

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/145476 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/32 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085241
- (22) 国際出願日: 2016年11月28日(28.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-036165 2016年2月26日(26.02.2016) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 倉本 守(KURAMOTO, Mamoru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: 平版印刷版の作製方法

(57) Abstract: This method for producing a lithographic printing plate comprises, in the following order: a step wherein a lithographic printing original plate, which has an image recording layer containing polymer particles and an infrared absorbing dye A on a supporting body, is exposed to light; and a step wherein a lithographic printing plate is obtained by developing the light-exposed lithographic printing original plate with use of a developer liquid which contains a surfactant, water and a dye B that is different from the infrared absorbing dye A. In this connection, the dye B is a compound that is not contained in the lithographic printing original plate.

(57) 要約: 平版印刷版の作製方法は、支持体上に、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、並びに、上記赤外線吸収染料Aとは異なる染料B、界面活性剤、及び、水を含有する現像処理液により、露光された上記平版印刷版原版を現像処理して平版印刷版を得る工程をこの順に含み、上記染料Bは、上記平版印刷版原版に含有されていない化合物である。



WO 2017/145476 A1

明 細 書

発明の名称：平版印刷版の作製方法

技術分野

[0001] 本開示は、平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキとが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（P S 版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤含有現像液によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

[0003] 従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化又は簡易化することが課題の一つとして挙げられている。

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で画像記録層の不要部分を除去して平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤、又は、湿

し水とインキとの乳化物に溶解し若しくは分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラ類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤などの浸透によって画像記録層の凝集力又は画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラ類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

また、もう一つの方法として、画像記録層の不要部分の除去を、従来の高アルカリ性現像液を用いずに、従来アルカリ現像の後に施されていたフィニッシャーとしてのガム液によって行うガム現像と呼ばれる方法も提案されている。

[0004] 赤外線レーザーで画像記録をする平版印刷版原版として、例えば、特許文献1では、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、ガム溶液により現像処理を行っている。

また、特許文献2では、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、ラジカル重合により画像を形成させた後、ガム溶液により現像処理を行っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：欧州特許出願公開第1736312号明細書

特許文献2：特表2012-529668号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、現像処理後の画像部の色調を変化させることができ、現像が完了したかどうかの検査が容易である平版印刷版の作製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題は、下記＜1＞に記載の手段により達成された。好ましい実施態様である＜2＞～＜14＞と共に以下に示す。

＜1＞支持体上に、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、並びに、上記赤外線吸収染料Aとは異なる染料B、界面活性剤、及び、水を含有する現像処理液により、露光された上記平版印刷版原版を現像処理して平版印刷版を得る工程をこの順に含み、上記染料Bは、上記平版印刷版原版に含有されていない化合物である平版印刷版の作製方法、

＜2＞上記染料Bが、赤外線吸収染料である、＜1＞に記載の平版印刷版の作製方法、

＜3＞上記染料Bの含有量が、上記現像処理液の全質量に対し、0.01～0.40質量%である、＜1＞又は＜2＞に記載の平版印刷版の作製方法、

＜4＞上記赤外線吸収染料Aが、シアニン染料である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜5＞上記染料Bが、トリフェニルメタン染料である、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜6＞上記赤外線吸収染料Aが、トリフェニルメタン染料である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜7＞上記染料Bが、シアニン染料である、＜1＞～＜4＞及び＜6＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜8＞上記現像処理液のpHが、3～10.5の範囲である、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜9＞上記現像処理液のpHが、8.1～10.5の範囲である、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜10＞上記界面活性剤が、アニオン界面活性剤を含む、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜11＞上記界面活性剤が、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤

を含む、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜１２＞上記現像処理液が、炭酸水素塩を更に含有する、＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜１３＞上記現像処理液が、有機溶剤を更に含有する、＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の平版印刷版の作製方法、

＜１４＞上記有機溶剤が、ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、及び、N-エチルピロリドンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の有機溶剤である、＜１３＞に記載の平版印刷版の作製方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一実施態様によれば、現像処理後の画像部の色調を変化させることができ、現像が完了したかどうかの検査が容易である平版印刷版の作製方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] なお、本明細書において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、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）の表記において、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。

本明細書中、アクリル酸、メタクリル酸のいずれか、あるいは、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、あるいは、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。また、本開示において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

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

また、本明細書中における重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で測定した値を用いている。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、及び、TSKgel SuperHZ200(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)の3本のカラム管を直列に連結したものをを用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用い、カラムオープンの設定温度を40℃として測定する。分子量の算出には標準ポリスチレンを用いる。

また、本開示においては、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0010] (平版印刷版の作製方法)

本開示の平版印刷版の作製方法は、支持体上に、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、並びに、

上記赤外線吸収染料Aとは異なる染料B、界面活性剤、及び、水を含有する現像処理液により、露光された上記平版印刷版原版を現像処理して平版印刷版を得る工程をこの順に含み、

染料Bは、上記平版印刷版原版に含有されていない化合物である。

[0011] 「現像処理工程」の中でも、従来の現像後に水洗しガム引きを行うステップに対し、現像した後に水洗工程を経ずに余剰な現像処理液を絞り落とす工程で平版印刷版を作製する方法を、本開示において「簡易現像処理」ともいう。

また、本開示においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、上記現像処理液を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、支持体表面を露出させる工程を指す。

本開示の平版印刷版の作製方法における現像処理は、簡易現像処理であることが好ましい。

[0012] 従来の平版印刷版原版を現像処理する方法、例えば、特許文献1又は2に記載の方法では、現像液が着色しておらず、画像部について現像処理前の色味と、現像処理後の色味との差が大きくなり、現像完了したか否かが不明確であり、印刷版を日々管理しながら作製するユーザーにとって検査が容易でないという問題があることを、本発明者は見出した。

そこで、本発明者が詳細な検討を行ったところ、平版印刷版原版とは異なる色調の着色剤を含有する現像処理液によって現像することにより現像処理後の画像部の色調を変化させることができ、現像が完了したかどうかの検査が容易となる平版印刷版の作製方法が見出された。

[0013] また、簡易現像処理の場合、水洗工程がないために非画像部に現像処理液が残存し残色して現像不良となったり、印刷版に付着した現像処理液が湿し水やインクを汚染してしまうといった問題が生じる場合があることを、本発明者は見出した。

本発明者が詳細な検討を行ったところ、平版印刷版原版とは異なる色調の着色剤を含有する現像処理液によって現像することにより、非画像部への残色が少ない平版印刷版が見出され、また、現像処理液が湿し水やインクへの汚染が少ないことを見出した。

更に、本発明者は、上記観点から、現像処理液に含有する着色剤は可視光領域に吸収を持つ色素よりも比較的可視光領域の吸収が少ない赤外線吸収染料を用いることが好ましく、また最適な添加量を有することも、本発明者は見出した。

すなわち、本開示の平版印刷版の作製方法において、上記染料Bは、赤外線吸収染料であることが好ましく、また、上記染料Bの含有量が、上記現像処理液の全質量に対し、0.01～0.40質量%であることが好ましい。

[0014] <平版印刷版原版>

次に、本開示の平版印刷版の作製方法に適用される平版印刷版原版の詳細について述べる。

本開示に用いられる平版印刷版原版は、支持体上に、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する。

また、本開示に用いられる平版印刷版原版は、現像処理液に含まれる染料Bを含有しない。

本開示に用いられる平版印刷版原版は、必要に応じて、上記画像記録層上に、保護層を有していてもよいし、また、上記支持体と上記画像記録層との間に、下塗り層を有していてもよい。

まず、画像記録層に含まれる各成分について順次説明する。

[0015] ー画像記録層ー

上記平版印刷版原版における画像記録層は、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する。

[0016] (a) 赤外線吸収染料A

上記平版印刷版原版における画像記録層は、赤外線吸収染料Aを含有する。

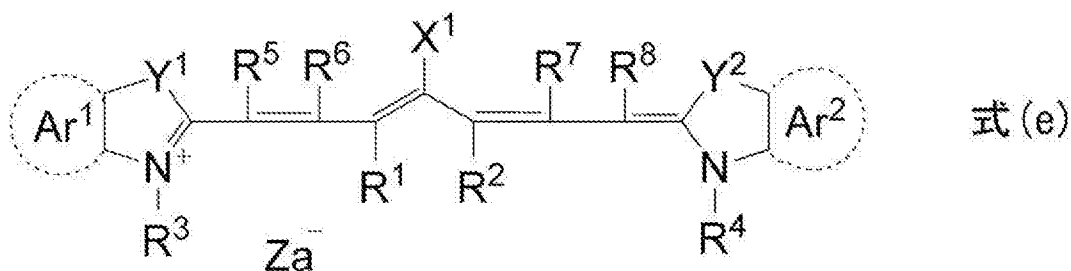
赤外線吸収染料は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述のラジカル重合開始剤に電子移動及びエネルギー移動する機能のいずれかを少なくとも有する。本開示において使用される赤外線吸収染料Aは、波長760～1,200nmに吸収極大を有する染料であることが好ま

しい。

[0017] 赤外線吸収染料Aとしては、市販の赤外線吸収染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、及び、トリフェニルメタン染料等の染料が挙げられる。

これらの赤外線吸収染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素、及び、トリフェニルメタン染料が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記式（e）で示されるシアニン色素が挙げられる。

[0018] [化1]

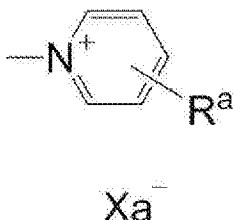


[0019] 式（e）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数1～8のアルキル基又は水素原子を表し、また R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。

中でも、 R^9 及び R^{10} としては、フェニル基が好ましい（ $-NPh_2$ ）。 X^2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を表す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、又は

、 $S e$ を表す。以下に示す基において、 $X a^{-}$ は後述する $Z a^{-}$ と同様に定義され、 $R a$ は、水素原子、又は、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及び、ハロゲン原子よりなる群から選択される置換基を表す。

[0020] [化2]



[0021] R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を表す。

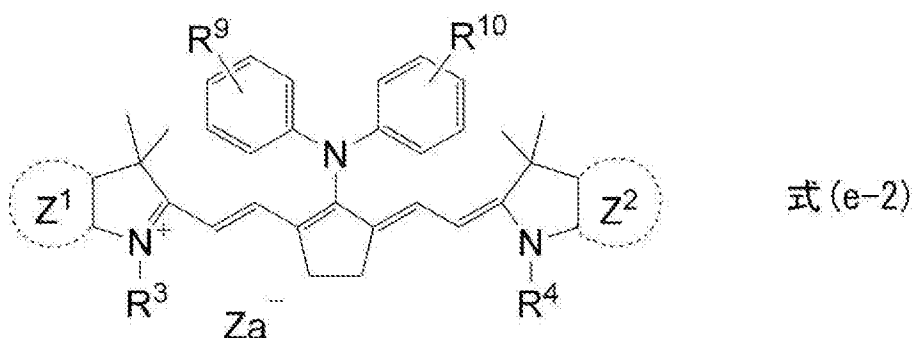
画像記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましい。また、 R^1 と R^2 は互いに連結し環を形成してもよく、環を形成する際は5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

[0022] $A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を表す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数1～12のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数3～12のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Z a^{-}$ は、対アニオンを表す。ただし、式(e)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には $Z a^{-}$ は必要ない。好ましい $Z a^{-}$ は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレー

トイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、又は、スルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、又は、アリールスルホン酸イオンである。

[0023] 本開示におけるより好ましい赤外線吸収染料Aとしては、下記式（e-2）で示されるシアニン色素が挙げられる。

[0024] [化3]



[0025] 式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香環又は複素芳香環を表す。好ましい芳香環としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、ハロゲン原子、及び、炭素原子数1～12のアルコキシ基が挙げられ、炭素原子数1～12の炭化水素基、又は、炭素原子数1～12のアルコキシ基が最も好ましい。

R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。好ましい置換基としては、炭素原子数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。

R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。 Za^- は、電荷の中和が必要な場合に存在する対アニオンを表す。好ましい Za^- は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、又は、スルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、又は、アリールスルホン酸イオンである。

[0026] 好適に用いることのできる式 (e) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落 0017~0019 に記載の化合物、特開 2002-023360 号公報の段落 0016~0021、特開 2002-040638 号公報の段落 0012~0037 に記載の化合物、好ましくは特開 2002-278057 号公報の段落 0034~0041、特開 2008-195018 号公報の段落 0080~0086 に記載の化合物、最も好ましくは特開 2007-90850 号公報の段落 0035~0043 に記載の化合物が挙げられる。

また、特開平 5-5005 号公報の段落 0008~0009、特開 2001-222101 号公報の段落 0022~0025、欧州特許第 1736312 号明細書の段落 0017~0024 又は 0080~0112 に記載の化合物も好ましく使用することができる。

[0027] 好ましいトリフェニルメタン染料の例としては、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、及び、マラカイトグリーンなどの塩基性染料、アシッドピュアブルー V X、及び、ライトグリーン S F などが挙げられる。

[0028] 赤外線吸収染料 A は、シアニン染料又はトリフェニルメタン染料であることが好ましく、シアニン染料であることが特に好ましい。

また、赤外線吸収染料 A は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、シアニン染料とトリフェニルメタン染料とを組み合わせることも好ましい。

また、赤外線吸収染料以外の赤外線吸収顔料を併用してもよい。顔料としては、特開 2008-195018 号公報の段落 0072~0076 に記載の化合物が好ましい。

[0029] 本開示における画像記録層中の赤外線吸収染料の含有量は、画像記録層の全固形分の 0.1~10.0 質量%が好ましく、0.5~5.0 質量%がより好ましい。

[0030] (b) ポリマー粒子

本開示における画像記録層は、良好な簡易現像処理性を得るといった観点から、ポリマー粒子を含有する。

上記ポリマー粒子は、マイクロカプセル又はミクロゲルを含有する態様をとることが好ましい。すなわち、上記の画像記録層構成成分及び後述のその他構成成分をマイクロカプセルやミクロゲルに内包させる態様である。

本開示で用いられるポリマー粒子として、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報、欧州特許出願公開第2383118号明細書に記載のされているマイクロカプセルや、架橋樹脂粒子、すなわちミクロゲルを含有する態様であってもよい。このミクロゲルは、重合性化合物をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

[0031] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、又は、ミクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

[0032] 例えば、マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒドレゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミンホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号の各明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第9528

07号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

[0033] 本開示に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及び、これらの混合物よりなる群から選ばれた化合物であることが好ましく、ポリウレア又はポリウレタンが特に好ましい。また、マイクロカプセル壁に、後述のバインダーポリマーに導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

[0034] 一方、ミクロゲルを調製する方法としては、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報に記載されている界面重合による造粒、特開平5-61214号公報に記載されているような非水系分散重合による造粒を利用することが可能である。ただし、これらの方法に限定されるものではない。

上記界面重合を利用する方法としては、上述した公知のマイクロカプセル製造方法を応用することができる。

[0035] 本開示に用いられる好ましいミクロゲルは、界面重合により造粒され3次元架橋を有するものである。このような観点から、使用する素材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及び、これらの混合物よりなる群から選ばれた化合物であることが好ましく、ポリウレア又はポリウレタンが特に好ましい。

[0036] 上記のマイクロカプセルやミクロゲルの平均粒径は、0.01~3.0 μm が好ましく、0.05~2.0 μm がより好ましく、0.10~1.0 μm が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0037] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 333003、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性

熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。

このようなポリマー粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート若しくはメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー、又は、それらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、並びに、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。またラテックス水分散液も好ましい。例えば、日本ゼオン（株）から市販されている、Nipol-LXシリーズなどがある。

[0038] 上記のポリマー粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0039] ポリマー粒子としては、ポリウレタン又はスチレン-ブタジエン共重合体を含む粒子が好ましく挙げられる。

ポリマー粒子の含有量としては、画像記録層全固形分に対し、 $5 \sim 90$ 質量%の範囲であることが好ましい。

[0040] [ラジカル発生剤]

本開示における画像記録層は、ラジカル発生剤を含有することが好ましく、ラジカル発生剤、及び、後述する重合性化合物を含有することがより好ましい。

本開示に必要な応じて用いられるラジカル発生剤としては、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本開示において使用しうるラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本開示におけるラジカル発生剤としては、例えば、（１）有機ハロゲン化合物、（２）カルボニル化合物、（３）アゾ化合物、（４）有機過酸化物、（

５）メタロセン化合物、（６）アジド化合物、（７）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（８）有機ホウ酸塩化合物、（９）ジスルホン化合物、（１０）オキシムエステル化合物、及び、（１１）オニウム塩化合物などが挙げられる。

[0041] （１）有機ハロゲン化物としては、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２２～００２３に記載の化合物が好ましい。

（２）カルボニル化合物としては、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２４に記載の化合物が好ましい。

（３）アゾ化合物としては、例えば、特開平８－１０８６２１号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

（４）有機過酸化物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２５に記載の化合物が好ましい。

（５）メタロセン化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２６に記載の化合物が好ましい。

（６）アジド化合物としては、２，６－ビス（４－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

（７）ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２７に記載の化合物が好ましい。

（８）有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２８に記載の化合物が好ましい。

（９）ジスルホン化合物としては、特開昭６１－１６６５４４号公報、及び、特開２００２－３２８４６５号公報等に記載の化合物が挙げられる。

（１０）オキシムエステル化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落００２８～００３０に記載の化合物が好ましい。

[0042] （１１）オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号明細書、特開平

4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377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号の各明細書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, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

[0043] 上記の中でもより好ましいものとして、(11) オニウム塩、及び、(7) ヘキサアリールビイミダゾール化合物が挙げられ、中でも、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アジニウム塩、及び、(7) ヘキサアリールビイミダゾール化合物が特に好ましく挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

[0044] ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシ基で置換されたジフェニルヨードニウム塩がより好ましく、非対称のジフェニルヨードニウム塩が更に好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェ

ニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム=テトラフェニルボラートが挙げられる。

[0045] スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3, 5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナートが挙げられる。

[0046] アジニウム塩の例としては、1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-シアノピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、3, 4-ジクロロ-1-(2-エチルヘキシルオキシ)ピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-ベンジルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-フェネチルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=p-トルエンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ペルフルオロブタンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニル

ピリジニウム＝ブロミド、1－（2－エチルヘキシルオキシ）－4－フェニルピリジニウム＝テトラフルオロボラートが挙げられる。

[0047] ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、2, 2'－ビス（o－クロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o－ブromoフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o, p－ジクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o, p－ジクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o－クロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（m－メトキシフェニル）ビイミダゾール、2, 2'－ビス（o, o'－ジクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o－ニトロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o－メチルフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'－ビス（o－トリフルオロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0048] ラジカル発生剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対し、0.1～50質量％が好ましく、0.5～30質量％がより好ましく、0.8～20質量％が特に好ましい。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

[0049] 〔重合性化合物〕

本開示における画像記録層は、重合性化合物を含有することが好ましい。

本開示における画像記録層に必要なに応じて用いられる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態をとり得る。

[0050] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、

そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲノ基や、トリシロキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

[0051] また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、及び、特開平10-333321号公報等に記載されている。

[0052] 上記の中でも、現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、又は、ビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

[0053] これらのラジカル重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定

できる。

上記重合性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、15～60質量%が特に好ましい。

[0054] [バインダーポリマー]

本開示の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いてもよい。本開示に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。中でも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、及び／又は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0055] 本開示に好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

[0056] 架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基、又は、スチリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

[0057] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、0.1～10.0mmolが好ましく、0.25～7.0mmolがより好ましく、0.5～5.5mmolが特に好ましい。

[0058] また、本開示において、上記バインダーポリマーは、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基とを共存させることにより、耐刷性と現像性の両立が可能になる。

[0059] 親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオ

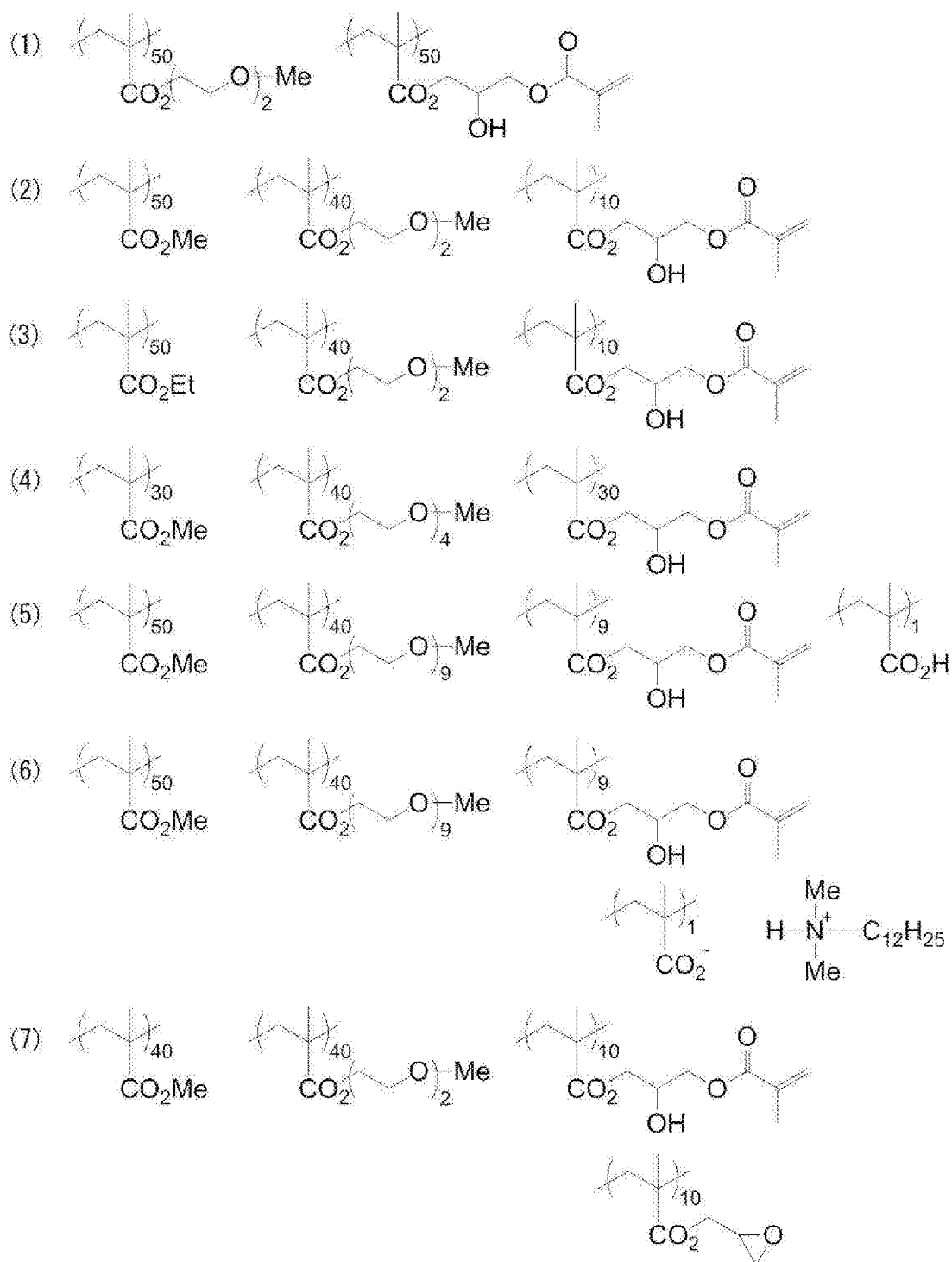
キシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、及び、リン酸基等などが挙げられる。中でも、炭素原子数2又は3のアルキレンオキシド単位を1～9個有する（ポリ）アルキレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

[0060] また、本開示において、上記バインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

[0061] 以下に本開示に用いられるバインダーポリマーの具体例（1）～（11）を示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、繰り返し単位の比はモル比である。また、Meはメチル基であり、Etはエチル基であり、Phはフェニル基である。

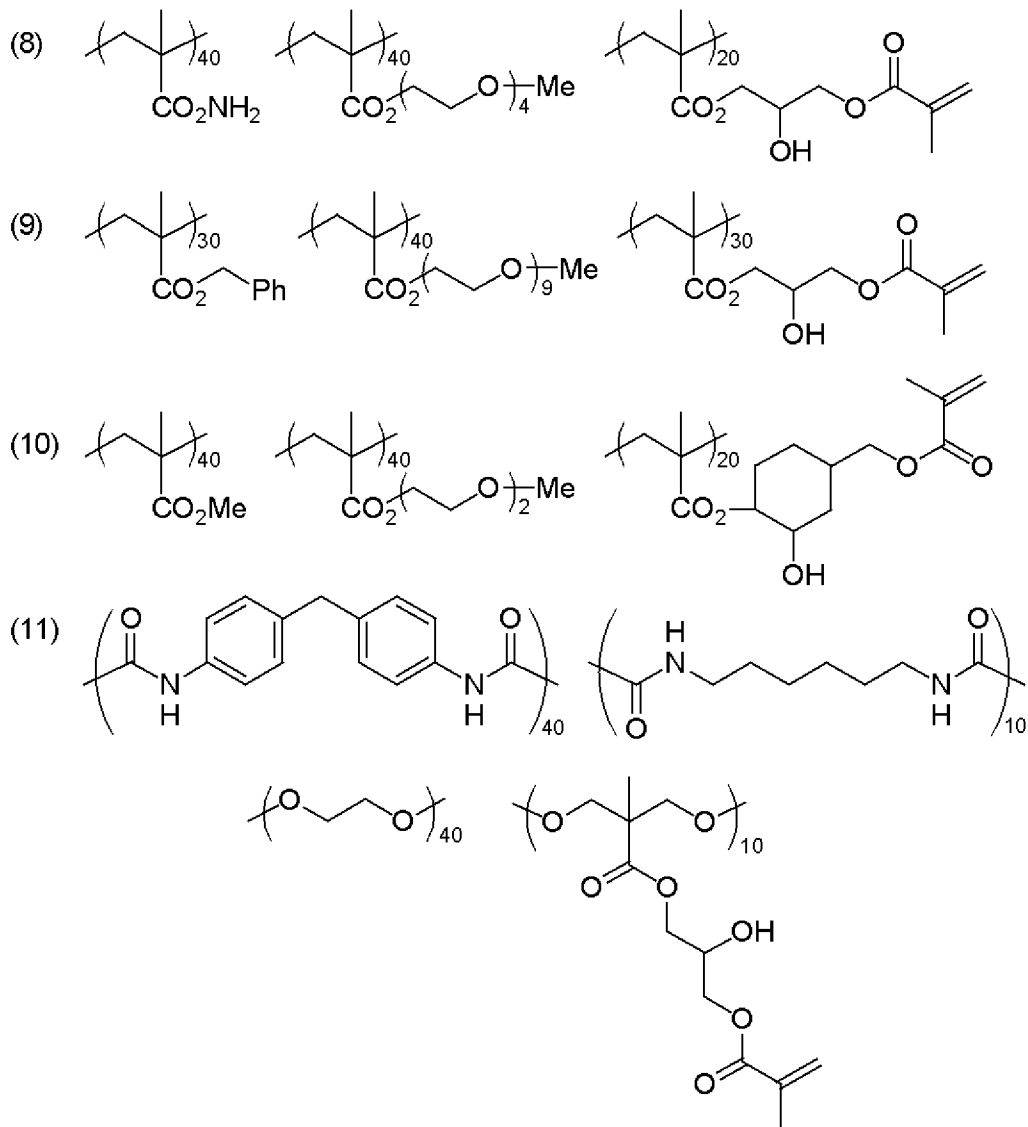
[0062]

[化4]



[0063]

[化5]

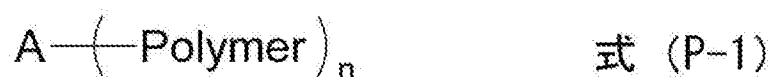


[0064] なお、本開示におけるバインダーポリマーは、重量平均分子量（Mw、質量平均モル質量）が2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、1万～30万であることが更に好ましい。

[0065] [星型ポリマー]

本開示に用いられるバインダーポリマーは、主鎖が3つ以上に分岐している星型ポリマーであることが好ましく、下記の式（P-1）で表される高分子化合物であることがより好ましい。

[0066] [化6]



[0067] ここで、Aは星型ポリマーの分岐単位（分岐点を含む構成単位）を表し、P o l y m e rは主鎖を構成するポリマー鎖であって、その側鎖としてポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する。nは3以上である。

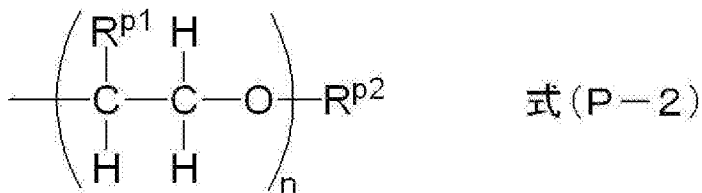
[0068] [上記P o l y m e r部分]

本開示に用いられる星型ポリマーは、上記の如き主鎖構造を有し、ポリマー鎖が側鎖としてポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する高分子化合物である。

[0069] 上記側鎖は、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基のいずれか単独でもよいし、両方の基を含んでもよい。

[0070] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基は下記一般式（P－2）で表される基である。

[0071] [化7]

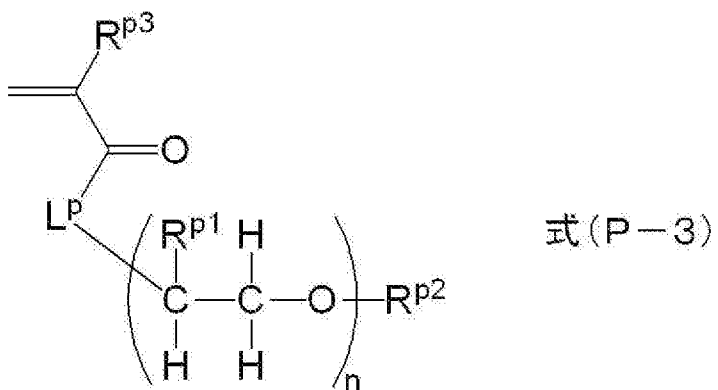


[0072] 式（P－2）中、R^{p1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{p2}は水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、nは2～90を表す。R^{p1}は水素原子であることが好ましく、また、R^{p2}は水素原子又はメチル基であることが好ましい。nは、2～50が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。

[0073] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基を式（P－1）のP o l y m e rの側鎖に導入するには、下記式（P－3）のモノマーを共重合すればよい。

[0074]

[化8]

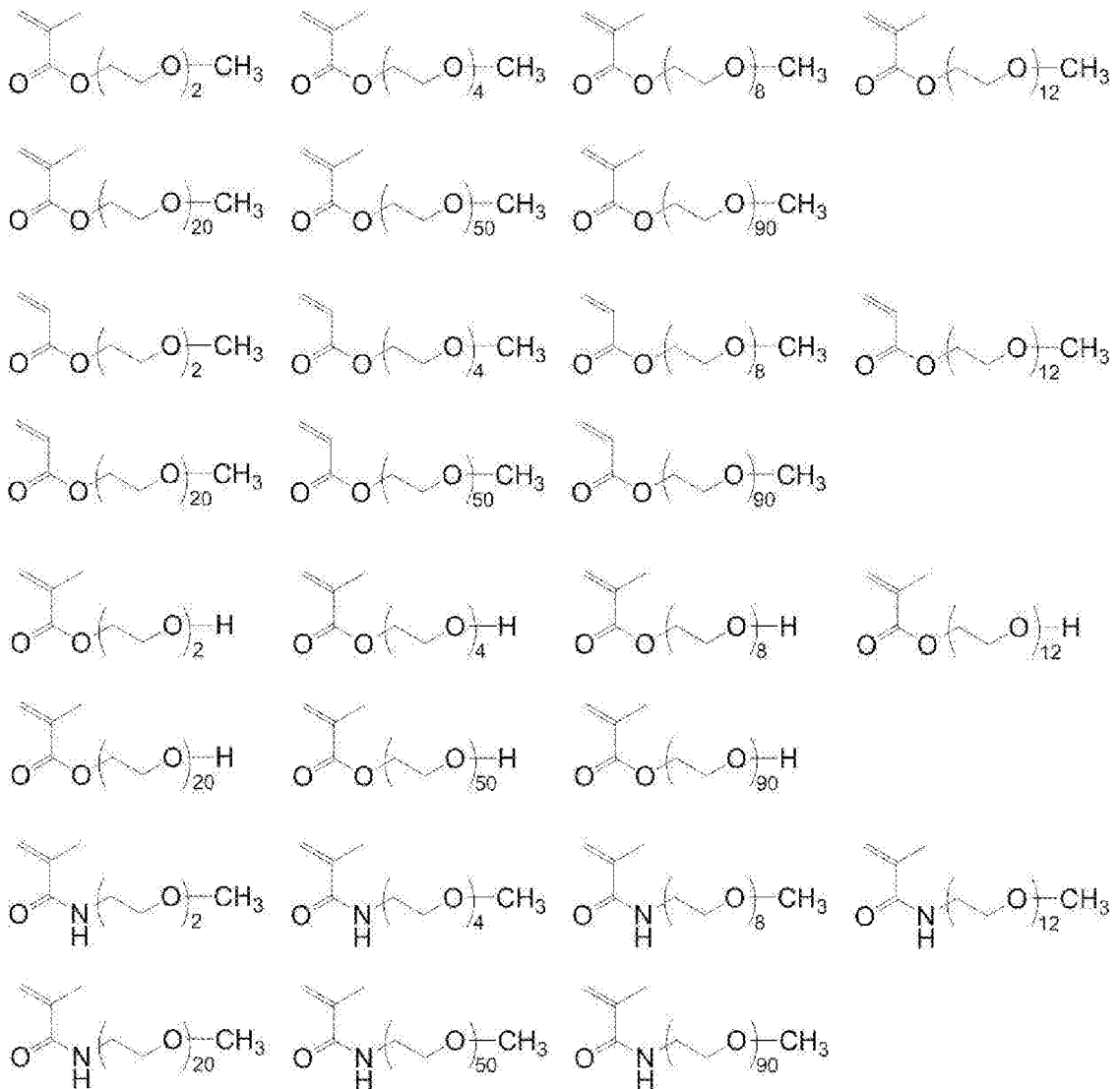


[0075] 式 (P-3) 中、 $\text{R}^{\text{p}3}$ はメチル基又は水素原子を表し、 L^{p} は酸素原子又は NH を表す。 L^{p} は酸素原子が好ましい。 $\text{R}^{\text{p}1}$ 、 $\text{R}^{\text{p}2}$ 及び n は式 (P-2) の $\text{R}^{\text{p}1}$ 、 $\text{R}^{\text{p}2}$ 及び n と同義であり、好ましい態様も同じである。

[0076] 以下に式 (P-3) で表されるモノマーの具体例を示す。

[0077]

[化9]



[0078] 式（P-3）で表されるモノマーから形成される構成繰り返し単位の割合は、式（P-1）で表される高分子化合物中、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%、特に好ましくは35～65質量%である。

[0079] また、画像部の皮膜強度を向上するため、式（P-1）のPolymerはエチレン性不飽和基を有する構成繰り返し単位を含むことが好ましい。エチレン性不飽和基は光重合時にポリマー分子間に架橋を形成し光硬化を促進する。

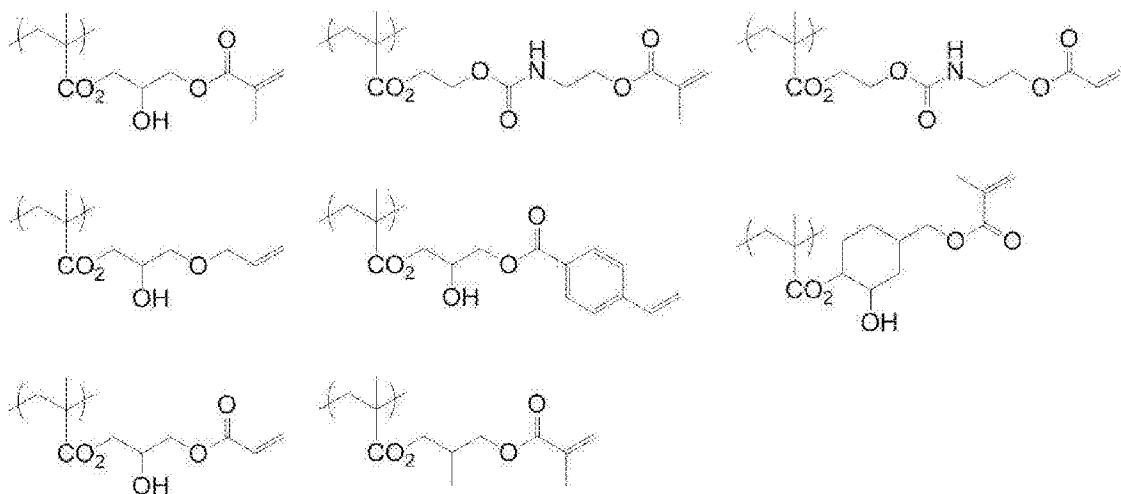
[0080] エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基

などが好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応、エポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応あるいはヒドロキシ基を有するポリマーとイソシアネート基を有するメタクリレートとの反応を利用できる。

高分子化合物の保存安定性及び皮膜強度の観点より、（メタ）アクリル基が好ましい。

[0081] 以下に本開示で用いられるエチレン性不飽和基を有する構成繰返し単位
の具体例を記載する。本開示はこれらに限定されるものではない。

[0082] [化10]



[0083] 上記高分子化合物中のエチレン性不飽和基の含有量は、上記高分子化合物
1 g 当たり、好ましくは0.1～10.0 mmol、より好ましくは0.25～7.0 mmol、特に好ましくは0.5～5.5 mmolである。

[0084] 本開示に用いられる星型ポリマーには、その他の構成繰返し単位を含有
していてもよい。かかる構成繰返し単位を形成するモノマーとして具体例
を以下に記載する。本開示はこれらに限定されるものではない。

[0085] (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ヒドロキシ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。

(m 2) 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。

(m 3) 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。

(m 4) 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-N-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。

(m 5) 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。

(m 6) 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。

(m 7) 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。

(m 8) 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。

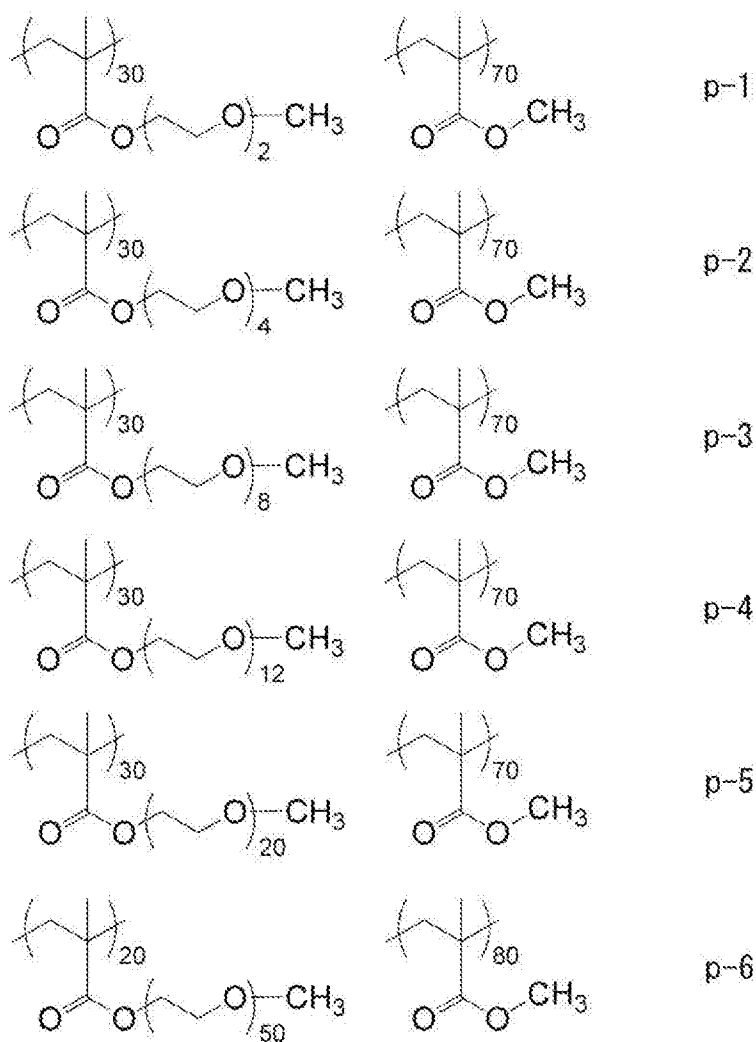
(m 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m 10) 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。

(m 1 1) マレイミド、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。

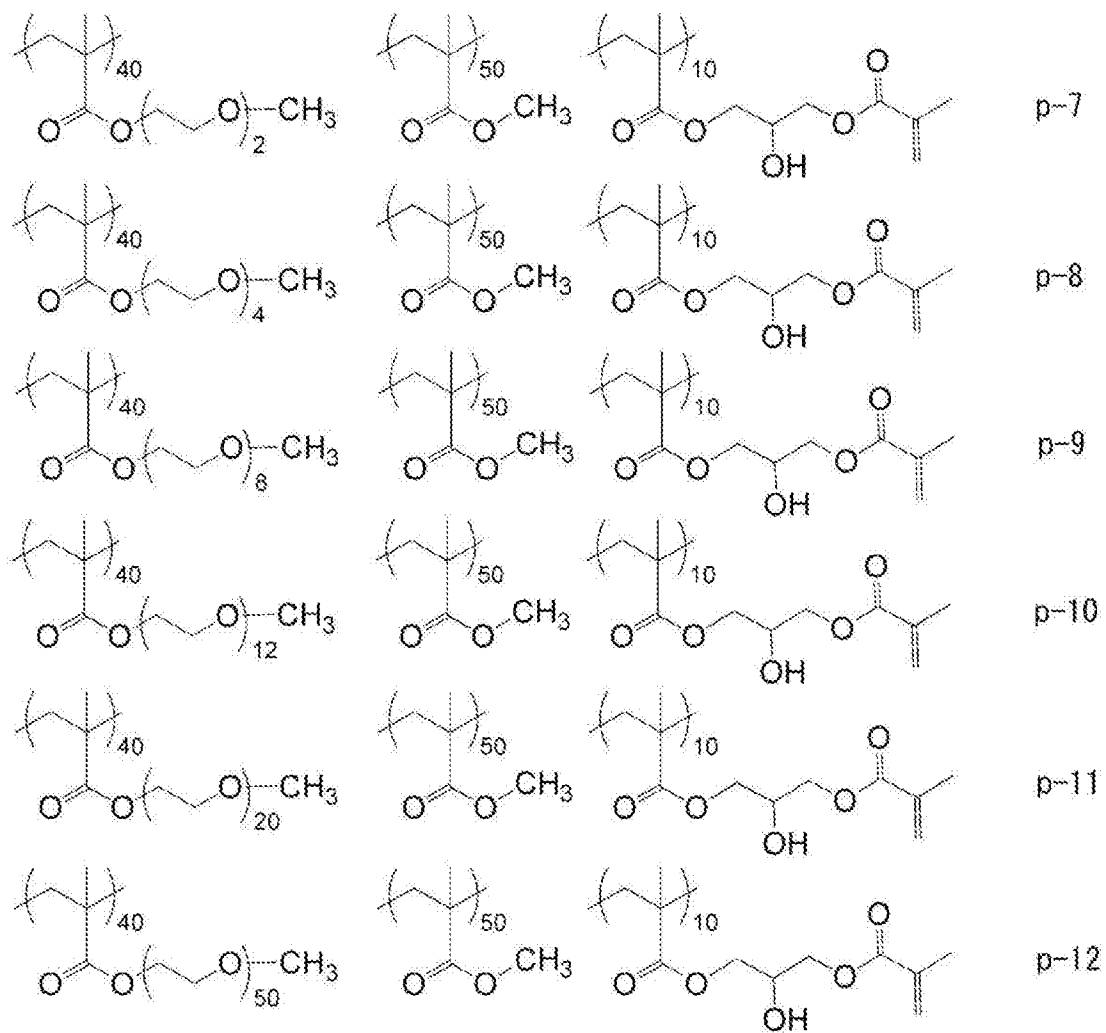
[0086] 式(P-1)のPolymerで表されるポリマー鎖の具体例を以下に挙げる。

[0087] [化11]



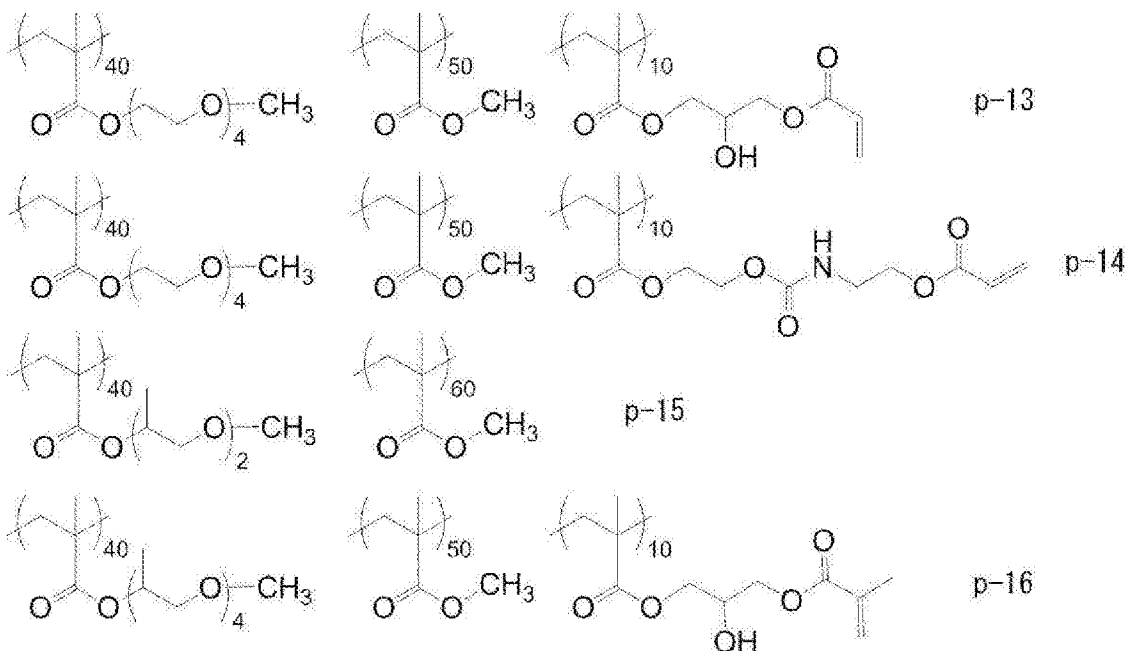
[0088]

[化12]



[0089]

[化13]



[0090] [分岐単位A]

上記式（P-1）のAで表される分岐単位は特に限定されないが、3官能性以上のチオールの残基であるハブ部分（hub portion）を有するものが好ましい。理想化された構造においては、ハブ中の各々のチオ部分から付加重合体の主鎖が伸びている；従ってチオ部分から3本以上の主鎖が伸びている。すなわち、分岐単位Aは下記式（P-4）で表される構造であることが好ましい。

[0091] [化14]

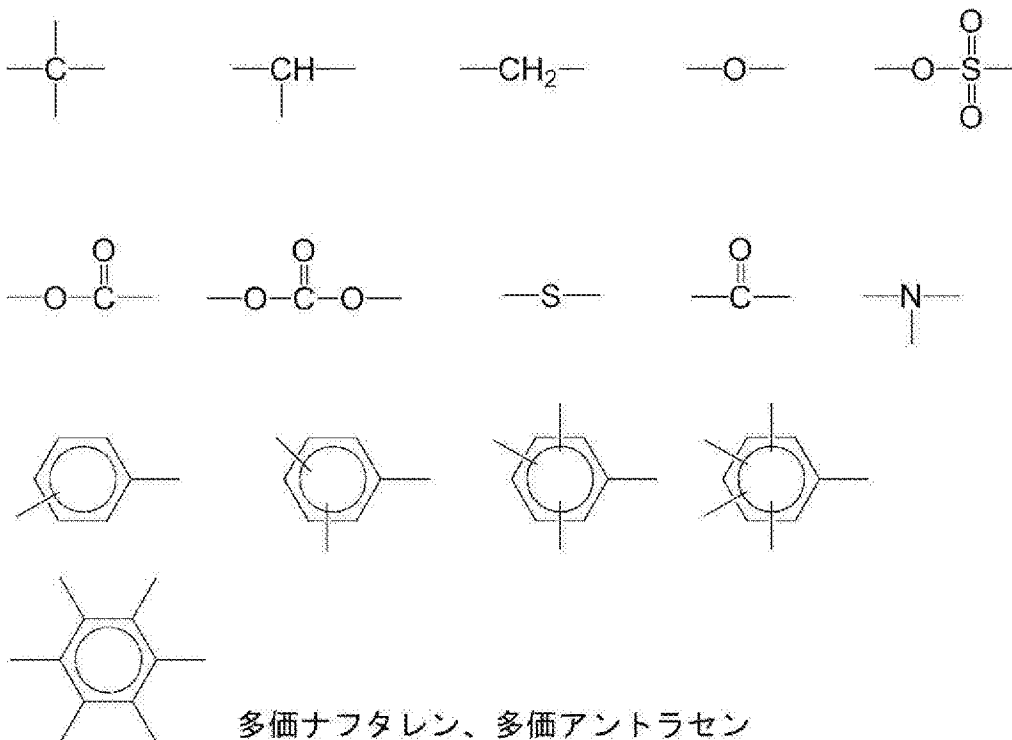


[0092] ここで、 A^1 は3価以上の有機基であり、 n は3以上の整数である。 A^1 の具体例としては、下記の構造又はこれらの構造が複数組み合わせられて構成される有機基を挙げることができる。 n は3～6の整数が好ましく、4～6の整数が特に好ましい。

A^1 の炭素原子数は、1～60であることが好ましく、4～60であることがより好ましく、8～50であることが更に好ましく、10～40であるこ

とが特に好ましい。

[0093] [化15]



[0094] 3官能性以上のチオール残基は、芳香族又は脂肪族チオールに由来する残基であることが好ましく、脂肪族チオールに由来する残基であることがより好ましい。

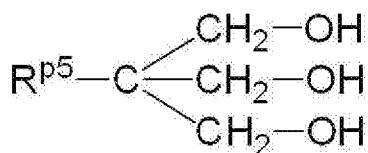
芳香族チオールの例としては、ベンゼン－1，3，5－トリチオール、3，4，8，9－テトラメルカプトテトラチアフルバレン及び7－メチルトリチオ尿酸などを挙げることができる。

脂肪族チオールのチオール残基は、3官能性以上のアルコールと炭素原子数2～6のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステル残基であることが好ましい。

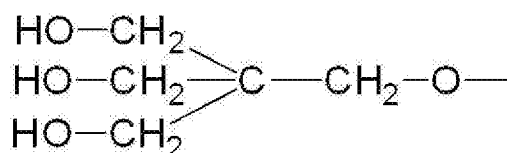
[0095] 適当なアルコールの例としては、グリセリン、ソルビトール、式(P-5)で表されるアルコール、及び、式(P-6)で表される基を有するアルコールが挙げられる。中でも、式(P-5)で表されるアルコール又は式(P-6)で表される基を有するアルコールが好ましい。

[0096]

[化16]



式(P-5)



式(P-6)

[0097] 上式中、 $\text{R}^{\text{p}5}$ は水素原子、炭素原子数1～4の、アルキル基又はヒドロキシ置換アルキル基を表す。中でも、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基が好ましい。

[0098] 炭素原子数2～6のメルカプトアルカン酸の例としては、2-メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプト酪酸、5-メルカプト吉草酸、及び、6-メルカプトカプロン酸が挙げられる。中でも、2-メルカプト酢酸及び3-メルカプトプロピオン酸が好ましい。

[0099] 3官能性以上のアルコールと炭素原子数2～6のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステルの具体例には、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリチオグリコレート、1, 3, 5-トリチオシアヌル酸、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌル酸トリスチオプロピオネート、トリス[(エチル-3-メルカプトプロピオニロキシ)エチル]イソシアヌレート等の3個のメルカプト基を有する化合物、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス-3-メルカプトプロピオネート等の4個のメルカプト基を有する化合物等が挙げられるがこの限りではない。

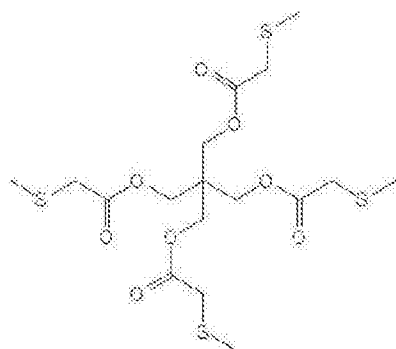
[0100] 上記多官能チオール化合物の市販品として、トリメチロールプロパントリ

スチオプロピオネート (TMTG) (商標)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート (PETG) (商標) (いずれも淀化学(株)製) や、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート) (カレンズMT PE1) (商標)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(カレンズMT NR1) (商標) (いずれも昭和電工(株)製) や、トリメチロールプロパントリス-3-メルカプトプロピオネート (TMMP) (商標)、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネート (PEMP) (商標)、ジペンタエリスリトールヘキサキス-3-メルカプトプロピオネート (DPMP) (商標)、トリス[(3-メルカプトプロピオニロキシ)エチル]イソシアヌレート (TEMPIC) (商標) (いずれも堺化学工業(株)製) 等が挙げられるが、本開示に用いられる多官能チオール化合物がこれらに限定される訳ではない。

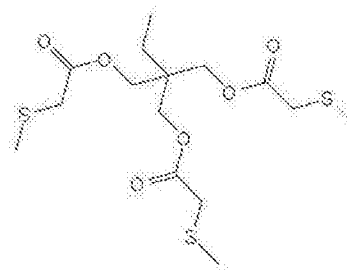
[0101] 式(4)で表される分岐単位としては、下記構造のものが挙げられる。なお、末端のS-は、式(4)における硫黄原子と他の任意の構造との結合位置である。

[0102]

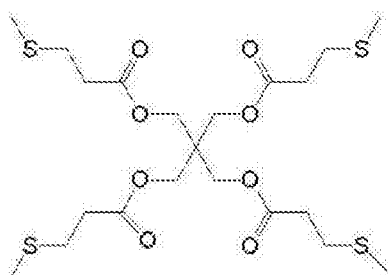
[化17]



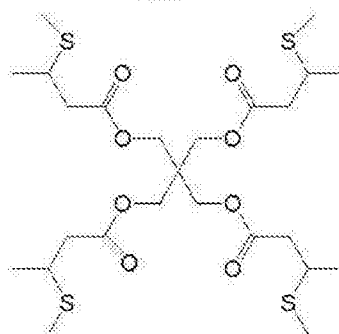
A-1



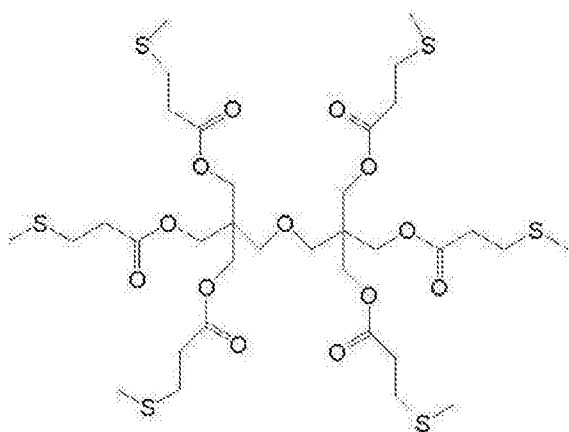
A-2



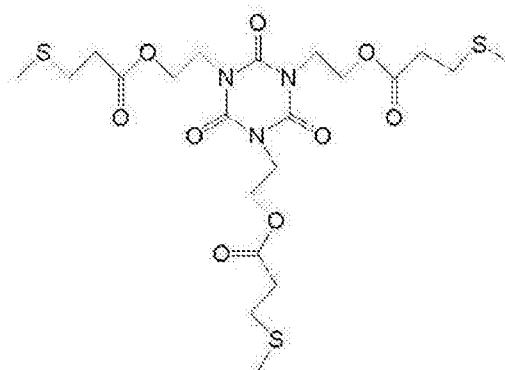
A-3



A-4



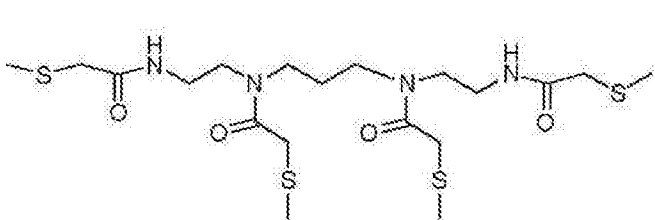
A-5



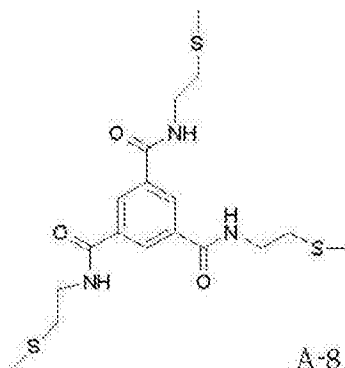
A-6

[0103]

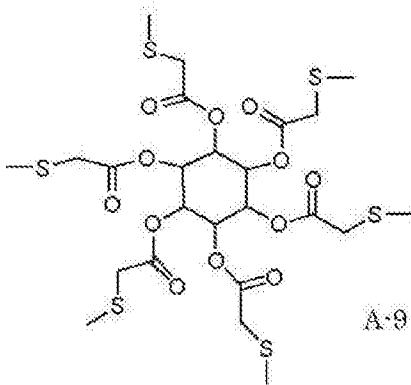
[化18]



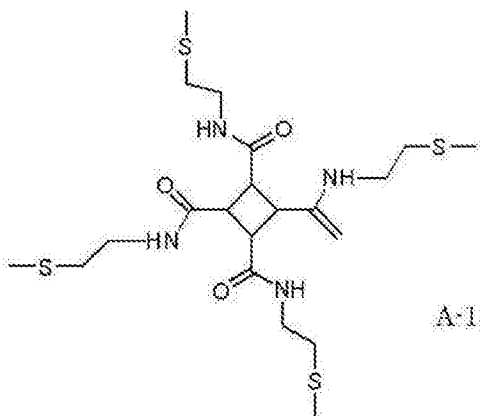
A-7



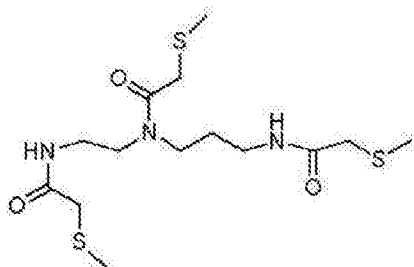
A-8



A-9



A-10



A-11

[0104] 本開示に用いられる星型ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、5,000～50万が好ましく、1万～25万がより好ましい。

本開示で用いられる星型ポリマーの具体例を、分岐単位と先端に結合するポリマー鎖の種類とにより、重量平均分子量と共に下記表1に示す。ただし、本開示に使用しうる星型ポリマーはこれらに限定されるわけではない。

[0105]

[表1]

星型ポリマー	分岐単位	ポリマー鎖	Mw
P-1	A-1	p-1	3.5万
P-2	A-2	p-1	2.7万
P-3	A-3	p-1	3.6万
P-4	A-4	p-1	3.6万
P-5	A-5	p-1	5.2万
P-6	A-6	p-1	2.7万
P-7	A-7	p-1	3.1万
P-8	A-8	p-1	3.1万
P-9	A-9	p-1	5.5万
P-10	A-10	p-1	3.5万
P-11	A-1	p-7	4.6万
P-12	A-2	p-7	3.8万
P-13	A-3	p-7	4.6万
P-14	A-4	p-7	4.5万
P-15	A-5	p-7	6.3万
P-16	A-6	p-7	3.8万
P-17	A-7	p-7	4.0万
P-18	A-8	p-7	4.1万
P-19	A-9	p-7	6.6万
P-20	A-10	p-7	4.6万
P-21	A-1	p-2	3.5万
P-22	A-1	p-3	3.6万
P-23	A-1	p-4	3.7万
P-24	A-1	p-5	3.8万
P-25	A-1	p-6	4.3万
P-26	A-1	p-8	4.6万
P-27	A-1	p-9	4.7万
P-28	A-1	p-10	4.8万
P-29	A-1	p-11	4.9万
P-30	A-1	p-13	4.6万
P-31	A-1	p-14	4.7万
P-32	A-1	p-15	3.6万
P-33	A-1	p-16	4.6万

[0106] 星型ポリマーを画像記録層に用いる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

星型ポリマーの画像記録層への含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.5～90質量%が好ましく、1～80質量%がより好ましく、1.5～70質量%が更に好ましい。

星型ポリマーは、上記多官能チオール化合物の存在下で、ポリマー鎖を構成する上記モノマーをラジカル重合するなど、公知の方法によって合成可能である。

[0107] [その他の成分]

上記画像記録層には、必要に応じて、更に下記の成分を含有することができる。

[0108] (1) 低分子親水性化合物

本開示における画像記録層は、耐刷性を低下させることなく現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。

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

[0109] 本開示においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機ス

ルホン酸塩類、及び、ベタイン類よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含有させることが好ましい。

[0110] 有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、*n*-ブチルスルホン酸ナトリウム、*n*-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、*n*-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテトラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454号公報の段落0026～0031、特開2009-154525号公報の段落0020～0047に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩であっても、リチウム塩であってもよい。

[0111] 有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位は1～4であることが好ましく、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。これらの具体例としては、特開2007-276454号公報の段落0034～0038に記載の化合物が挙げられる。

[0112] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が1～5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタ

ート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

[0113] 上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

[0114] これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがより好ましく、2質量%以上10質量%以下であることが更に好ましい。この範囲で良好な現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0115] (2) 感脂化剤

上記画像記録層には、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を用いることができる。特に、保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

[0116] 上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.01～30.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。

[0117] (3) その他

上記画像記録層には、更にその他の成分として、界面活性剤、焼き出し剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、高級脂肪酸誘導体、ポリアクリル酸などの親

水性高分子樹脂、可塑剤、無機粒子、無機質層状化合物、増感助剤、及び、連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114～0159、特開2006-091479号公報の段落0023～0027、米国特許公開第2008/0311520号明細書の段落0060に記載の化合物及び添加量が好ましい。

[0118] 〔画像記録層の形成〕

本開示における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、0.3～3.0 g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0119] ー下塗り層ー

本開示に用いることができる平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からの剥離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

[0120] 下塗り層に用いる化合物としては、ホスホン酸基、リン酸基又はスルホン酸基などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。更に、支持体表面に吸着可能な吸着性基、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基を有するものが好ましい。これらの化合物は、低分子でも高分子ポリマーであってもよい。また、これらの化合物は必要に応じて2種以上を混合して使用してもよい。

[0121] 高分子ポリマーである場合は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有

するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水基としては、スルホ基が好ましい。架橋性基としてはメタクリル基、アリル基などが好ましい。この高分子ポリマーは、高分子ポリマーの極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面に相互作用する官能基、及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものも好ましく用いられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

[0122] 下塗り層用高分子樹脂中のエチレン性不飽和結合の含有量は、高分子ポリマー1g当たり、0.1～10.0mmolであることが好ましく、0.2～5.5mmolであることがより好ましい。

下塗り層用の高分子ポリマーは、重量平均分子量が5,000以上であることが好ましく、1万～30万であることがより好ましい。

[0123] 上記下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有

する化合物等（例えば、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン（DABCO）、2, 3, 5, 6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、及び、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

[0124] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。

下塗り層の塗布量（固形分）は、0. 1～100 mg/m²であることが好ましく、1～30 mg/m²であることがより好ましい。

[0125] 一支持体一

上記平版印刷版原版は、支持体を有する。

上記平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の支持体を用いられる。中でも、アルミニウム板が好ましく、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板がより好ましい。また、支持体としては、親水性支持体が好ましく挙げられる。

また、上記アルミニウム板は必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、及び米国特許第2, 714, 066号、同第3, 181, 461号、同第3, 280, 734号及び同第3, 902, 734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケートあるいは米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号及び同第4, 689, 272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理を適宜選択して行うことができる。

支持体は、中心線平均粗さが0. 10～1. 2 μmであることが好ましい。

[0126] 上記支持体には、必要に応じて、裏面にバックコート層を設けることができる。バックコート層としては、特に制限はなく、公知のものをを用いることができるが、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されているケイ素のアルコキシ化合

物を含むバックコート層が好ましく挙げられる。

[0127] ー保護層ー

本開示に用いられる平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることが好ましい。保護層は、酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止や、高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有することが好ましい。

[0128] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシ基又はスルホ基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号、特開2006-259137号の公報に記載の変性ポリビニルアルコールが好適である。

上記保護層は、親水性ポリマーを含有することが好ましい。

上記親水性ポリマーとしては、アミド基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基及びスルホン酸基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有するポリマーであることが好ましく、アミド基を有するポリマーであることがより好ましい。

また、上記親水性ポリマーとしては、特開2012-73597号公報に記載されている少なくとも一般式（1）で表される繰り返し単位と一般式（2）で表される繰り返し単位を有する親水性ポリマーを使用することができる。

[0129] 上記親水性ポリマーの重量平均分子量（M_w）は、10,000～200,000の範囲であることが好ましく、10,000～100,000の範

囲であることがより好ましく、10,000～30,000の範囲であることが最も好ましい。

[0130] 親水性ポリマーの保護層中での含有量は、保護層固形分の40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。この範囲内で、着肉性がより良好であり、より高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、現像性により優れた平版印刷版原版が得られる。

[0131] また、保護層には酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

また、保護層には、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機粒子、紫外線吸収剤など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を保護層に含有させることもできる。

[0132] また、保護層と画像記録層との接着性や耐傷性の観点から、これらの2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば特公昭54-12215号公報、英国特許出願公開第1303578号明細書には、保護層中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本開示における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。

[0133] このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報などに記載の公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01～10g/m²の範囲であることが好ましく、0.02～3g/m²の範囲がより好ましく、0.02～1g/m²の範囲が特に好ましい。

このようにして、本開示の方法に適用される平版印刷版原版を得る。

[0134] <現像処理液>

次に、本開示の平版印刷版の作製方法が適用される現像処理液の詳細について述べる。

本開示に用いることができる現像処理液は、上記赤外線吸収染料 A とは異なる染料 B、界面活性剤、及び、水を含有する。

なお、上記染料 B は、上記平版印刷版原版に含有されていない化合物である。

[0135] ー赤外線吸収染料 A とは異なる染料 B ー

本開示における現像処理液に含まれる赤外線吸収染料は、画像部の現像前後での色度差をつけるために平版印刷版原版、又は、その露光された平版印刷版原版とは異なる染料を有した現像処理液である必要がある。

染料 B としては、上記平版印刷版原版に含有されている赤外線吸収染料 A とは化学構造が異なる化合物であり、かつ上記平版印刷版原版に含有されていない化合物であれば、特に制限はなく、公知の染料を用いることができる。また、染料 B としては、上記平版印刷版原版に含有されていない化合物であれば、上記赤外線吸収染料 A において述べた赤外線吸収染料も、好適に用いることができる。

また、水洗工程がない場合、非画像部に現像処理液が残存し残色して現像不良となったり、印刷版に付着した現像処理液が湿し水やインクを汚染してしまう問題があった。この観点から、現像処理液に含有する染料 B は、可視光領域に吸収を持つ色素よりも比較的可視光領域の吸収が少ない、赤外線吸収染料が好ましい。このことから、本開示に用いられる現像処理液の染料 B は、シアニン染料又はトリフェニルメタン染料が好ましい。この中でも、水溶性のスルホン酸基を有するシアニン染料又はエチルバイオレットが特に好ましい。

また、上記赤外線吸収染料 A が、シアニン染料又はトリフェニルメタン染料であり、かつ、上記染料 B が、シアニン染料又はトリフェニルメタン染料であることが好ましく、上記赤外線吸収染料 A が、シアニン染料であり、かつ、上記染料 B が、トリフェニルメタン染料であるか、又は、上記赤外線吸

収染料Aが、トリフェニルメタン染料であり、かつ、上記染料Bが、シアニン染料であることがより好ましい。

[0136] 上記現像処理液は、未だ平版印刷版原版の現像を行っていない新しい液であっても、既に平版印刷版原版の現像を行った液（疲労液）であってもよい。

疲労液である場合、上記染料Bは、現像を行った平版印刷版原版に含まれる赤外線吸収染料であってもよい。ただし、本開示の平版印刷版の作製方法において現像する上記平版印刷版原版における赤外線吸収染料Aと、上記疲労液における上記染料Bとは、異なる化合物である。また、上記疲労液における上記染料Bは、本開示の平版印刷版の作製方法において現像する上記平版印刷版原版に含有されていない化合物である。

例えば、赤外線吸収染料 α を含有する平版印刷版原版を現像処理し疲労した現像処理液を用いて、赤外線吸収染料 β を含有する平版印刷版原版を現像処理すると、赤外線吸収染料 β （上記赤外線吸収染料Aに該当する。）を含有する平版印刷版原版は、疲労液に含有される赤外線吸収染料 α （上記染料Bに該当する。）の効果により画像部の視認性を向上することができる。

なお、上記現像処理液は、例えば、上記疲労液である場合、上記染料Bのほかに、上記赤外線吸収染料Aが含まれていてもよいことは言うまでもない。

[0137] 染料Bとしては、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

本開示における現像処理液に含まれる赤外線吸収染料の含有量は、現像処理液の全質量に対し、0.01～0.4質量%であることが好ましく、0.02～0.2質量%であることがより好ましく、0.02～0.05質量%であることが特に好ましい。上記範囲であると、画像部の色調が十分変化し、また、非画像部に残色を生じず、インキ及び湿し水の汚染を抑制でき、現像処理液中で画像記録層のカスの発生を抑制できる。

[0138] ー界面活性剤ー

本開示における現像処理液は、現像性を促進するため、界面活性剤を含有する。

界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

[0139] 本開示に用いることができるアニオン界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類、芳香族スルホン酸塩類、及び、芳香族置換ポリオキシエチレンスルホン酸塩類等が挙げられる。これらの中でも、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

本開示に用いることができるカチオン界面活性剤としては、特に限定され

ず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、及び、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

[0140] 本開示に用いることができるノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、フェノールやナフトールなどのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンーエチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサンー（プロピレンオキサイドーエチレンオキサイド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、及び、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。また、アセチレングリコール系又はアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコーン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

両性界面活性剤としては、アルキルカルボキシベタイン類、アルキルイミダゾリン類、及び、アルキルアミノカルボン酸類等が好ましく挙げられる。

[0141] これら、その他の界面活性剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも、現像性の観点から、アニオン界面活性剤が最も好ましい。

界面活性剤の現像処理液中における含有量は、現像処理でカスが生じないようにする観点から、0.01～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましく、1～5質量%が特に好ましい。

[0142] ー有機溶剤ー

上記現像処理液は、有機溶剤を含有してもよい。

上記有機溶剤としては、現像処理液の安定性、及び、廃液処理の容易性の観点から、沸点が100℃～300℃の範囲である有機溶剤が好ましく挙げられる。

上記現像処理液は、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量は、2質量%以下であることが好ましい。

[0143] 沸点が100℃～300℃の範囲である有機溶剤としては、2-フェニルエタノール（沸点：219℃）、3-フェニル-1-プロパノール（沸点：238℃）、2-フェノキシエタノール（沸点：244～255℃）、ベンジルアルコール（沸点：205℃）、シクロヘキサノール（沸点：161℃）、モノエタノールアミン（沸点：170℃）、ジエタノールアミン（沸点：268℃）、シクロヘキサノン（沸点：155℃）、エチルラクテート（沸点：155℃）、プロピレングリコール（沸点：187℃）、エチレングリコール（沸点：198℃）、 γ -ブチロラクトン（沸点：205℃）、N-メチルピロリドン（沸点：202℃）、N-エチルピロリドン（沸点：218℃）、グリセリン（沸点：290℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：120℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：124℃）、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点：145℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162℃）、及び、グリセリン（沸点：299℃）が好ましく挙げられる。中でも、ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、及び、N-エチルピロリドンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤が好ましく、ベンジルアルコールが特に好ましい。

[0144] ー有機酸又はその塩ー

上記現像処理液は、pH調整剤を用いて、現像液のpHを調整してもよい。pH調整剤としては、クエン酸、りんご酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-t-ブチル

安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機カルボン酸又はそれらの金属塩、アンモニウム塩などを含有することが好ましい。中でも、クエン酸は緩衝剤としての機能があり、例えば、クエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウムとして添加される。

現像処理液中における有機酸及びその塩の含有量は、0.05～5質量%であることが好ましく、0.3～3質量%であることがより好ましい。

[0145] キレート剤

更に、現像処理液には二価金属に対するキレート剤を含有させてもよい。二価金属の例としては例えば、マグネシウム、及び、カルシウム等が挙げられる。そのようなキレート剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2,3,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1,2,2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。

このようなキレート剤の現像処理液中の含有量としては、現像処理液に使

用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、現像処理液中に 0.01～5 質量%であることが好ましく、0.01～0.5 質量%であることがより好ましい。

[0146] ー消泡剤ー

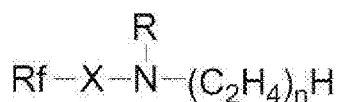
アニオン界面活性剤を現像処理液に含有させると、特に発泡しやすくなる懸念があるため、現像処理液には消泡剤を添加してもよい。消泡剤を添加する場合には、現像処理液に対して、0.00001 質量%以上添加することが好ましく、0.0001～0.5 質量%添加することがより好ましい。

現像処理液には、消泡剤として、フッ素系消泡剤、シリコーン系消泡剤、アセチレンアルコール系消泡剤、又は、アセチレングリコール系消泡剤を含有させてもよい。

[0147] フッ素系消泡剤としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

これらのうち、HLB (Hydrophile- Lipophile Balance、親水性親油性バランス) 値が 1～9 のフッ素系消泡剤が好ましく用いられ、HLB 値が 1～4 のフッ素系消泡剤が特に好ましく用いられる。上記のフッ素系消泡剤はそのまま、あるいは、水、その他の溶媒等と混合した乳濁液の形で現像液に添加される。

[0148] [化19]



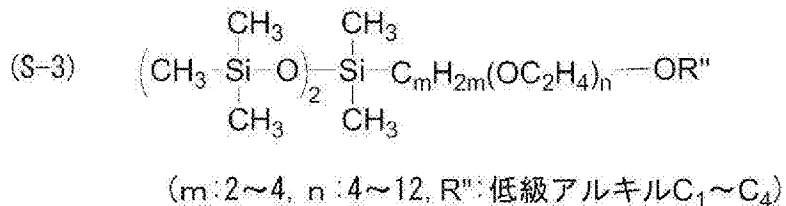
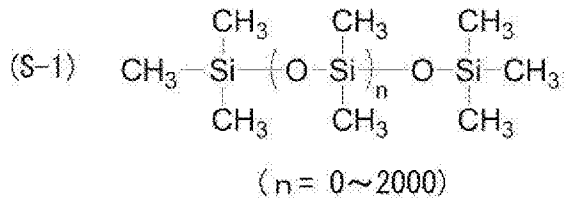
[0149] 上記式中、R は水素原子又はアルキル基を表し、R f はアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置き換えた、炭素原子数 5～10 のフルオロアルキル基を表し、X は CO 又は SO₂ を表し、n は 1～10 の整数を表す。

[0150] 本開示に用いられるシリコーン系消泡剤としては、ジアルキルポリジオキサン、好ましくは下記式 (S-1) で表されるジメチルポリジオキサンをそのまま、あるいは O/W 型乳濁液としたもの、下記式 (S-2) 又は式 (S-3) で表されるアルコキシポリ (エチレンオキシ) シロキサン、ジメチル

ポリジオキサンにカルボン酸基あるいはスルホン酸基を一部導入して変性したもの、あるいはこれらシリコン化合物を一般に知られるアニオン界面活性剤と共に水と混合して乳濁液としたもの等が挙げられる。

なお、 $C_1 \sim C_4$ は、炭素原子数1～4であることを表す。

[0151] [化20]

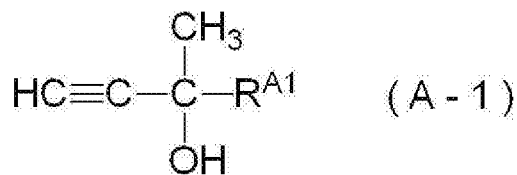


[0152] 消泡剤として使用しうるアセチレンアルコール系消泡剤におけるアセチレンアルコールとは、分子内にアセチレン結合（三重結合）を有する不飽和アルコールである。また、アセチレングリコール系消泡剤におけるアセチレングリコールとは、アルキンジオールとも呼ばれ、分子内にアセチレン結合（三重結合）を有する不飽和グリコールである。

より具体的には、以下の式（A-1）又は式（A-2）で表されるものが挙げられる。

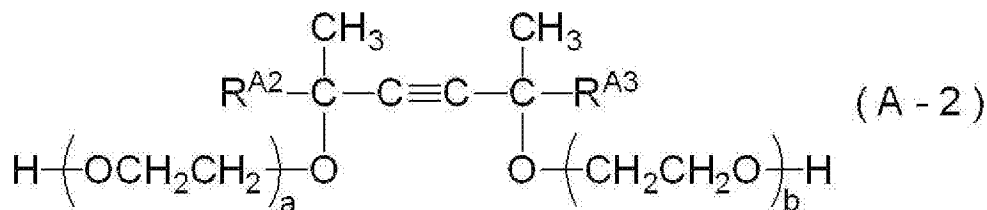
[0153]

[化21]



[0154] 式 (A-1) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ は炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。

[0155] [化22]



[0156] 式 (A-2) 中、 $\text{R}^{\text{A}2}$ 及び $\text{R}^{\text{A}3}$ はそれぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表し、 $a + b$ は 0 ～ 30 の数である。

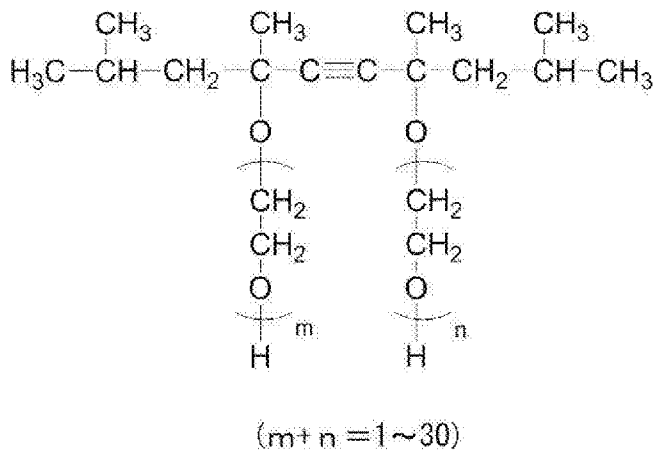
[0157] 式 (A-2) の $\text{R}^{\text{A}2}$ 及び $\text{R}^{\text{A}3}$ における炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、及び、イソペンチル基などが挙げられる。

[0158] アセチレンアルコール系消泡剤及びアセチレングリコール系消泡剤の更なる具体例として以下のものが挙げられる。

- (1) プロパルギルアルコール
- (2) プロパルギルカルビノール
- (3) 3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール
- (4) 3-メチル-1-ブチン-3-オール
- (5) 3-メチル-1-ペンチン-3-オール
- (6) 1, 4-ブチンジオール
- (7) 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール
- (8) 3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール
- (9) 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール
- (10) 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの

酸化エチレン付加物（下記構造）

[0159] [化23]



[0160] (11) 2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール

[0161] これらのアセチレンアルコール系消泡剤、アセチレングリコール系消泡剤は市場で入手することができ、市販品としては、例えば、Air Products and Chemicals Inc. 社製サーフィノールシリーズが知られている。市販品の具体例には、上記（3）としてサーフィノール61、上記（4）としてオルフィンB、上記（5）としてオルフィンP、上記（7）としてオルフィンY、上記（8）としてサーフィノール82、上記（9）としてサーフィノール104、オルフィンAK-02、上記（10）としてサーフィノール400シリーズ、上記（11）としてサーフィノールDF-110などが挙げられる。

[0162] -現像調整剤-

本開示に使用される現像処理液には、現像調整剤として有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類を加えてもよい。例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸一水素二ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、及び、クエン酸アンモニウムなどを単独又は2種以上を組み合わせ合わせて混合して用いてもよい。

中でも、炭酸水素ナトリウム、及び、リン酸一水素二ナトリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましく、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。また、その中でも、炭酸水素ナトリウムとリン酸一水素二ナトリウムとを含有する液がpHをより一定に制御できる観点からも特に好ましい。

現像調整剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

現像調整剤の含有量は、現像処理液の全質量に対し、0.001～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～2質量%が特に好ましい。

[0163] アルカリ剤

また、現像処理液にはアルカリ剤として、例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、及び、同リチウムなどの無機アルカリ剤、並びに、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、及び、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤を単独又は2種以上を組み合わせ混合して用いてもよい。

[0164] その他の成分

上記現像処理液には、上記の成分の他に、必要に応じて以下のような成分を併用することができる。例えば、キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、及び、防腐剤等が挙げられる。

また、現像処理液には、版面保護を目的とした水溶性高分子化合物などを含有する必要はなく、現像廃液濃縮工程の効率向上の観点からも、水溶性高

分子化合物を含有しないことが好ましい。

[0165] 本開示に使用される現像処理液のpHは、3～10.5であることが好ましく、8.1～10.5であることがより好ましく、8.1～10.0であることが特に好ましい。

[0166] また、導電率調整剤として、有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類を加え、導電率を調整することができる。

[0167] ー水ー

上記現像処理液は、水を含有する。

上述した各成分以外の現像処理液の残余の成分は、水であることが好ましい。

上記現像処理液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液（現像処理原液）としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

水の含有量は、特に制限はないが、現像処理液の全質量に対し、50～99.9質量%であることが好ましく、80～99.5質量%であることがより好ましく、90～99.0質量%であることが特に好ましい。

[0168] 上記の現像処理液は、露光された平版印刷版原版の現像処理液及び現像補充液として好適に用いることができ、自動処理機の現像浴に適用することが好ましい。

自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、現像補充液又は新鮮な現像処理液を用いて処理能力を回復させてもよい。

[0169] <露光工程>

本開示の平版印刷版の作製方法は、支持体上に、赤外線吸収染料A及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程（露光工程）を含む。

支持体及び平版印刷版原版については、上述した支持体及び平版印刷版原

版を好適に用いることができる。

上記露光工程において、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

上記露光工程における光源の波長は、750～1,400nmが好ましい。750～1,400nmの場合は、この領域に吸収を有する赤外線吸収染料Aを含有する平版印刷版原版が好適に用いられる。750～1,400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及び、フラットベッド方式等のいずれでもよい。

[0170] <現像工程>

本開示の平版印刷版の作製方法は、上記赤外線吸収染料Aとは異なる染料B、界面活性剤、及び、水を含有する現像処理液により、露光された上記平版印刷版原版を現像処理して平版印刷版を得る工程（現像工程）を含む。

現像工程は、擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像露光後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号公報、特開昭60-59351号公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像露光後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許第5148746号、同5568768号、英国特許第2297719号の各明細書に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

本開示に使用する回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、更には、平版印刷版原版の支持体の腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報、特開平3-100554号公報に記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え

込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン6、6、ナイロン6、10等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は20～400 μ m、毛の長さは5～30mmのものが好適に使用できる。

回転ブラシロールの外径は30～200mmが好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は0.1～5m/secが好ましい。回転ブラシロールは、複数本用いることが好ましい。

回転ブラシロールの回転方向は、平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感光層の除去が更に確実となる。更に、回転ブラシロールをブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

現像時における浸漬時間は、10秒～120秒が好ましく、15秒～60秒がより好ましく、20秒～40秒が特に好ましい。

また、現像時における上記現像処理液の液温は、15℃～35℃が好ましく、20℃～30℃がより好ましい。

[0171] 現像工程の後、連続的又は不連続的に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線、及び、これらの組み合わせ等によって行うことが好ましい。

また、本開示の平版印刷版の作製方法においては、上記現像工程の前後で、水洗工程やガム引き工程は含まないことが好ましい。

ここで言う水洗工程やガム引き工程とは、一般的な3浴現像システムにお

いて、現像工程の後に行われているものを指す。水洗工程としては、一般に現像除去成分の版面再付着に起因する印刷汚れを抑制するため、一般の水道水、井水、イオン交換水、蒸留水など如何なる水を使用することが公知であり、また、上記水洗工程に用いられる水は、常に新鮮水を使用するか、水洗工程で使用された水を、フィルターを通して循環させて再使用することも公知である。なお、3浴現像システムとは、現像工程、水洗工程、及びガム引き工程の3つの処理工程を順次行う方法であり、各処理工程が例えば各タンク（浴槽）中の液体処理液により行われる、すなわち少なくとも3種の処理浴槽を有する3浴の処理工程を含む現像システムをいう。

本開示の平版印刷版の作製方法は、上記現像工程における現像処理を上記現像処理液のみで行うことが好ましい。

また、上記現像工程は、露光された上記平版印刷版原版に上記現像処理液を1回以上接触させ現像処理を行い平版印刷版を得る工程であることが好ましく、露光された上記平版印刷版原版の露光された面を少なくとも上記現像処理液に1又は2回浸漬させて現像処理を行い平版印刷版を得る工程であることがより好ましい。

[0172] <その他の製版プロセス>

その他、本開示の平版印刷版の作製方法における平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、又は、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度及び耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱又は全面露光を行うことも有効である。現像前の加熱は、150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記範囲であると、非画像部のかぶりを抑制することができる。現像後の加熱処理には非常に強い条件を利用する。好ましくは200℃～500℃の範囲である。上記範囲であると、加熱による版の強化作用が十分得られ、また、支持体の劣化や画像部の熱分解といった問題が生じることを防ぐことができ

る。

実施例

[0173] 以下、実施例により本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明の実施形態はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

[0174] （実施例 1 ～ 22、及び、比較例 1 ～ 4）

〔1〕平版印刷版原版（1）の作製

（1）支持体の作製

厚み 0.3 mm のアルミニウム板（材質 J I S A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10 質量％アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 50℃ で 30 秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0.3 mm の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 25 μ m のパミスー水懸濁液（比重 1.1 g/cm³）とを用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45℃ の 25 質量％水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に 60℃ で 20 質量％硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。このときの砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m²であった。

[0175] 次に、60 Hz 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 1 質量％水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量％含む。）、液温 50℃ であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の 5％を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 175 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0176] 続いて、塩酸 0.5 質量％水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量％含む。）、液温 50℃ の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50 C

／ dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）を電解液として電流密度15A／ dm^2 で2.5g／ m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体（1）を作製した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体（1）に2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体（2）を得た。Siの付着量は10mg／ m^2 であった。この基板の中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μm の針を用いて測定したところ、0.51 μm であった。

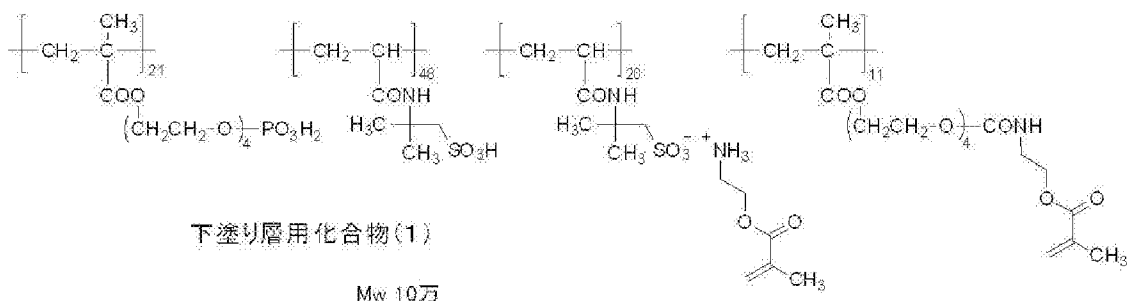
[0177] （2）下塗り層の形成

次に、上記支持体（2）上に、下記下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が20mg／ m^2 になるよう塗布して、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

[0178] ＜下塗り層塗布液（1）＞

- ・下記構造の下塗り層用化合物（1）：0.18部
- ・メタノール：55.24部
- ・水：6.15部

[0179] [化24]



[0180] （3）画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（C）をバー塗布した後、100℃60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g／ m^2 の画像記録層を形成した。

[0181] 画像記録層塗布液（C）は、下記感光液（1）及びマイクロゲル液（1）を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

[0182] <感光液（1）>

- ・バインダーポリマー（1）〔下記構造〕：0.240部
- ・バインダーポリマー（2）〔下記構造〕：0.120部
- ・赤外線吸収染料（1）〔下記構造〕：0.030部
- ・ラジカル発生剤（1）〔下記構造〕：0.162部
- ・重合性化合物（トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、NKエステルA-9300、新中村化学工業（株）製）：0.192部
- ・低分子親水性化合物（トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート）：0.062部
- ・低分子親水性化合物（1）〔下記構造〕：0.050部
- ・感脂化剤（ホスホニウム化合物（1）〔下記構造〕）：0.055部
- ・感脂化剤（ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩）：0.018部
- ・感脂化剤（アンモニウム基含有ポリマー〔下記構造〕、還元比粘度44 cSt/g/ml）：0.035部
- ・フッ素系界面活性剤（1）〔下記構造〕：0.008部
- ・2-ブタノン：1.091部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609部

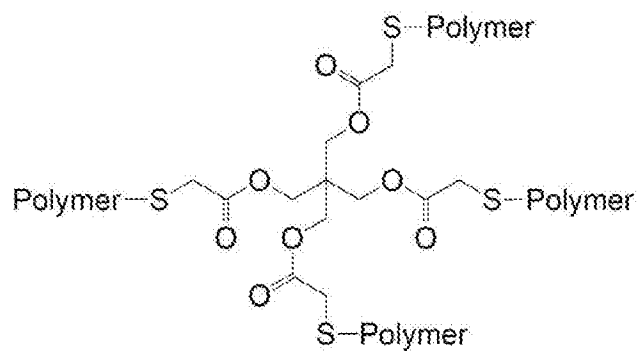
[0183] <マイクロゲル液（1）>

- ・マイクロゲル（1）：2.640部
- ・蒸留水：2.425部

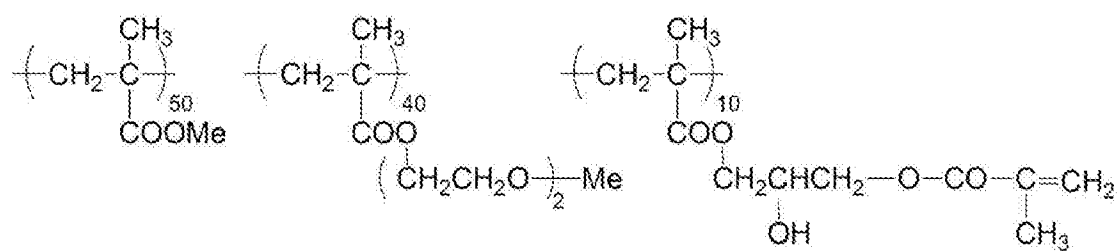
[0184] 上記の、バインダーポリマー（1）、赤外線吸収染料（1）、ラジカル発生剤（1）、ホスホニウム化合物（1）、低分子親水性化合物（1）、アンモニウム基含有ポリマー、及び、フッ素系界面活性剤（1）の構造は、以下に示す通りである。なお、Meはメチル基を表す。

[0185]

[化25]

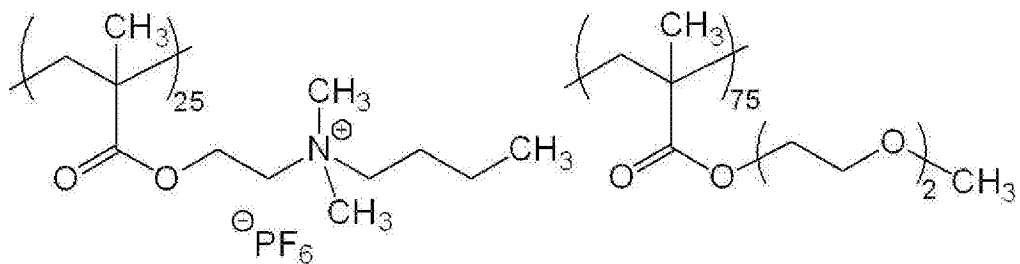


上記のPolymer 部位



バインダーポリマー (I)

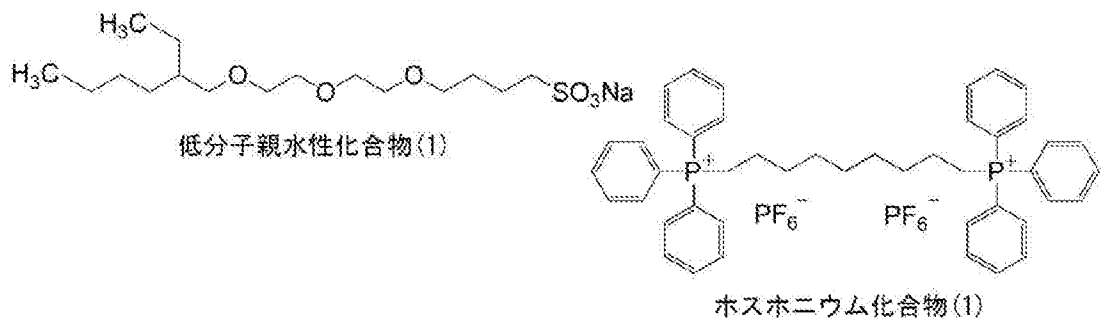
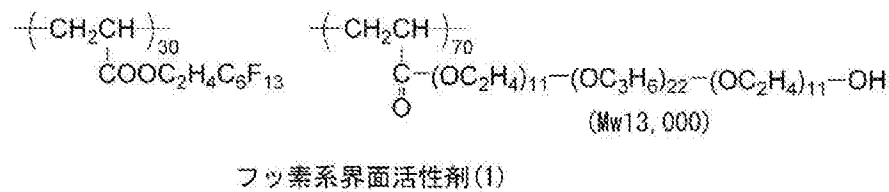
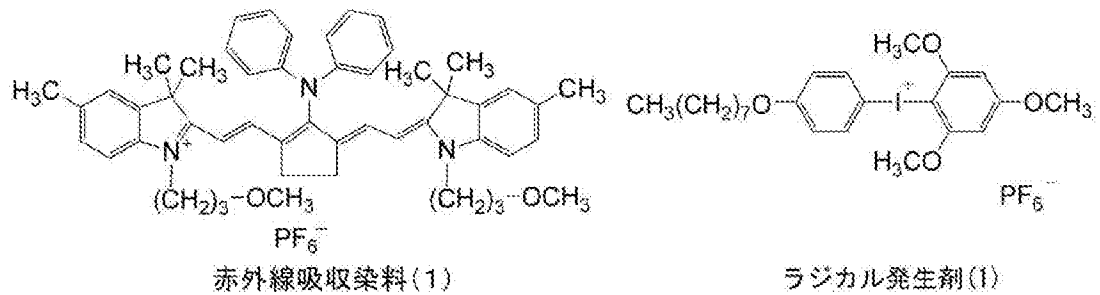
[0186] [化26]



アンモニウム基含有ポリマー

[0187]

[化27]



[0188] ミクロゲル(1)の合成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナートとの付加体（三井武田ケミカル（株）製、タケネートD-110N、75質量%酢酸エチル溶液）10部、アロニックスSR-399（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、東亜合成（株）製）6.00部、パイオニンA-41C（アルキルベンゼンスルホン酸塩、竹本油脂（株）製）0.12部を酢酸エチル16.67部に溶解した。水相成分としてPVA-205（ポリビニルアルコール、（株）クラレ製）の4質量%水溶液37.5部を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25部に添加し、室温（25℃、以下同様）で30分攪拌後、40℃で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15質量%になる

ように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ であった。

[0189] (4) 保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、 120°C 、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $0.15\ \text{g}/\text{m}^2$ の保護層を形成して平版印刷版原版(1)を得た。

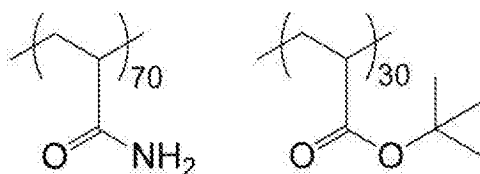
[0190] <無機質層状化合物分散液(1)の調製>

イオン交換水193.6部に合成雲母ソマシフME-100(コープケミカル(株)製)6.4部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が $3\ \mu\text{m}$ になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

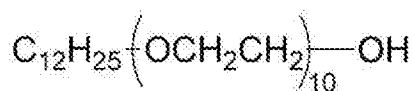
[0191] <保護層用塗布液(1)>

- ・無機質層状化合物分散液(1)(上記で得たもの): 1.5部
- ・親水性ポリマー(1)(固形分)[下記構造]: 0.55部
- ・ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300)6質量%水溶液: 0.10部
- ・ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500)6質量%水溶液: 0.03部
- ・界面活性剤(エマレックス710、商品名:日本エマルジョン(株)製)1質量%水溶液: 0.86部
- ・イオン交換水: 6.0部

[0192] [化28]



親水性ポリマー(1)



エマレックス710

[0193] [11] 平版印刷版原版(2)～(6)の作製

平版印刷版原版(2)、(3)及び(6)は、上記感光液(1)を下記感光液(2)、(3)又は(6)に変更した以外は、平版印刷版原版(1)の作製と同様にしてそれぞれ作製した。

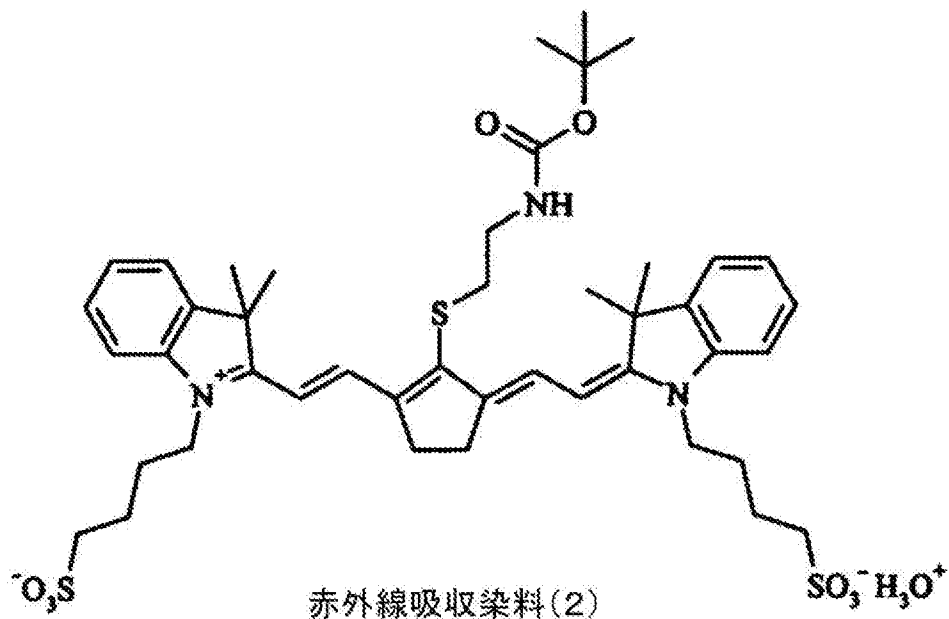
平版印刷版原版(4)及び(5)は、上記画像記録層塗布液(C)を下記感光液(4)又は(5)に変更し、更に保護層を形成しなかった以外は、平版印刷版原版(1)の作製と同様にして作製した。

[0194] <感光液(2)>

- ・バインダーポリマー(1)〔上記構造〕：0.240部
- ・バインダーポリマー(2)〔上記構造〕：0.120部
- ・赤外線吸収染料(2)〔下記構造〕：0.030部
- ・ラジカル発生剤(1)〔上記構造〕：0.162部
- ・重合性化合物(トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)
：0.192部
- ・低分子親水性化合物(トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート)
：0.062部
- ・低分子親水性化合物(1)〔上記構造〕：0.050部
- ・感脂化剤(ホスホニウム化合物(1)〔上記構造〕)：0.055部
- ・感脂化剤(ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩)：0.018部
- ・感脂化剤(アンモニウム基含有ポリマー〔上記構造〕)：0.035部
- ・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕：0.008部
- ・2-ブタノン：1.091部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609部

[0195]

[化29]

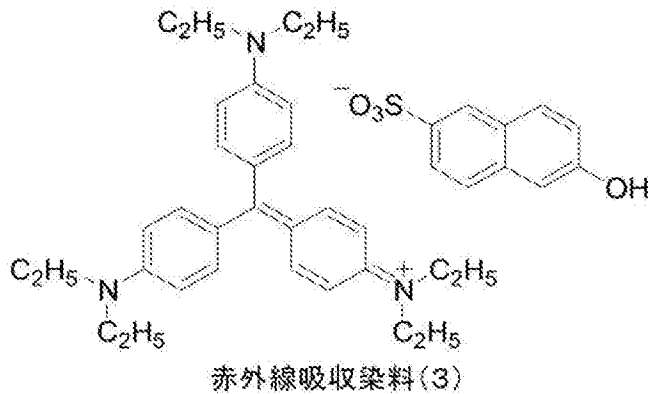


[0196] <感光液(3)>

- ・ バインダーポリマー(1)〔上記構造〕：0.240部
- ・ バインダーポリマー(2)〔上記構造〕：0.120部
- ・ 赤外線吸収染料(1)〔上記構造〕：0.030部
- ・ 赤外線吸収染料(3)〔下記構造〕：0.030部
- ・ ラジカル発生剤(1)〔上記構造〕：0.162部
- ・ 重合性化合物(トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)
：0.192部
- ・ 低分子親水性化合物(トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート)
)：0.062部
- ・ 低分子親水性化合物(1)〔上記構造〕：0.050部
- ・ 感脂化剤(ホスホニウム化合物(1)〔上記構造〕)：0.055部
- ・ 感脂化剤(ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩)：0.
018部
- ・ 感脂化剤(アンモニウム基含有ポリマー〔上記構造〕)：0.035部
- ・ フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕：0.008部
- ・ 2-ブタノン：1.091部

・ 1-メトキシ-2-プロパノール : 8.609部

[0197] [化30]



[0198] <感光液(4)>

・ スチレン-ブタジエンラテックス (日本ゼオン (株) 製 Nipol LX 110、Tg : -47℃、平均粒径 80 μm、固形分 40.5%) : 1.00部

・ ポリアクリル酸水溶液 (Allied Colloids Ltd., UK社製、Glascol E15、固形分 15%) : 0.50部

・ 赤外線吸収染料(2) [上記構造] : 0.030部

・ フッ素系界面活性剤(1) [上記構造] : 0.008部

・ 1-メトキシ-2-プロパノール : 3.50部

・ 純水 : 5.00部

[0199] <感光液(5)>

・ スチレン-アクリロニトリル共重合バインダー (スチレン/アクリロニトリル重量比が 66.3/33.7 ; 平均粒径 60 nm の 20 重量% 分散液) : 2.00部

・ ポリアクリル酸水溶液 (Allied Colloids Ltd., UK社製、Glascol E15、固形分 15%) : 0.50部

・ 赤外線吸収染料(2) [上記構造] : 0.030部

・ フッ素系界面活性剤(1) [上記構造] : 0.008部

・ 1-メトキシ-2-プロパノール : 3.50部

・純水：5.00部

[0200] <感光液(6)>

・バインダーポリマー(1)〔上記構造〕：0.240部

・バインダーポリマー(2)〔上記構造〕：0.120部

・赤外線吸収染料(1)〔上記構造〕：0.030部

・赤外線吸収染料(4)〔下記構造〕：0.030部

・ラジカル発生剤(1)〔上記構造〕：0.162部

・重合性化合物(トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)
：0.192部

・低分子親水性化合物(トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート)
：0.062部

・低分子親水性化合物(1)〔上記構造〕：0.050部

・感脂化剤(ホスホニウム化合物(1)〔上記構造〕)：0.055部

・感脂化剤(ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩)：0.
018部

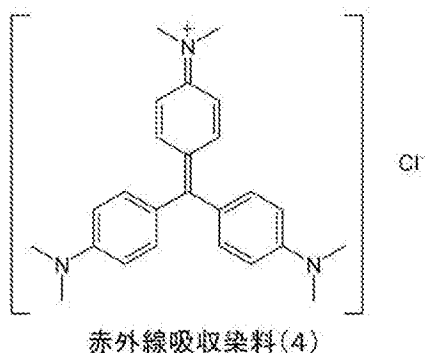
・感脂化剤(アンモニウム基含有ポリマー〔上記構造〕)：0.035部

・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕：0.008部

・2-ブタノン：1.091部

・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609部

[0201] [化31]



[0202] [111] 現像処理液の調製

下記組成の現像処理液(A)～現像処理液(N)を作製した。

[0203] <現像処理液 (A)>

- ・ノニオン界面活性剤 (日本乳化剤 (株) 製ニューコール B 1 3、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分 1 0 0 %) : 2. 0 質量%
- ・アニオン界面活性剤 (花王 (株) 製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 3 5 % 水溶液) : 7. 0 質量%
- ・キレート剤 (キレスト (株) 製キレスト EDD S - 3 5、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩) : 0. 5 質量%
- ・シリコーン系消泡剤 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 T S A 7 3 9) : 0. 1 質量%
- ・ベンジルアルコール : 0. 9 質量%
- ・赤外線吸収染料 (2) : 0. 1 質量%
- ・炭酸水素ナトリウム : 0. 5 質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム : 0. 5 質量%
- ・水 : 残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9. 5 に調整し、現像処理液 (A) を得た。

なお、添加した水酸化ナトリウムは少量であり、現像処理液 (A) の各成分量には有効数字を超える影響はなく、pH 9. 5 に調製された現像処理液 (A) の各成分量は、上記と同じ値であった。

また、現像処理液 (B) ~ (L) においても同様であった。

[0204] <現像処理液 (B)>

- ・ノニオン界面活性剤 (日本乳化剤 (株) 製ニューコール B 1 3、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分 1 0 0 %) : 5. 0 質量%
- ・キレート剤 (キレスト (株) 製キレスト EDD S - 3 5、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩) : 0. 5 質量%
- ・シリコーン系消泡剤 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 T S A 7 3 9) : 0. 1 質量%
- ・ベンジルアルコール : 0. 9 質量%

- ・赤外線吸収染料（２）：０．１質量％
- ・炭酸水素ナトリウム：０．５質量％
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（Ｂ）を得た。

[0205] <現像処理液（Ｃ）>

- ・ベタイン性界面活性剤（川研ファインケミカル（株）製ソフダゾリンLPB-R、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、固形分35%）：2.0質量％
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量％
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量％
- ・ベンジルアルコール：0.9質量％
- ・赤外線吸収染料（２）：０．１質量％
- ・炭酸水素ナトリウム：０．５質量％
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（Ｃ）を得た。

[0206] <現像処理液（Ｄ）>

- ・ベタイン性界面活性剤（川研ファインケミカル（株）製ソフダゾリンLPB-R、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、固形分35%）：2.0質量％
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量％
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量％
- ・ベンジルアルコール：0.9質量％

- ・赤外線吸収染料（３）：０．０５、０．１、０．４又は０．６質量％（表２に記載の量）

- ・炭酸水素ナトリウム：０．５質量％

- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（D）を得た。

[0207] <現像処理液（E）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100％）：2.0質量％

- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35％水溶液）：7.0質量％

- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量％

- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量％

- ・ベンジルアルコール：0.9質量％

- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量％

- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量％

- ・平版印刷版原版（１）の作製に用いた画像記録層塗布液（C）を乾燥させたもの：5質量％

- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（E）を得た。

[0208] <現像処理液（F）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100％）：2.0質量％

- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35％水溶液）：7.0質量％

- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・平版印刷版原版（2）の作製に用いた画像記録層塗布液（C）を乾燥させたもの：5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH9.5に調整し、現像処理液（F）を得た。

[0209] <現像処理液（G）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100%）：2.0質量%
- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35%水溶液）：7.0質量%
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・平版印刷版原版（3）の作製に用いた画像記録層塗布液（C）を乾燥させたもの：5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH9.5に調整し、現

像処理液（G）を得た。

[0210] <現像処理液（H）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100%）：2.0質量%
- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35%水溶液）：7.0質量%
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・平版印刷版原版（4）の作製に用いた画像記録層塗布液（C）を乾燥させたもの：5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH9.5に調整し、現像処理液（H）を得た。

[0211] <現像処理液（I）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100%）：2.0質量%
- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35%水溶液）：7.0質量%
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%

- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・平版印刷版原版（5）の作製に用いた画像記録層塗布液（C）を乾燥させたもの：5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（I）を得た。

[0212] <現像処理液（J）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100%）：2.0質量%
- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35%水溶液）：7.0質量%
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・赤外線吸収染料（1）：0.1質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH 9.5に調整し、現像処理液（J）を得た。

[0213] <現像処理液（K）>

- ・ノニオン界面活性剤（日本乳化剤（株）製ニューコール B13、ポリオキシエチレンナフタレンエーテル、固形分100%）：2.0質量%
- ・アニオン界面活性剤（花王（株）製ペレックス NBL、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム35%水溶液）：7.0質量%

- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH9.5に調整し、現像処理液（K）を得た。

[0214] <現像処理液（L）>

- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA739）：0.1質量%
- ・ベンジルアルコール：0.9質量%
- ・炭酸水素ナトリウム：0.5質量%
- ・リン酸一水素二ナトリウム：0.5質量%
- ・水：残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、pH9.5に調整し、現像処理液（L）を得た。

[0215] <現像処理液（M）>

- ・ベタイン性界面活性剤（川研ファインケミカル（株）製ソフダゾリンLPB-R、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、固形分35%）：2.0質量%
- ・キレート剤（キレスト（株）製キレストEDDS-35、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩）：0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジ

ジャパン合同会社製 T S A 7 3 9) : 0. 1 質量%

- ・ベンジルアルコール : 0. 9 質量%
- ・赤外線吸収染料 (3) : 0. 1 質量%
- ・炭酸水素ナトリウム : 0. 5 質量%
- ・水 : 残余

上記を混合した後、水酸化ナトリウムを添加し、p H 1 0. 8 に調整し、現像処理液 (M) を得た。

なお、添加した水酸化ナトリウムは少量であり、現像処理液 (M) の各成分量には有効数字を超える影響はなく、p H 1 0. 8 に調製された現像処理液 (M) の各成分量は、上記と同じ値であった。

[0216] <現像処理液 (N) >

- ・ベタイン性界面活性剤 (川研ファインケミカル (株) 製ソフダゾリン L P B - R、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、固形分 3 5 %) : 2. 0 質量%
- ・キレート剤 (キレスト (株) 製キレスト E D D S - 3 5、エチレンジアミンジコハク酸三ナトリウム塩) : 0. 5 質量%
- ・シリコーン系消泡剤 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 T S A 7 3 9) : 0. 1 質量%
- ・ベンジルアルコール : 0. 9 質量%
- ・赤外線吸収染料 (3) : 0. 1 質量%
- ・炭酸水素ナトリウム : 0. 5 質量%
- ・水 : 残余

上記を混合した後、1 N 塩化水素水溶液を添加し、p H 8. 0 に調整し、現像処理液 (N) を得た。

なお、添加した 1 N 塩化水素水溶液は少量であり、現像処理液 (N) の各成分量には有効数字を超える影響はなく、p H 8. 0 に調製された現像処理液 (N) の各成分量は、上記と同じ値であった。

[0217] [I V] 平版印刷版原版の製版

表2に記載の平版印刷版原版及び、表2に記載の現像処理液をそれぞれ用いて、以下の工程を行って製版し、平版印刷版を得た。

[0218] ー露光工程ー

得られた平版印刷版原版の露光は、下記露光条件により行った。

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載のC r e o社製T r e n d s e t t e R 3 2 4 4 V Xにて、出力6.4Wで外面ドラム回転数150rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

[0219] ー現像処理工程ー

得られた露光済み平版印刷版原版を、自動現像装置G J社製C 8 5処理機を用いて1浴で現像し、水洗、及び、ガム引き工程を行わず、乾燥させて製版させた。

現像処理工程における各種条件を以下に示す。

現像液温度：全て25℃

搬送速度：60cm/min.

現像部のブラシ回転速度：60rpm

[0220] 〔V〕評価

＜色調変化性評価（画像部現像前後の反射吸光度の差）＞

現像処理前後の画像部の反射スペクトルを下記方法にて測定し、600nm及び700nm域の吸光度の差分を評価した。

装置：U-3900H形分光硬度計

ー反射測定条件ー

スキャンスピード：300nm/min

サンプリング間隔0.50nm

スリット：2nm

リファレンス：酸化アルミニウム副白板（酸化アルミニウム製の標準白板）

現像処理前の版、現像処理後の版を上記条件にて測定し、600nm、7

00nmでの吸光度の差分をそれぞれ求めた。

[0221] <視認性評価>

現像処理前後の版を並べ、画像部の色調に差があるかを目視で検査した。
このとき、目視検査するときの位置と検査する印刷版との距離を変えて、以下の基準で評価を行った。

- 5 : 2 mはなれた位置からでも差が判る
- 4 : 1 mはなれた位置からなら差が判る
- 3 : 0.5 mはなれた位置からなら差が判る
- 2 : 0.1 mはなれた位置から差が判る
- 1 : 差が判らない

[0222] <非画像部の残色評価>

現像処理後の非画像部の濃度を測定した。

上記搬送速度にて現像を行い、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計（Gretag Macbeth社製）により測定した。本実施例においてはシアン濃度が0.67であると問題なく、0.80まで許容でき、0.80を超えると残色が強く許容できないと評価した。

[0223]

[表2]

	平版 印刷版 原版	現像 処理液	染料B の濃度 (質量%)	画像部現 像前後の 反射吸光 度の差 (600nm)	画像部現 像前後の 反射吸光 度の差 (700nm)	視認性 評価	非画像部 の 残色濃度
実施例1	(1)	A	0.1	0.1	0.1	2	0.67
実施例2	(2)	D	0.1	0.3	0.1	4	0.67
実施例3	(3)	A	0.1	0	0.2	2	0.67
実施例4	(1)	B	0.1	0.1	0.1	3	0.67
実施例5	(1)	C	0.1	0.1	0.2	3	0.67
実施例6	(1)	D	0.1	0.3	0.1	4	0.67
実施例7	(1)	F	0.1	0	0.3	3	0.67
実施例8	(1)	G	0.1	0.3	0.1	4	0.67
実施例9	(1)	H	0.1	0.1	0.1	3	0.67
実施例10	(1)	I	0.1	0.1	0.1	2	0.67
実施例11	(2)	J	0.1	0.1	0.1	2	0.67
実施例12	(4)	D	0.1	0.3	0.2	5	0.67
実施例13	(4)	E	0.1	0.1	0.3	3	0.67
実施例14	(4)	G	0.1	0.3	0.2	5	0.67
実施例15	(4)	J	0.1	0.1	0.3	3	0.67
実施例16	(2)	D	0.05	0.1	0.1	2	0.66
実施例17	(2)	D	0.4	0.5	0.3	5	0.70
実施例18	(2)	D	0.6	0.5	0.3	5	0.76
実施例19	(5)	D	0.1	0.3	0.2	5	0.67
実施例20	(6)	A	0.1	0	0.2	2	0.67
実施例21	(1)	M	0.1	0.2	0.1	3	0.67
実施例22	(1)	N	0.1	0.2	0.1	3	0.67
比較例1	(1)	K	0.1	0	0	1	0.67
比較例2	(2)	A	0.1	0	0	1	0.67
比較例3	(2)	L	0.1	0	0	1	0.67
比較例4	(3)	D	0.1	0	0	1	0.67

[0224] 2016年2月26日に出願された日本国特許出願第2016-036165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、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、赤外線吸収染料 A 及びポリマー粒子を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、並びに、
- 前記赤外線吸収染料 A とは異なる染料 B、界面活性剤、及び、水を含有する現像処理液により、露光された前記平版印刷版原版を現像処理して平版印刷版を得る工程をこの順に含み、
- 前記染料 B は、前記平版印刷版原版に含有されていない化合物である
- 平版印刷版の作製方法。
- [請求項2] 前記染料 B が、赤外線吸収染料である、請求項 1 に記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項3] 前記染料 B の含有量が、前記現像処理液の全質量に対し、0.01～0.40 質量%である、請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項4] 前記赤外線吸収染料 A が、シアニン染料である、請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項5] 前記染料 B が、トリフェニルメタン染料である、請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項6] 前記赤外線吸収染料 A が、トリフェニルメタン染料である、請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項7] 前記染料 B が、シアニン染料である、請求項 1～4 及び 6 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項8] 前記現像処理液の pH が、3～10.5 の範囲である、請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項9] 前記現像処理液の pH が、8.1～10.5 の範囲である、請求項 1～8 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項10] 前記界面活性剤が、アニオン界面活性剤を含む、請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

- [請求項11] 前記界面活性剤が、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤を含む、請求項1～10のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項12] 前記現像処理液が、炭酸水素塩を更に含有する、請求項1～11のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項13] 前記現像処理液が、有機溶剤を更に含有する、請求項1～12のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項14] 前記有機溶剤が、ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、及び、N-エチルピロリドンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤である、請求項13に記載の平版印刷版の作製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/32(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/039(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)

G03F7/32, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/039

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-26006 A (Fujifilm Corp.), 04 February 2010 (04.02.2010),	1-5, 8, 10, 13-14
Y	claims 1, 4; paragraphs [0018], [0235] to	6, 9, 11-12
A	[0237], [0260] to [0285]; particularly, example 3 (Family: none)	7
Y	JP 2002-156751 A (Mitsubishi Chemical Corp.),	6
A	31 May 2002 (31.05.2002), claims 1, 4 (Family: none)	7

☒ 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
04 January 2017 (04.01.17)

Date of mailing of the international search report
17 January 2017 (17.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-197303 A (Fujifilm Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1, 3 & US 2011/0226145 A1 claims 1, 6 & EP 2366546 A2 & CN 102193309 A	9, 12 7
Y A	JP 2011-18033 A (Fujifilm Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), claim 5 & EP 2261033 A1 claim 5	11 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/039(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. G03F7/32, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/039

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-26006 A（富士フイルム株式会社）2010.02.04, [請求項1] [請求項4] [0018] [0235]～[0237] [0260]～[0285]、特に実施例3	1-5, 8, 10, 13-14
Y	（ファミリーなし）	6, 9, 11-12
A		7
Y	JP 2002-156751 A（三菱化学株式会社）2002.05.31, [請求項1] [請求項4]（ファミリーなし）	6
A		7

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

0 4 . 0 1 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 7

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）

川口 真隆

2 H

3 8 0 9

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

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 A	JP 2011-197303 A (富士フイルム株式会社) 2011. 10. 06, [請求項 1] [請求項 3] & US 2011/0226145 A1 [claim1][claim6] & EP 2366546 A2 & CN 102193309 A	9, 12 7
Y A	JP 2011-18033 A (富士フイルム株式会社) 2011. 01. 27, [請求項 5] & EP 2261033 A1[claim5]	11 7