用し、液温は5℃～70℃、電流密度5 A/dm²～60 A/dm²、電圧1 V～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部にキズが付き易くなったりして、印刷時にキズの部分にインキが付着するいわゆる「キズ汚れ」が生じ易くなる。

[0165] 陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。

本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

[0166] 本発明の平版印刷版原版は、支持体上に下部記録層及びその他の記録層（上部記録層）の少なくとも2層を積層して構成されたものであるが、必要に応じて支持体と下部記録層との間に下塗層を設けることができる。

[0167] 下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホス

フィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

[0168] この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記有機化合物の0.005質量%～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01質量%～20質量%、好ましくは0.05質量%～5質量%であり、浸漬温度は20℃～90℃、好ましくは25℃～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

[0169] 下塗層の被覆量は、耐刷性の観点から、2mg/m²～200mg/m²が適当であり、好ましくは5mg/m²～100mg/m²である。

[0170] 以上のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

本発明においては、特に近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源により露光されることが好ましく、具体的には、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。

[0171] 本発明の平版印刷版原版は、露光後に水又はアルカリ現像液による現像処理が行なわれる。現像処理は露光後すぐに行ってもよいが、露光工程と現像

工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理をする場合その条件は、60℃～150℃の範囲内で5秒～5分間行うことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターにより記録材料と接触しつつ加熱する方法、及びランプや温風による非接触の加熱方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

[0172] 本発明の平版印刷版原版の製版に用いられる現像液及び補充液としては従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。

本発明の平版印刷版原版の現像処理に適用することのできる現像液は、pHが9.0～14.0の範囲、好ましくは12.0～13.5の範囲にある現像液である。現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0173] 更に、非還元糖と塩基からなるアルカリ水溶液を使用することもできる。非還元糖とは遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の

還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

トレハロース型少糖類としては、トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

[0174] これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1質量%～30質量%が好ましく、更に好ましくは、1質量%～20質量%である。

非還元糖に組み合わせる塩基としては従来公知のアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

[0175] これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいものとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

[0176] 自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。補充液は、現像液と同様の処方のもので使用してもよく、現像液よりも高pHのアルカリ性水溶液を使用してもよい。

現像液や補充液に用いられる好ましい界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。この中でもアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤が最も好ましい。

アニオン性界面活性剤の中でも、スルホン酸塩構造、カルボン酸塩構造、或いは、リン酸塩構造を含むアニオン性界面活性剤が好ましく、スルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤及びカルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、スルホン酸塩構造を含むアニオン性界面活性剤であることが最も好ましい。

このようなアニオン性界面活性剤の具体例としては、ヤシ脂肪酸カリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホル

マリン縮合物、アルキルホスフェート、アルキルエーテルホスフェート、ラウリルイミノジプロピオン酸塩などが挙げられ、なかでも、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ラウリルイミノジプロピオン酸塩が好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、市販品を使用してもよく、例えば、パイオニン(PIONIN) C-158-G (商品名) : 竹本油脂製、エレミノール(ELEMINOL) MON-2 (商品名) : 三洋化成工業製、CRAFOL AP261 (商品名) : COGNIS製、等が挙げられる。

[0177] 現像液中の界面活性剤の添加量は、現像液全量に対して、固形分として0.15質量%~10.0質量%が好ましく、0.50質量%~5.0質量%であることが更に好ましい。界面活性剤の添加量を0.15質量%以上とすることで、現像槽内での現像カスの分散性が悪化し、現像カスの凝集体が形成されて版面に付着して汚れが発生するなどの自体を効果的に抑制することができ、添加量を10.0質量%以下とすることで、未露光部の現像液耐性が向上する。

[0178] さらに、更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

[0179] 近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を

浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

[0180] 平版印刷版の作製方法

本発明の平版印刷版原版の処理方法について説明する。

前記本発明の平版印刷版原版は、画像露光する露光工程、露光後の平版印刷版原版を0.5質量%以上5.0質量%以下の界面活性剤を含むアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程、をこの順で含む平版印刷版の作製方法により製版される。

ここで用いる現像液は、記述の通りであり、界面活性剤として、スルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤及びカルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有するアルカリ性現像液であることが好ましい。

[0181] 本発明の平版印刷版原版は溶解ディスクリに優れるために、前記現像工程として、界面活性剤を含有する現像液を用いて、液温が20℃以上25℃以下であり、且つ、現像時間が5秒以上20秒以下の穏やかな条件下で現像することができる。

現像工程の後、水洗処理、リンス処理などを行ってもよい。

なお、現像処理後に得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平5-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

[0182] 以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印

刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 61-2518 号、同 55-28062 号、特開昭 62-31859 号、同 61-159655 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

[0183] 整面液の塗布量は、一般に $0.03 \text{ g/m}^2 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」（商品名））などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で 1 分～20 分の範囲が好ましい。

本発明の平版印刷版原版は製版後のバーニング処理を行うことで、記録層の強度が向上し、一層の高耐刷性が実現される。

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの公知の処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

このような作製方法によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

実施例

[0184] 以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0185] 特定アクリル樹脂に用いる例示モノマーの入手

本発明の特定アクリル樹脂を構成する例示モノマー（１）、例示モノマー（２）、例示モノマー（８）、例示モノマー（９）及び例示モノマー（１３）は、Hofmann et al., *Macromolecular Chemistry*, 第 177 巻、P1791-1813（1976 年）に記載の方法で合成することができ、当業者であれば、いくつかの異なる出発物質を選択することで、類似のモノマーを容易に得ることができる。

例示モノマー（１１）の合成

例示モノマー（１１）は、Kang and Bae, *Journal of Controlled Release*, 第 80 巻、P145-155 記載の方法に類似した方法で合成することができる。詳細な合成方法は以下の通りである。

まず、４-アミノ-N-(6-メトキシ-3-ピリダジニル)-ベンゾスルホンアミド 10 g (35.6 ミリモル) を 120 ml のアセトニトリル中に分散、溶解させた。この溶液に、水酸化ナトリウム 1.42 g (35.6 ミリモル) を 30 ml の水に溶解した溶液を加え、得られた反応混合液を -10℃ に冷却した。得られた反応混合液に対し、メタクリル酸クロリド 3.7 g (35.6 ミリモル) を加えた。反応は容器中、常温で 1 時間継続させた。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 10 mg を加え、混合液を常圧で乾燥した。得られた油状の残渣をメチレンクロリド 150 ml と 2N HCl 100 ml との混合液に溶解させた。メチレンクロリド 50 ml と 520 ml の 2N HCl と 100 ml の水により分離し、MgSO₄ により乾燥し、常圧で環流した。合成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示モノマー（１１） 2.39 g を得た（収率：19%）。

[0186] 例示モノマー（４）の合成

例示モノマー（４）は、メタクリロイルクロライドに代えてアクリロイルクロライドを用いた他は、前記例示モノマー（１１）と類似の方法で合成できる。

まず、4-アミノ-N-(2,6-ジメチル-4-ピリミジニル)-ベンゾスルホンアミド 24.9 g (89.5ミリモル)を500 mlのアセトニトリル中に分散、溶解させた。この溶液に、水酸化カリウム8.10 g (89.5ミリモル)を75 mlの水に溶解した溶液を加え、反応混合液を0℃に冷却した。反応は容器中、常温で14時間継続させた。少量の沈殿物が得られるので、濾取した。BHT 25 mgを加え、混合液を常圧で乾燥した。得られた残渣を環流した350 mlのメタノールに溶解させた。常温に冷却した後、メタノール溶液をヘキサンとメチル-tert-ブチルエステルの1:1混合液1.6リットルに加えた。これを濾過、乾燥して得られた合成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示モノマー(4)を得た。

[0187] 例示モノマー(10)の合成

1. 中間体4-アミノ-N-2-ピリジルベンゼンスルホンアミドの合成

まず、4-アセトアミノ-ベンゾスルホニルクロリド 288.75 g (1.21モル)と、2-アミノピリジン113.8 g (1.21モル)とを、1350 mlのアセトニトリル中に分散、溶解させた。ピリジン105.2 g (1.33モル)を5分以上かけて添加し、混合物を60℃に昇温して、60℃で2時間反応を継続させた。その後、冷却し、N-[4-[(2-ピリミジニルアミノ)スルホニル]フェニル]アセトアミドが中間体から部分的に沈殿するので、濾取した。この第2の成生物を、減圧濾過し、蒸発させて単離し、得られた合成物は、氷水1500 mlで処理した。第2の生成物を、40℃の水1500 mlで処理し、N-[4-[(2-ピリミジニルアミノ)スルホニル]フェニル]アセトアミドを濾取した。得られたN-[4-[(2-ピリミジニルアミノ)スルホニル]フェニル]アセトアミドは155.9 gであった(収率:55%)。

[0188] 単離されたN-[4-[(2-ピリミジニルアミノ)スルホニル]フェニル]アセトアミドは、エタノールと1-メトキシ-2-プロパノールとの1:1混合液2.5リットルで溶解した。その後、水酸化ナトリウム105 g (2.66モル)の水溶液を加え、混合物を1時間環流した。混合物を常温

まで冷却し、減圧下で溶剤を除去した。反応物を1300 mlの水に溶解させ、濃塩酸を加え、pH 1の酸性に調整した。混合液を0℃に冷却した。不溶物を濾過により除去した。水相を450 mlのメチレンクロライドで3回抽出した。水相を10 Nの水酸化ナトリウム溶液でpHを7の中性域とした。中間体4-アミノ-N-2-ピリミジルベンゼンスルホンアミドが沈殿するので、濾過紙、乾燥した。このようにして、中間体4-アミノ-N-2-ピリミジルベンゼンスルホンアミド93.4 gを得た。(収率: 70.7%)

[0189] 2. 例示モノマー10の合成

得られた4-アミノ-N-2-ピリミジルベンゼンスルホンアミド24.9 g (0.1 mol)に、ピリジン400 mlで溶解したBHT 0.25 gを加え、混合液を0℃に冷却した。メタクリロイルクロライド12.54 g (0.12 mol)を滴下により添加した。温度条件0~5℃において反応を1時間継続させた。その後、常温で一晩反応を継続させた。溶媒を減圧下で除去し、生成物をエタノール/水の1:1混合液中に添加した。

この粗生成物を濾取し、乾燥した。得られた残渣をアセトン/水1:1混合液中で環流し、これを2回繰り返した後、濾取し、乾燥させた。例示モノマー(10) 16.3 gを得た。(収率: 49%)

例示モノマー(5)、(6)及び(7)も類似のスキームにて合成することができる。

[0190] 特定アクリル樹脂(1)の合成

容量250 mlの反応容器中に、160ミリモルのスルホンアミド基を有する例示モノマー(1)、20.6 g (132ミリモル)のベンジルアクリルアミド、2.31 g (32ミリモル)のアクリル酸及び104 gのγ-ブチロラクトンを加え、200 rpmで攪拌しながら混合物を140℃に加熱した。この反応は窒素環流下で行った。固形物が溶解した後、反応容器を100℃まで降温した。トリゴノックス(TRIGONOX) DC 50 (商品名、AKZO NOBEL社製) 0.37 mlとトリゴノックス 141 (AKZO

NOBEL社製) 1.48 ml をブチロラクトン 3.66 ml に溶解した溶液を順次加えた。反応が開始したのち、反応容器温度を 143℃とし、2時間以上かけてトリゴノックス DC50 1.87 ml を加えた。反応混合物は 400 rpm で攪拌しつつ、140℃で2時間反応させた。反応混合物を 120℃に降温し、攪拌条件を 500 rpm に上昇させた。1-メチル-2-プロパノール 86.8 ml を加え、温度を室温まで降温し、特定アクリル樹脂 (1) を得た。

ポリマーの構造は、¹H-NMR スペクトログラフィーとサイズエクсклюションクロマトグラフィーにより、ジメチルアセトアミド/0.21% LiCl を標章とし、混合カラムにてポリスチレン換算で確認した。

特定アクリル樹脂 (1) の分子量は、Mn : 20500、Mw : 66000、PD : 3.05 であった。なお、本明細書において「PD」は多分散度を意味する。

[0191] 特定アクリル樹脂 (2)、(4)、(5) 及び (6) の合成

以下の合成法において特定アクリル樹脂 (2) は例示モノマー (1) を、特定アクリル樹脂 (4) は例示モノマー (3) を、特定アクリル樹脂 (5) は例示モノマー (7) を、特定アクリル樹脂 (6) は例示モノマー (5) を原料に使用している。

容量 250 ml の反応容器中に、162 ミリモルの前記原料モノマー、21.3 g (132 ミリモル) のベンジルアセトアミド、0.43 g (6 ミリモル) のアクリル酸及び 103 g のγ-ブチロラクトンを加え、200 rpm で攪拌しながら混合物を 140℃に加熱した。この反応は窒素環流下で行った。固形物が溶解した後、反応容器を 100℃まで降温した。トリゴノックス DC50 (AKZO NOBEL 社製) 0.35 ml とトリゴノックス 141 (AKZO NOBEL 社製) 1.39 ml をブチロラクトン 3.43 ml に溶解した溶液を順次加えた。反応が開始したのち、反応容器温度を 140℃とし、2時間以上かけてトリゴノックス DC50 1.75 ml を加えた。反応混合物は 400 rpm で攪拌しつつ、145℃で2時間

反応させた。反応混合物を120℃に降温し、攪拌条件を500rpmに上昇させた。1-メチル-2-プロパノール85.7mlを加え、温度を室温まで降温し、特定アクリル樹脂(2)、(4)、(5)又は(6)を得た。

ポリマーの構造は、特定アクリル樹脂(1)と同様に確認した。結果を以下に示す。

特定アクリル樹脂(2) Mn: 28000、Mw: 66000、PD: 2.84

特定アクリル樹脂(4) Mn: 34000、Mw: 162000、PD: 4.76

特定アクリル樹脂(5) Mn: 22000、Mw: 44000、PD: 1.91

特定アクリル樹脂(6) Mn: 23500、Mw: 55000、PD: 2.24

[0192] 特定アクリル樹脂(3)及び(7)の合成

以下の合成法において特定アクリル樹脂(3)は例示モノマー(1)を、特定アクリル樹脂(7)は、例示モノマー(8)をそれぞれ原料に使用している。

250ml容の反応液中に、132ミリモルの前記原料モノマー、25.0g(160ミリモル)のベンジルアセトアミド、2.31g(32ミリモル)のアクリル酸及び104gのγ-ブチロラクトンを加え、200rpmで攪拌しながら混合物を140℃に加熱した。この反応は窒素環流下で行った。固形物が溶解した後、反応容器を100℃まで降温した。トリゴノックス DC50 (AKZO NOBEL社製) 0.37mlとトリゴノックス 141 (AKZO NOBEL社製) 1.87mlをブチロラクトン3.43mlに溶解した溶液を順次加えた。反応が開始したのち、反応容器温度を140℃とし、2時間以上かけてトリゴノックス DC50 1.48mlを加えた。反応混合物は400rpmで攪拌しつつ、140℃で2時間反応させた。反応混合物を120℃に降温し、攪拌条件を500rpmに上昇

させた。1-メチル-2-プロパノール 86.8 ml を加え、温度を室温まで降温し、特定アクリル樹脂 (3) 又は (7) を得た。

ポリマーの構造は、特定アクリル樹脂 (1) と同様に確認した。結果を以下に示す。

特定アクリル樹脂 (3) $M_n : 30000$ 、 $M_w : 85000$ 、 $PD : 2.78$

特定アクリル樹脂 (7) $M_n : 17000$ 、 $M_w : 29000$ 、 $PD : 1.67$

[0193] 平版印刷版原版 1～38 (本発明品) 及び平版印刷版原版 39～44 (比較品) の作製

支持体の作製

Si : 0.06 質量%、Fe : 0.30 質量%、Cu : 0.014 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.001 質量%、Zn : 0.001 質量%、Ti : 0.03 質量% を含有し、残部は Al と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ 500 mm、幅 1200 mm の鋳塊を DC 鋳造法で作製した。表面を平均 10 mm の厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約 5 時間均熱保持し、温度 400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2.7 mm の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ 0.24 mm のアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅 1030 mm にした後、以下に示す表面処理に供した。

[0194] 表面処理

表面処理は、以下の (a) ～ (j) の各種処理を連続的に行うことにより実施した。なお、各処理及び水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

[0195] (a) 機械的粗面化処理

比重 1.12 の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は 8 μ m、最大粒径は 50

μm であった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ ($\phi 200\text{mm}$) の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

[0196] (b) アルカリ剤によるエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6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チング処理を行い、アルミニウム板を10g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0197] (c) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。

前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

[0198] (d) 電気化学的粗面化処理

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80℃であった。交流電源波形は図1に示した波形であり、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。使用した電解槽は図2に示すものを使用した。

図2に示す電解槽（ラジアル型セル）は、ラジアルドラムローラ12及び主極13a、13bを備える主電解槽40と、補助陽極18を備える補助陽極槽50と、サイリスタ19a、19bと、交流電源20と、を有する。主電解槽40では、電解処理液14が電解液供給口15及び16を介して、電解液通路17に搬送されるアルミニウム板11に給液される。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0199] (e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、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%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32°C で行い、アルミニウム板を 0.20 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0200] (f) デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

[0201] (g) 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、第一及び第二給電電極長各2.4m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一およ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 170 g/L （アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度 43°C 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 2.7 g/m^2 であった。

[0202] (h) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30°C の3号ケイ

酸ソーダの1質量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0203] (i) 下塗層の形成

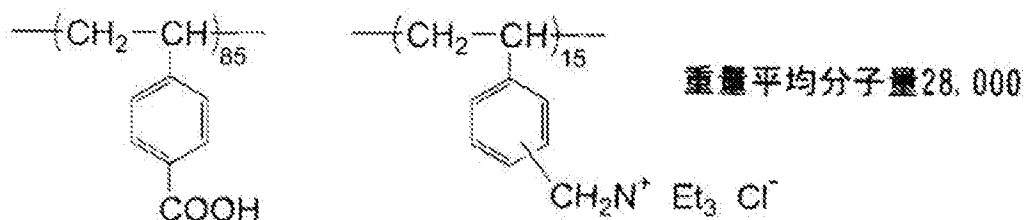
上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃で15秒間乾燥し、塗膜を形成した。乾燥後の塗膜（下塗層）の被覆量は15mg/m²であった。

[0204] 下塗液組成

・ 下記高分子化合物 1	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

[0205] [化33]

高分子化合物 1



[0206] (ii) ポジ型記録層の形成

得られた支持体に、以下の下部記録層用塗布液を塗布量が0.85g/m²になるよう塗布したのち、TABAI社製（商品名）：PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140℃で50秒間乾燥し、その後、上部記録層用塗布液を塗布量が0.15g/m²になるよう塗布したのち、120℃で1分間乾燥し、下記平版印刷版原版1～44を得た。なお、平版印刷版原版1～38は、実施例の平版印刷版原版であり、平版印刷版原版39～44は比較例である。

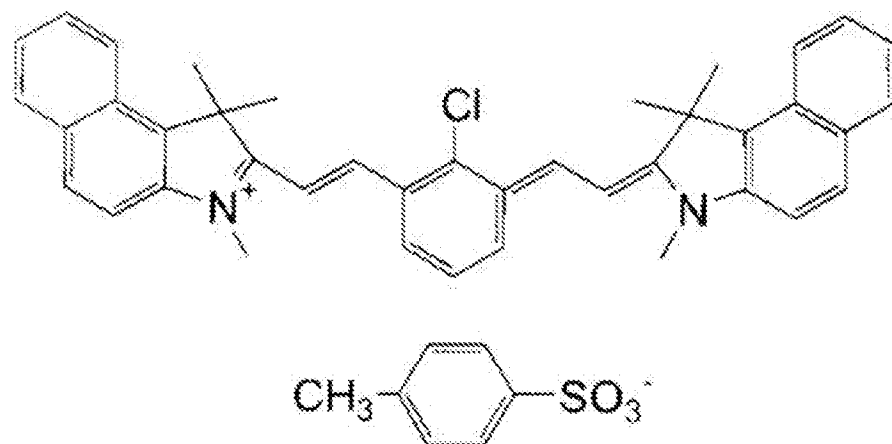
[0207] [下部記録層用塗布液]

・アルカリ可溶性樹脂（表 3 に記載の化合物；含有比率については表 3 を参照）	2. 1 5 g
・シアニン染料 A	0. 1 3 g
・4, 4' -ビスヒドロキシフェニルスルホン	0. 1 1 g
・無水テトラヒドロフタル酸	0. 1 5 g
・p-トルエンスルホン酸	0. 0 1 g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート	0. 0 3 g
・クリスタルバイオレットの対アニオンをナフタレンスルホン酸に変えたもの	0. 1 0 g
・フッ素系界面活性剤 F-780-F（DIC（株）製）	0. 0 3 5 g
・メチルエチルケトン	2 4 g
・2-メトキシ-1-プロパノール	1 3 g
・γ-ブチロラクトン	1 4 g

なお、上記アルカリ可溶性樹脂は、表 3 に記載の（A）特定ポリウレタン、（B）特定アクリル樹脂、及び（C）その他のアルカリ可溶性樹脂を、表 3 に記載の含有比率（樹脂全量を 100 とした質量比）で含み、総含有量が 2. 1 5 g であることを意味する。

[0208] [化34]

シアニン染料 A



[0209] 上部記録層用塗布液

・ m, p-クレゾールノボラック 0.2846 g

(m/p比=6/4、重量平均分子量4500、未反応クレゾール0.8質量%含有)

・ シアニン染料A (前記構造) 0.075 g

・ ベヘン酸アミド 0.060 g

・ フッ素系界面活性剤 (面状改良用界面活性剤) 0.022 g

[メガファックF781F、DIC (株) 製]

・ 画像形成改良用フッ素系界面活性剤 0.120 g

[メガファックF780 (30%)、DIC (株) 製]

・ メチルエチルケトン 15.1 g

・ 1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

[0210]

[表3]

	(A) 特定ポリウレタン		(B) 特定アクリル樹脂 又は比較樹脂		(C) その他の7%が 可溶性高分子	
印刷版原版1	PU-1	80	(1)	20	--	--
印刷版原版2	PU-1	50	(1)	50	--	--
印刷版原版3	PU-1	30	(1)	70	--	--
印刷版原版4	PU-1	30	(3)	70	--	--
印刷版原版5	PU-1	30	(5)	70	--	--
印刷版原版6	PU-2	30	(1)	70	--	--
印刷版原版7	PU-4	30	(1)	70	--	--
印刷版原版8	PU-5	30	(1)	70	--	--
印刷版原版9	PU-10	30	(1)	70	--	--
印刷版原版10	PU-12	30	(1)	70	--	--
印刷版原版11	PU-13	30	(1)	70	--	--
印刷版原版12	PU-14	30	(1)	70	--	--
印刷版原版13	PU-15	30	(1)	70	--	--
印刷版原版14	PN-12	80	(1)	20	--	--
印刷版原版15	PN-13	80	(1)	20	--	--
印刷版原版16	PN-14	80	(1)	20	--	--
印刷版原版17	PN-15	80	(1)	20	--	--
印刷版原版18	PN-13	50	(1)	50	--	--
印刷版原版19	PN-13	30	(1)	70	--	--
印刷版原版20	PN-16	80	(1)	20	--	--
印刷版原版21	PN-17	80	(1)	20	--	--
印刷版原版22	PN-18	80	(1)	20	--	--
印刷版原版23	PN-19	80	(1)	20	--	--
印刷版原版24	PN-20	80	(1)	20	--	--
印刷版原版25	PN-21	80	(1)	20	--	--
印刷版原版26	PN-22	80	(1)	20	--	--
印刷版原版27	PN-23	80	(1)	20	--	--
印刷版原版28	PN-24	80	(1)	20	--	--
印刷版原版29	PN-25	80	(1)	20	--	--
印刷版原版30	PN-27	80	(1)	20	--	--
印刷版原版31	PN-29	80	(1)	20	--	--
印刷版原版32	PN-30	80	(1)	20	--	--
印刷版原版33	PN-27	80	(2)	20	--	--
印刷版原版34	PN-27	80	(4)	20	--	--
印刷版原版35	PN-27	80	(6)	20	--	--
印刷版原版36	PN-27	80	(7)	20	--	--
印刷版原版37	PN-27	70	(1)	20	N-1	10
印刷版原版38	PN-27	70	(1)	20	N-2	10
印刷版原版39	PU-1	100	--	--	--	--
印刷版原版40	--	--	(1)	100	--	--
印刷版原版41	PU-1	80	P-R	20	--	--
印刷版原版42	PN-12	80	P-R	20	--	--
印刷版原版43	--	--	P-R	100	--	--
印刷版原版44	PN-12	100	--	--	--	--

[0211] 表3に記載される各ポリマーの詳細は以下の通りである。

(A) 特定ポリウレタン：前記表1及び表2に示す特定ポリウレタン

(B) 特定アクリル樹脂(1)～(7)：前記の如く合成した特定アクリル樹脂

(その他のアルカリ可溶性高分子)

N-1：m-クレゾール／p-クレゾールノボラック

(60／40：重量平均分子量3,500)

N-2：フェノール／m-クレゾール／p-クレゾールノボラック

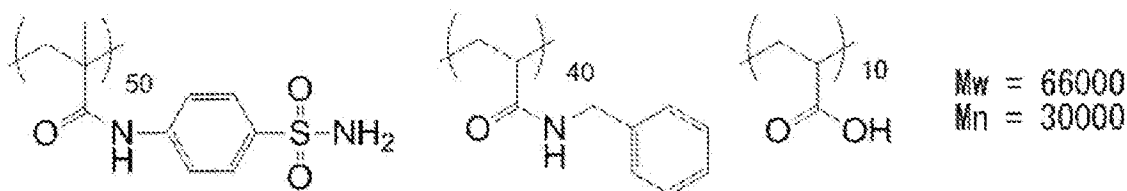
(20／50／30, 重量平均分子量5,000)

(比較アルカリ可溶性高分子)

P-R：下記構造のポリマー

[0212] [化35]

P-R



[0213] 平版印刷版原盤の評価

平版印刷版原盤1～平版印刷版原盤38（実施例の平版印刷版原盤）及び平版印刷版原盤39～平版印刷版原盤44（比較例の平版印刷版原盤）について、それぞれ、下記表4～表6に示す現像液を用いて、以下に示す平版印刷版の作製方法を行い、各平版印刷版原盤及び平版印刷版の作製方法に係る下記評価を行った。

結果を、下記表5～表7に示す。

1. 未露光部保持時間の評価

得られた平版印刷版原盤を表4に記載の界面活性剤を含有する各現像液を仕込んだ現像浴に時間を変えて浸漬した。画像濃度が、現像液未浸漬のもの

と比べ、95%となった浸漬時間を、未露光部保持時間とした。

2. 露光部現像時間

平版印刷版原版をCreo社製Trendsetter（商品名）にて、
ビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmで描き込みを行った。その後、
表の各現像液を仕込んだ現像浴に時間を変えて浸漬した。画像濃度が、AI
支持体の画像濃度と同等になった浸漬時間を露光部現像時間とした。

[0214] 3. 耐刷性の評価

平版印刷版原版をCreo社製Trendsetter（商品名）にて、
ビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmで、テストパターンを画像状
に描き込みを行った。その後、各現像液を仕込んだ富士写真フイルム（株）
製PSプロセッサLP940H（商品名）を用い、現像温度30℃、現像
時間12秒で現像を行った。これを、小森コーポレーション（株）製印刷機
リスロン（LITHRONE；商品名）を用いて連続して印刷した。この際、どれだけ
の枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性
を評価した。なお、耐刷性は、比較例1の耐刷数を1.0とした際の相対値
として示した。

[0215] 4. バーニング処理後の耐刷性の評価

上記耐刷性の評価同様に現像して得られた平版印刷版の版面を水洗後、富
士フイルム（株）製のバーニング整面液BC-7（商品名）で拭いた後、約
230℃で4分間、バーニング処理を行った。その後、水洗し、富士フイル
ム（株）製ガムFP-2W（商品名）を水で体積を2倍に希釈した液で版面
を処理した。その後、耐刷性の評価同様に、小森コーポレーション社製のリ
スロン印刷機で、DIC社製のDIC-GEOS（N）墨（商品名）のイン
キを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時
点の印刷枚数により、バーニング処理後の耐刷性を評価した。なお、耐刷性
は、比較例1の耐刷数を1.0とした際の相対値として示した。

[0216] 5. UVインキ耐性の評価

上記耐刷性の評価同様に現像して得られた平版印刷版の版面を、印刷機（

三菱ダイヤ社製、1 F - 2（商品名））により、UVインキ（ベストキュア 1 6 1 商品名、東華色素（株）製）を用いて連続して印刷した。この際、UVインキ耐刷性の評価方法は、上記「3. 耐刷性の評価」と同様の評価基準にて行った。

[0217] 6. 現像液中のカスの評価

平版印刷版原版を1リットル当たり10m²処理した各種現像液を、常温（20～25℃）で1ヶ月放置した後、富士フィルム（株）社製マイクロフィルターFM（商品名）0.45μm、0.8μm、及び1.2μmを用いて減圧濾過した。その後、フィルター上に残った残留物を目視評価した。判定基準は以下のとおりである。

AA：0.45μmフィルター上でも残留物が見られなかった。

A：0.45μmフィルター上にわずかに残留物が見られた。0.8μm以上のフィルター上には残留物が見られなかった。

B：0.8μm以上のフィルター上に残留物が見られた。1.2μmのフィルター上には残留物が見られなかった。

C：すべてのフィルター上に残留物が見られた。

上記判定のB以上を実質上問題ないと評価した。

[0218] 7. 耐薬品性の評価

耐薬品性は、下記の試験液1～3を用いて、以下に示す評価方法及び評価基準により評価した。結果を下記表5～表7に示す。

試験液

試験液1：EMERALD PREMIUM MXEH（商品名；ANCHOR社製）

試験液2：Allied Meter-X（商品名；ABCケミカル社製）

試験液3：Prisco 2351（ホスフェート不含有；商品名；PRISCO社製）

評価方法

得られた平版印刷版原版の記録層表面に、試験液 1 ～ 3 の液滴を、各々 40 μ L ずつ、異なる箇所へ滴下した。3 分経過後、コットンパッドを用いて、記録層表面から液滴を拭き取った。試験液に起因する記録層の損傷を目視にて観察し、以下の評価基準により評価した。

評価基準

- 0 : 損傷なし
- 1 : 記録層表面の光沢が変化した
- 2 : 記録層に小さな損傷が生じた（厚みが減少した）
- 3 : 記録層に大きな損傷が生じた
- 4 : 記録層が完全に溶けた

上記判定の 2 以下を実質上問題ないと評価した。

[0219] 現像液

- ・ソルビトール（固形分として） 3.9 質量%
 - ・水酸化カリウム（固形分として） 1.6 質量%
 - ・表 4 に記載の界面活性剤（固形分として） x 質量%
- （表 4 に記載の量）
- ・水 (94.5 - x) 質量%

なお、下記表 4 に記載の界面活性剤の詳細は、以下の通りである。

- ・パイオニン C-158-G（商品名：ラウリルイミノジプロピオン酸塩、竹本油脂製）
- ・エレミノール MON-2（商品名：アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、三洋化成工業製）
- ・C r a f o l A P 2 6 1（商品名：アルキルエーテルホスフェート、COGNIS 製）

[0220]

[表4]

	界面活性剤	x 質量%
現像液1	パイオニンC-158-G	0.3
現像液2	パイオニンC-158-G	0.6
現像液3	パイオニンC-158-G	4.0
現像液4	パイオニンC-158-G	7.0
現像液5	エレミノールMON-2	0.3
現像液6	エレミノールMON-2	0.6
現像液7	Crafol AP261	0.3
現像液8	Crafol AP261	0.6

[0221]

[表5]

	印刷版原版	現像液	未露光部 保持時間 (秒)	露光部 現像時間 (秒)	耐刷性	バーニング 処理後の 耐刷性	現像カス	耐薬品性			UVインキ 耐刷性
								試験液1	試験液2	試験液3	
実施例1	印刷版原版1	現像液6	24	10	1.0	1.5	AA	2	2	2	1.3
実施例2	印刷版原版2	現像液6	26	10	0.9	1.4	A	1	1	1	1.3
実施例3	印刷版原版3	現像液1	32	10	0.8	1.3	B	1	1	1	1.2
実施例4	印刷版原版3	現像液2	32	10	0.8	1.3	A	1	1	1	1.3
実施例5	印刷版原版3	現像液3	28	10	0.8	1.3	A	1	1	1	1.2
実施例6	印刷版原版3	現像液4	26	8	0.8	1.3	A	1	1	1	1.2
実施例7	印刷版原版3	現像液5	34	10	0.8	1.3	A	1	1	1	1.2
実施例8	印刷版原版3	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.2
実施例9	印刷版原版4	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.2
実施例10	印刷版原版5	現像液6	32	12	0.8	1.2	AA	2	2	2	1.2
実施例11	印刷版原版6	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.2
実施例12	印刷版原版7	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.3
実施例13	印刷版原版8	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.2
実施例14	印刷版原版9	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.3
実施例15	印刷版原版10	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.3
実施例16	印刷版原版11	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.3
実施例17	印刷版原版12	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.3
実施例18	印刷版原版13	現像液6	34	10	0.8	1.3	AA	1	1	1	1.7
実施例19	印刷版原版14	現像液6	36	10	1.1	1.6	AA	1	1	1	1.6
実施例20	印刷版原版15	現像液1	42	10	1.1	1.6	B	0	0	0	1.6
実施例21	印刷版原版15	現像液2	42	10	1.1	1.6	A	0	0	0	1.6
実施例22	印刷版原版15	現像液3	40	10	1.1	1.6	A	0	0	0	1.6

[0222] [表6]

	印刷版原版	現像液	未露光部 保持時間 (秒)	露光部 現像時間 (秒)	耐刷性	パーニング 処理後の 耐刷性	現像カス	耐薬品性			UVインキ 耐刷性
								試験液1	試験液2	試験液3	
実施例23	印刷版原版15	現像液4	38	8	1.1	1.6	A	0	0	0	1.7
実施例24	印刷版原版15	現像液5	42	10	1.1	1.6	A	0	0	0	1.6
実施例25	印刷版原版15	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.7
実施例26	印刷版原版15	現像液7	42	12	1.1	1.6	B	0	0	0	1.7
実施例27	印刷版原版15	現像液8	42	12	1.1	1.6	B	0	0	0	1.7
実施例28	印刷版原版16	現像液6	44	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.7
実施例29	印刷版原版17	現像液6	44	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.7
実施例30	印刷版原版18	現像液6	46	10	1.0	1.5	AA	0	0	0	1.6
実施例31	印刷版原版19	現像液6	48	10	0.9	1.4	AA	0	0	0	1.5
実施例32	印刷版原版20	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例33	印刷版原版21	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例34	印刷版原版22	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例35	印刷版原版23	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例36	印刷版原版24	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例37	印刷版原版25	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.5
実施例38	印刷版原版26	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例39	印刷版原版27	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例40	印刷版原版28	現像液6	42	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例41	印刷版原版29	現像液6	46	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例42	印刷版原版30	現像液6	50	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例43	印刷版原版31	現像液6	48	12	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例44	印刷版原版32	現像液6	48	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.7

[0223] [表7]

	印刷版原版	現像液	未露光部 保持時間 (秒)	露光部 現像時間 (秒)	耐刷性	バーニング 処理後の 耐刷性	現像カス	耐薬品性			UVインキ 耐刷性
								試験液1	試験液2	試験液3	
実施例45	印刷版原版33	現像液6	50	8	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例46	印刷版原版34	現像液6	50	10	1.1	1.5	AA	1	1	1	1.6
実施例47	印刷版原版35	現像液6	50	10	1.1	1.5	AA	1	1	1	1.6
実施例48	印刷版原版36	現像液7	50	10	1.1	1.5	AA	1	1	1	1.6
実施例49	印刷版原版37	現像液8	55	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
実施例50	印刷版原版38	現像液6	55	10	1.1	1.6	AA	0	0	0	1.6
比較例1	印刷版原版39	現像液6	12	12	1.0	1.0	B	4	4	4	1.0
比較例2	印刷版原版40	現像液6	26	12	0.4	0.6	B	3	3	3	0.6
比較例3	印刷版原版41	現像液6	20	10	0.8	1.2	A	3	3	3	1.1
比較例4	印刷版原版42	現像液6	24	11	0.9	1.2	B	3	3	3	1.1
比較例5	印刷版原版43	現像液6	18	11	0.4	0.6	B	3	3	3	0.7
比較例6	印刷版原版43	現像液6	13	11	0.6	0.8	B	4	4	4	0.9

[0224] 表5～表7に明らかなように、本発明に係る（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタン及び（B）特定アクリル樹脂を用いた場合、非露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性（未露光部保持時間）と露光部（非画像部）の溶解性（露光部現像時間）との間の差（現像ディスクリ）が拡大し、高い耐久性（耐刷性）及び耐薬品性のいずれにも優れることが確認された。また、UVインクを用いた場合の耐刷性も良好であった。

さらに、酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンを一価の塩基性化合物で中和したものを用いた実施例19～実施例50では、さらに現像ディスクリが拡大し、耐薬品性が向上することが確認された。これは、一価の塩基性化合物で中和することにより、ポジ型感光層の極性が向上したためであると推測される。

一方、表に示されるように、（A）特定ポリウレタン及び（B）特定アクリル樹脂を用いた場合、現像液中で現像カスの発生が抑制されることは予想外の効果であった。また、この効果は、現像液として、カルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤やスルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤を用いた場合に顕著であった。

他方、（B）特定アクリル樹脂を含有しない比較例1は耐薬品性に劣り、（A）特定ポリウレタンを含有しない比較例2は耐刷性に劣っており、さらに、いずれの平版印刷版原版も、現像カスの発生が抑制できなかった。また、（B）特定アクリル樹脂に代えて、比較アルカリ可溶性高分子を含有する比較例3は、未露光部保持時間が短く、耐刷性及び耐薬品性のいずれも劣ることがわかった。

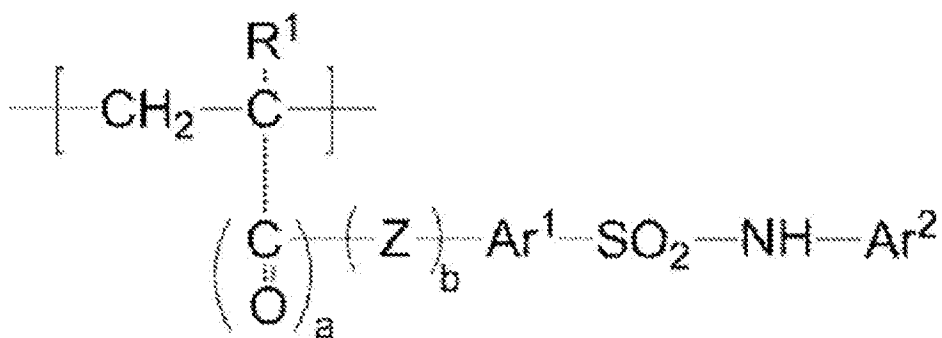
[0225] 本発明の実施形態の例を以下に記載する。

<1> 表面親水性支持体と、該表面親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む2層以上の記録層と、を有する平版印刷版原版であって、

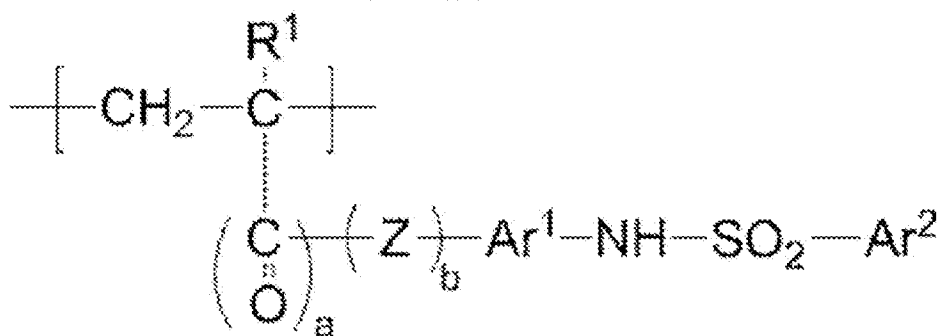
該2層以上の記録層の少なくとも1層は赤外線吸収剤を含有し、赤外レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層であり

、且つ、該2層以上の記録層のうち、支持体に最も近接する記録層は、（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと、（B）下記一般式（I）で表される構造単位及び下記一般式（II）で表される構造単位からなる群より選択される1種以上の繰り返し単位を有する（メタ）アクリル樹脂と、を含有する平版印刷版原版：

[化36]



一般式（I）



一般式（II）

前記一般式（I）及び一般式（II）中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表す； Z は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表し、ここで R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す； Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、少なくとも一方はヘテロ芳香族基である； a 及び b はそれぞれ独立に0又は1を表す。

<2> 前記（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンが、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

物との付加反応により生成されるポリウレタンであって、分子内にカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、芳香族水酸基及び酸性アミドまたはイミド基からなる群より選ばれる酸性基を有するポリウレタンである、＜1＞に記載の平版印刷版原版。

＜3＞ 前記（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンが、塩基性化合物で中和されている＜1＞又は＜2＞に記載の平版印刷版原版。

＜4＞ 前記1価の塩基性化合物が、含窒素塩基性化合物又はオニウムヒドロキシドである＜3＞に記載の平版印刷版原版。

＜5＞ 前記一般式（I）又は（II）において、 $A r^2$ が置換又は無置換のヘテロ芳香族基である＜1＞～＜4＞のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

＜6＞ 前記一般式（I）又は（II）において、 a 及び b がいずれも1であり、 Z が $-N(R^2)-$ を表す＜1＞～＜5＞のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

＜7＞ 前記（A）酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと（B）下記一般式（I）で表される構造単位及び下記一般式（II）で表される構造単位からなる群より選択される1種以上の繰り返し単位を有する（メタ）アクリル樹脂との含有比率が、質量比で95：5～30：70である＜1＞～＜6＞のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

＜8＞ ＜1＞～＜7＞のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光すること、及び、

露光後の平版印刷版原版を、0.5質量%以上5.0質量%以下の界面活性剤を含むアルカリ水溶液を用いて現像すること、
をこの順で含む平版印刷版の作製方法。

＜9＞ 前記界面活性剤が、スルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤及びカルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種である＜8＞に記載の平版印刷版の作製方法。

＜10＞ 前記現像が、前記アルカリ水溶液の液温が20℃以上25℃以

下であり、且つ、現像時間が5秒以上20秒以下の条件で実施される<8>
又は<9>に記載の平版印刷版の作製方法。

[0226] 日本国特許出願2012-056201号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

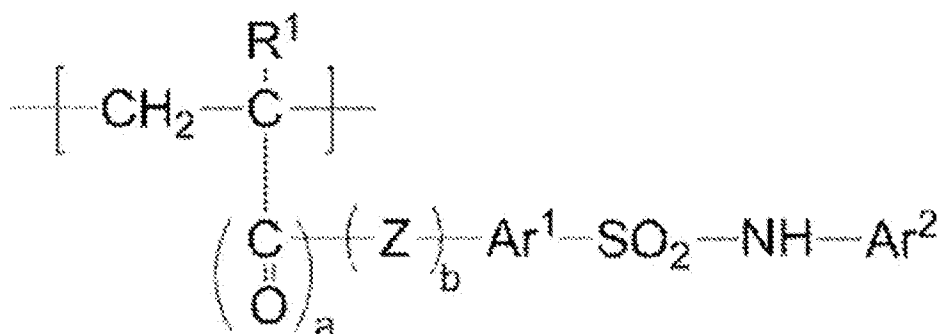
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

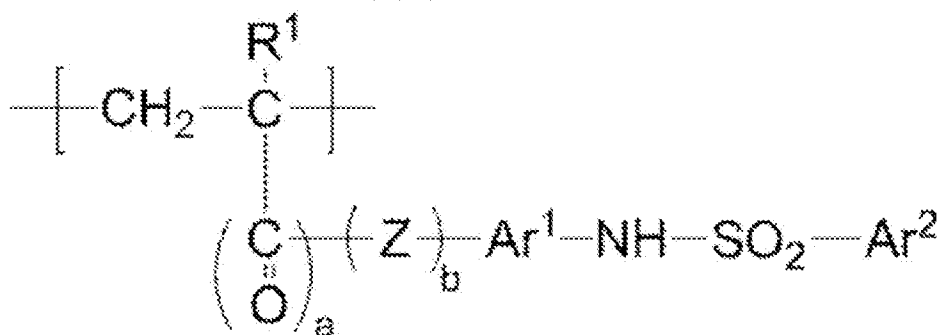
[請求項1] 表面親水性支持体と、該表面親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含む2層以上の記録層と、を有する平版印刷版原版であって、

該2層以上の記録層の少なくとも1層は赤外線吸収剤を含有し、赤外レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層であり、且つ、該2層以上の記録層のうち、支持体に最も近接する記録層は、(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと、(B)下記一般式(I)で表される構造単位及び下記一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される1種以上の繰り返し単位を有する(メタ)アクリル樹脂と、を含有する平版印刷版原版：

[化1]



一般式(I)



一般式(II)

前記一般式(I)及び一般式(II)中、R¹は水素原子又はアルキル基を表す；Zは-O-又は-N(R²)-を表し、ここでR²は

、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す；
 $A r^1$ 及び $A r^2$ はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、少なくとも一方はヘテロ芳香族基である； a 及び b はそれぞれ独立に0又は1を表す。

[請求項2] 前記(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンが、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との付加反応により生成されるポリウレタンであって、分子内にカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、芳香族水酸基及び酸性アミドまたはイミド基からなる群より選ばれる酸性基を有するポリウレタンである、請求項1に記載の平版印刷版原版。

[請求項3] 前記(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンが、塩基性化合物で中和されている請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

[請求項4] 前記1価の塩基性化合物が、含窒素塩基性化合物又はオニウムヒドロキシドである請求項3に記載の平版印刷版原版。

[請求項5] 前記一般式(Ⅰ)又は(ⅠⅠ)において、 $A r^2$ が置換又は無置換のヘテロ芳香族基である請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項6] 前記一般式(Ⅰ)又は(ⅠⅠ)において、 a 及び b がいずれも1であり、 Z が $-N(R^2)-$ を表す請求項1～5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項7] 前記(A)酸基を有するアルカリ可溶性ポリウレタンと(B)下記一般式(Ⅰ)で表される構造単位及び下記一般式(ⅠⅠ)で表される構造単位からなる群より選択される1種以上の繰り返し単位を有する(メタ)アクリル樹脂との含有比率が、質量比で95:5～30:70である請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光すること、及び、

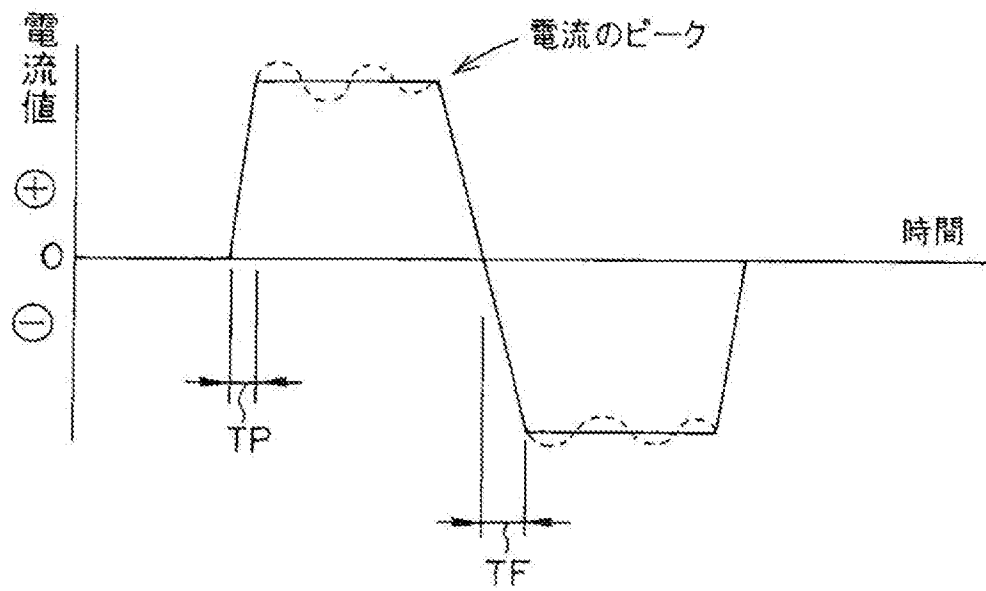
露光後の平版印刷版原版を、0.5質量%以上5.0質量%以下の

界面活性剤を含むアルカリ水溶液を用いて現像すること、
をこの順で含む平版印刷版の作製方法。

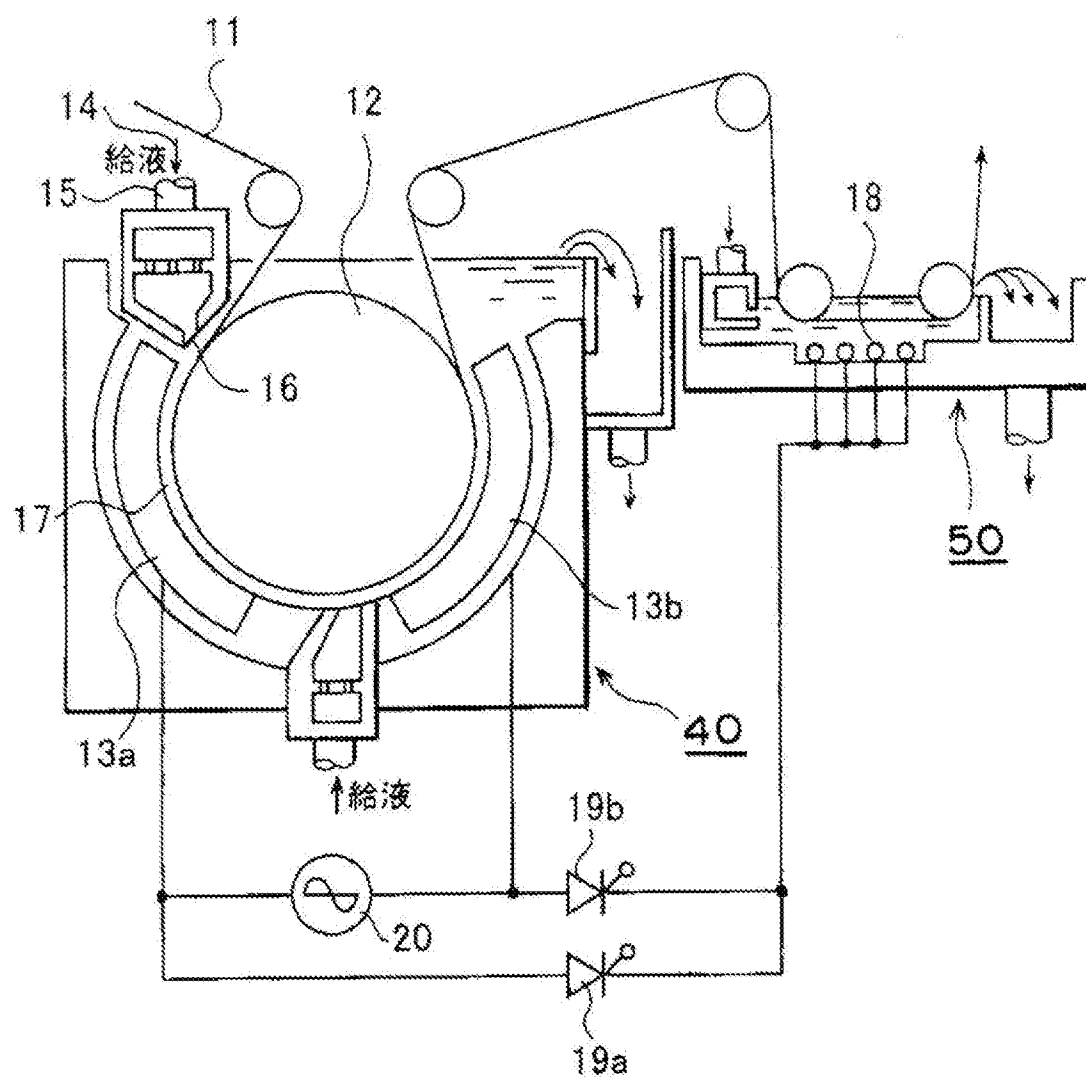
[請求項9] 前記界面活性剤が、スルホン酸塩を有するアニオン性界面活性剤及びカルボン酸塩を有するアニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の平版印刷版の作製方法。

[請求項10] 前記現像が、前記アルカリ水溶液の液温が20℃以上25℃以下であり、且つ、現像時間が5秒以上20秒以下の条件で実施される請求項8又は請求項9に記載の平版印刷版の作製方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/095(2006.01)i, C08F20/60(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004
(2006.01)i, G03F7/30(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/095, C08F20/60, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/30, G03F7/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-175195 A (Fujifilm Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claim 1; paragraphs [0027] to [0030], [0068]; examples & EP 2080616 A1	1-10
Y	JP 2004-157459 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 June 2004 (03.06.2004), claim 1; paragraphs [0009] to [0010]; examples & US 2004/0101780 A1 & US 2007/0122743 A1 & EP 1418047 A2 & DE 60321526 D & CN 1499294 A & CN 101046632 A & CN 101046633 A & AT 398020 T	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2013 (07.05.13)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-197308 A (Fujifilm Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1 to 10; paragraphs [0104], [0118]; examples & US 2011/0217656 A1 & EP 2365389 A1 & CN 102205688 A	1-10
A	JP 2010-507129 A (Eastman Kodak Co.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; examples & US 7300726 B1 & EP 2079586 A & WO 2008/048432 A2 & CN 101528465 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/095(2006.01)i, C08F20/60(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/30(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/095, C08F20/60, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/30, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-175195 A (富士フイルム株式会社) 2009. 08. 06, 請求項 1, [0027]-[0030], [0068], 実施例 & EP 2080616 A1	1-10
Y	JP 2004-157459 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 06. 03, 請求 項 1, [0009]-[0010], 実施例 & US 2004/0101780 A1 & US 2007/0122743 A1 & EP 1418047 A2 & DE 60321526 D & CN 1499294 A & CN 101046632 A & CN 101046633 A & AT 398020 T	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大瀧 真理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 8 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-197308 A (富士フイルム株式会社) 2011. 10. 06, 請求項 1-10, [0104], [0118], 実施例 & US 2011/0217656 A1 & EP 2365389 A1 & CN 102205688 A	1-10
A	JP 2010-507129 A (イーストマン コダック カンパニー) 2010. 03. 04, 請求項及び実施例 & US 7300726 B1 & EP 2079586 A & WO 2008/048432 A2 & CN 101528465 A	1-10