

(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  
2020年1月30日(30.01.2020)



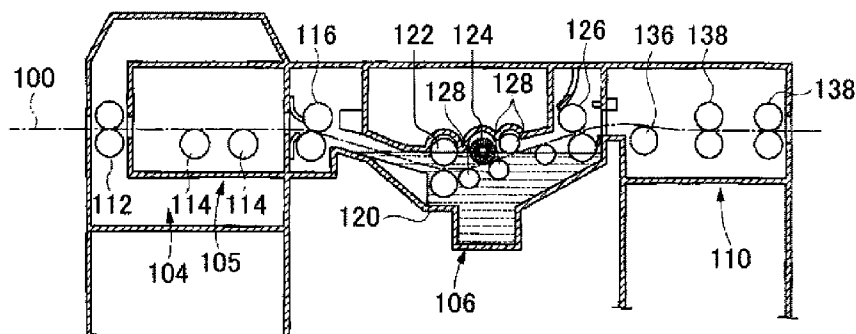
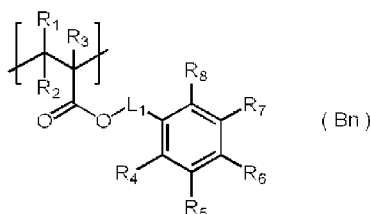
(10) 国際公開番号

WO 2020/022071 A1

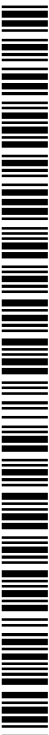
- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/32* (2006.01)      *G03F 7/038* (2006.01)  
*B41C 1/10* (2006.01)      *G03F 7/20* (2006.01)  
*G03F 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/027419
- (22) 国際出願日: 2019年7月10日(10.07.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2018-140598 2018年7月26日(26.07.2018) 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番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 會津 康平(AIZU, Kohei); 〒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). 宮川 侑也 (MIYAGAWA, Yuya); 〒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). 因埜 紀文(INNO, Toshifumi); 〒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,

(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: A method for producing a lithographic printing plate comprises a step of exposing a lithographic printing original plate that includes an image-recording layer on a support, and a step of carrying out a development process using a developing solution having a pH of at least 10 but less than 12. The image-recording layer contains a binder having a constituent unit represented by formula (Bn), a photopolymerization initiator, and a polymerizable compound. The developing solution contains an amphoteric surfactant and a non-amphoteric surfactant.



WO 2020/022071 A1

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, JO, JP, KE, KG, KH,  
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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

In formula (Bn), R<sub>1</sub> to R<sub>3</sub> each independently represent a hydrogen atom or an alkyl group; R<sub>4</sub> to R<sub>8</sub> each independently represent a hydrogen atom or a monovalent substituent; and L<sub>1</sub> represents a divalent linking group.

(57) 要約 : 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、及び、pHが10以上12未満の現像液により現像処理を行う工程を含み、上記画像記録層は、下記式(Bn)で表される構成単位に有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む平版印刷版の作製方法。式(Bn)中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表し、L<sub>1</sub>は二価の連結基を表す。

## 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（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像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pH12以上の強アルカリ性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] 一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の放射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

上述したCTP技術に用いられるレーザー光源として、波長760nm～

1, 200 nmの赤外線を放射する半導体レーザー及びYAGレーザー等の固体レーザーは、高出力かつ小型のものを安価に入手できるようになったことから、極めて有用である。また、UVレーザーも用いることができる。

[0004] また、従来の平版印刷版の作製方法としては、特許文献1～3に記載された方法が知られている。

特許文献1には、画像形成済平版印刷版を製造する方法であって、(a) (i) 親水性表面を有する基材と、(ii) ラジカル重合性コーティングと、(iii) 酸素不透過性の水溶性又は水分散性オーバーコートと、含むネガ型平版印刷版前駆体を、上記ラジカル重合性コーティングが感受性である放射線に像様露光し、(b) (i) 水と、(ii) 少なくとも1種の界面活性剤と、(iii) 少なくとも1種の水溶性で皮膜形成性の親水性ポリマーと、(iv) pH 9.5～14を得るのに十分な量の少なくとも1種のアルカリ性試薬と、(v) 任意選択的に、有機溶剤、殺生物剤、錯化剤、緩衝剤物質、フィルタ染料、消泡剤、防食剤及びラジカル阻害剤から選択された1種又は2種以上の添加剤と、を含む水性アルカリ性処理液で、像様露光済前駆体を処理し、(c) 工程(b)で得られた処理済前駆体から過剰の処理液を除去し、(d) 任意選択的に、乾燥させ、(e) 任意選択的に、ベーキングし、(f) 工程(c)、(d)又は(e)で得られた前駆体を印刷機上に載置し、次いで、これを湿し水及び印刷インクに同時又は順次に接触させることを含み、但し、工程(a)～(f)のうちのいずれかの工程間にも洗浄工程がないことを条件とし、さらに、工程(c)が洗浄工程ではないことを条件とし、そしてさらに、工程(b)の後にガム引き工程がないことを条件とする、画像形成済平版印刷版を製造する方法が記載されている。

特許文献2には、親水性支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、(C) 増感色素及び(D) バインダーポリマーを含有する感光層と保護層とをこの順に有する平版印刷版原版を、レーザー露光した後、現像液の存在下に保護層及び非露光部の感光層を除去する平版印刷版の作製方法であって、上記現像液が、両性イオン系界面活性剤及びアルキレンオキサイド鎖

を有するノニオン系界面活性剤を含有するpHが2以上10未満の現像液であることを特徴とする平版印刷版の作製方法が記載されている。

特許文献3には、表面に親水化処理が施された及び／又は下塗り層を有する支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版を、画像様露光により露光部の画像記録層を硬化させた後、pH2～10の水溶液にて現像処理を行う平版印刷版原版の処理方法において、上記現像処理に用いる水溶液が、両性界面活性剤並びに脂肪鎖を有し、脂肪鎖の総炭素数が6以上であるアニオン性界面活性剤及び芳香環を有し、総炭素数が12以上であるアニオン性界面活性剤から選択されるアニオン性界面活性剤を含有し、且つ上記アニオン性界面活性剤の含有量が、上記水溶液全体に対して0.1～3.3質量%である事を特徴とする平版印刷版原版の処理方法が記載されている。

- [0005] 特許文献1：特表2009-540377号公報  
特許文献2：特開2011-180291号公報  
特許文献3：特開2009-86344号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の実施形態が解決しようとする課題は、現像スラッジ抑制性に優れた平版印刷版の作製方法を提供することである。

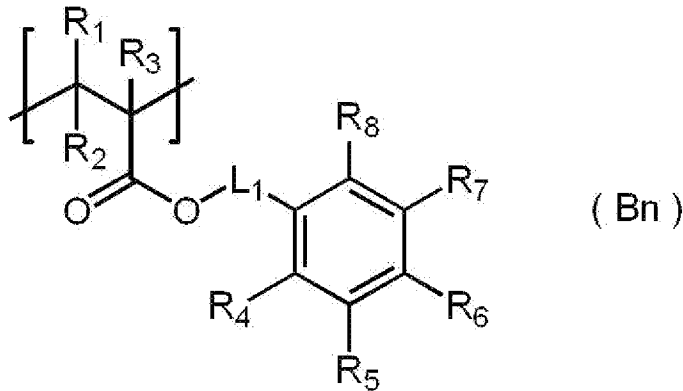
### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、及び、pHが10以上12未満の現像液により現像処理を行う工程を含み、上記画像記録層は、下記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む平版印刷版の作製方法。

- [0008]

[化1]



[0009] 式 ( B n ) 中、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R_4 \sim R_8$  はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表し、 $L_1$  は二価の連結基を表す。

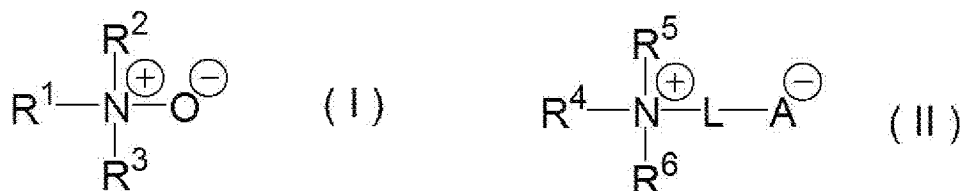
[0010] < 2 > 上記露光する工程における上記露光を、波長  $760 \text{ nm} \sim 1,200 \text{ nm}$  のレーザー光により行う < 1 > に記載の平版印刷版の作製方法。

< 3 > 上記露光する工程における上記露光を、波長  $250 \text{ nm} \sim 420 \text{ nm}$  のレーザー光により行う < 1 > に記載の平版印刷版の作製方法。

< 4 > 上記現像処理を行う工程後に、現像処理して得られた平版印刷版を水洗する工程を含まない < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

< 5 > 上記両性界面活性剤が、下記式 ( I ) 又は式 ( II ) で表される化合物を含む < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

[0011] [化2]



[0012] 式 ( I ) 及び式 ( II ) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、上記  $R^1 \sim R^3$  における上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( - ( C = O ) O - ) 、エーテル結合 ( - O - ) 、及び、アミド結合 ( - NH - ( C = O ) - ) よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、 $R^4 \sim R$

<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、上記R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>における上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合（-（C=O）O-）、エーテル結合（-O-）、及び、アミド結合（-NH-（C=O）-）よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、Lはアルキレン基を表し、Aはカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

[0013] <6> 上記両性界面活性剤が、上記式（II）で表される化合物を含む<5>に記載の平版印刷版の作製方法。

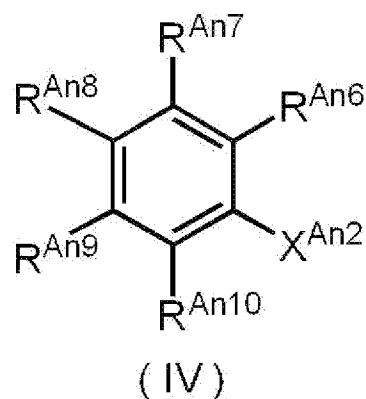
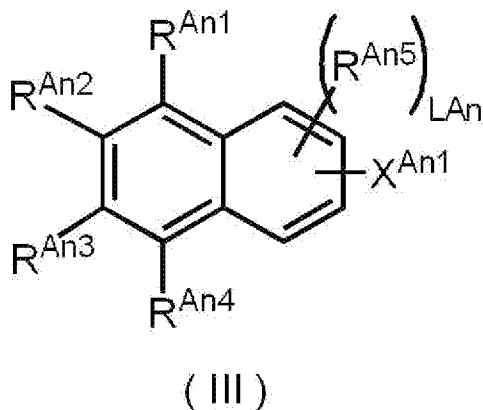
<7> 上記R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つが、上記アルキル基のアルキル鎖中に、エステル結合、アミド結合、及び、エーテル結合よりなる群から選択される連結基を有し、かつAがカルボン酸イオンである<6>に記載の平版印刷版の作製方法。

<8> 上記両性界面活性剤以外の界面活性剤が、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤である<1>～<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。

<9> 上記アニオン性界面活性剤が、芳香環構造と、スルホン酸塩構造、カルボン酸塩構造、及びリン酸塩構造よりなる群から選択される少なくとも1種の構造とを有する化合物である<8>に記載の平版印刷版の作製方法。

<10> 上記アニオン性界面活性剤が、下記式（III）又は式（IV）で表される化合物である<9>に記載の平版印刷版の作製方法。

[0014] [化3]

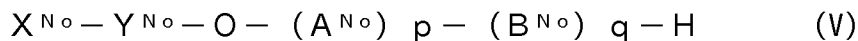


[0015] 式（III）及び式（IV）中、R<sup>An1</sup>～R<sup>An10</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又

はアルキル基を表し、 $L A_n$ は1～3の整数を表し、 $X^{A_n1}$ 及び $X^{A_n2}$ はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、 $R^{A_n1} \sim R^{A_n5}$ の炭素数の総和が3以上であり、 $R^{A_n6} \sim R^{A_n10}$ の炭素数の総和が3以上である。

[0016] <11> 上記ノニオン性界面活性剤が、芳香環構造と、アルキレンオキシ鎖構造とを有する化合物である<8>～<10>のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。

<12> 上記ノニオン性界面活性剤が、下記式(V)で表される化合物である<11>に記載の平版印刷版の作製方法。

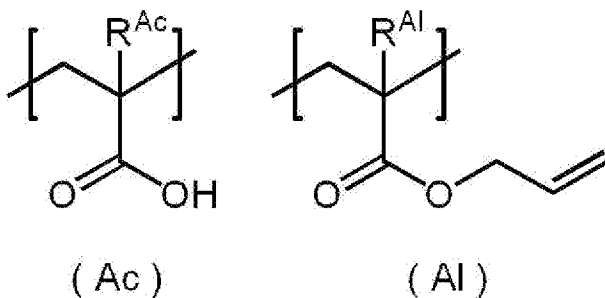


式(V)中、 $X^{N^o}$ は芳香族基を表し、 $Y^{N^o}$ は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表し、 $A^{N^o}$ 及び $B^{N^o}$ は互いに異なる基であって、 $-CH_2CH_2O-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)O-$ を表し、 $p$ 及び $q$ はそれぞれ独立に、0～100の整数を表し、 $p$ 及び $q$ の和は2以上である。

<13> 上記現像液が、有機溶剤を含む<1>～<12>のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。

<14> 上記バインダーが、下記式(Ac)で表される構成単位、及び、下記式(AI)で表される構成単位を更に有する<1>～<13>のいずれか1つに記載の平版印刷版の作製方法。

[0017] [化4]



[0018] 式(Ac)及び式(AI)中、 $R^{Ac}$ 及び $R^{AI}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

**発明の効果**

[0019] 本発明の実施形態によれば、現像スラッジ抑制性に優れる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本開示に係る平版印刷版の作製方法に好適に用いることができる自動現像装置の概略構成図である。

[図2]本開示に係る平版印刷版の作製方法に好適に用いることができる1浴処理用自動現像装置の構成の一例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、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。

本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

また、本明細書中の「工程」の用語は、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、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

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。

更に、本開示において、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。

また、本開示における重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は、特に断りのない限り、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x L、TSKg e l G2000H x L (何れも東ソー (株) 製の商品名) のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析装置により、溶媒THF (テトラヒドロフラン)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

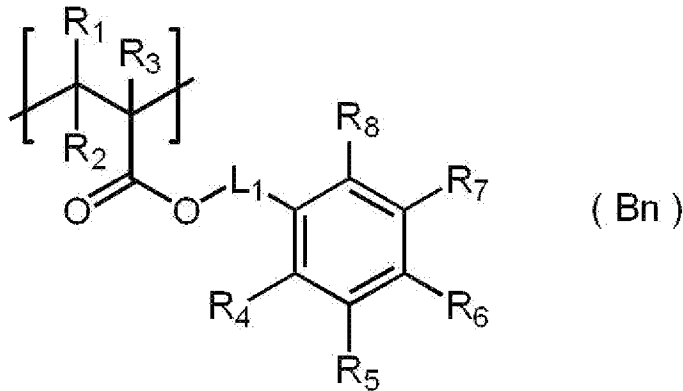
本明細書において、「平版印刷版原版」の用語は、平版印刷版原版だけでなく、捨て版原版を包含する。また、「平版印刷版」の用語は、平版印刷版原版を、必要により、露光、現像などの操作を経て作製された平版印刷版だけでなく、捨て版を包含する。捨て版原版の場合には、必ずしも、露光、現像の操作は必要ない。なお、捨て版とは、例えばカラーの新聞印刷において一部の紙面を単色又は2色で印刷を行う場合に、使用しない版胴に取り付けるための平版印刷版原版である。

以下、本開示を詳細に説明する。

#### [0022] (平版印刷版の作製方法)

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程 (以下、「露光工程」ともいう。)、及び、pHが10以上12未満の現像液により現像処理を行う工程 (以下、「現像工程」ともいう。) を含み、上記画像記録層は、下記式 (B<sub>n</sub>) で表される構成単位を有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む。

[0023] [化5]



[0024] 式 ( B n ) 中、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R_4 \sim R_8$  はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表し、 $L_1$  は二価の連結基を表す。

[0025] 式 ( B n ) で表される構成単位を有するバインダーを含む画像記録層を有する平版印刷版原版を現像すると、現像除去後の画像記録層成分が現像液中で凝集及び沈降した現像スラッジと呼ばれるヘドロ状堆積物が多く発生する場面があることを、本発明者らは見出した。

本発明者らは、式 ( B n ) で表される構成単位における芳香環構造同士が、 $\pi - \pi$  相互作用により、上記バインダー同士が凝集しやすいため、現像スラッジが多く発生するものと推定している。

本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、現像スラッジ抑制性に優れた平版印刷版の作製方法を提供できることを見出した。

上記構成による優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

本発明者らが鋭意検討した結果、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む pH が 10 以上 12 未満の現像液を用いて現像することにより、現像液の特定の pH 範囲において、両性界面活性剤と両性界面活性剤以外の界面活性剤とが協奏的に作用し、現像除去後の画像記録層成分の凝集及び沈降を抑制し、現像スラッジ抑制性に優れると考えられる。

[0026] また、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、両性界面活性剤は帯電防止効果を持つため、現像処理後に両性界面活性剤を含む現像液が非画像部表面

に付着することで摩擦係数が低下し、非画像部に傷が生じにくくなり、耐傷性にも優れると推定している。

[0027] <露光工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、支持体上に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）を含み、上記画像記録層は、下記式（B n）で表される構成単位を有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含む。

上記現像工程に先立って、上記露光工程を行う。上記露光工程においては、平版印刷版原版を、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して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することが好ましい。

なお、本開示における「画像」とは、図形、絵写真などのような狭義の画像のほか、文字、数字、記号などをも含む概念であり、それらが混在しているものも含むものとする。

露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、発光ダイオード（LED）、レーザー光線などが挙げられる。特にレーザー光が好ましく、波長760nm～1,200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザー、波長250nm～420nmの光を放射する紫外線半導体レーザー、可視光を放射するアルゴンイオンレーザー、FD（Frequency Doubled）-YAG（Yttrium Aluminum Garnet）レーザーなどが挙げられる。中でも、上記露光工程における上記露光を、製版の簡易化の点からは、波長760nm～1,200nmのレーザー光により行うことが好ましく、また、解像性の点からは、波長250nm～420nmのレーザー光により行うことが好ましい。

また、製版の簡易化の点からは、白灯又は黄色灯下で作業を行うことができる赤外線を放射するレーザーが好ましい。

赤外レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20μs以内であることが好ましく、また、照射

エネルギー量は  $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であることが好ましい。露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。

[0028] <<平版印刷版原版>>

本開示に用いられる平版印刷版原版は、画像露光した領域が硬化して画像部となり、未露光部が前述のような現像処理によって除去されることにより非画像部を形成するネガ型の画像形成能を有する。なお、本開示において、「支持体上に画像記録層を有する」とは、支持体上に画像記録層が直接接して設けられていても、支持体と画像記録層との間に他の層が設けられていてもよく、平版印刷版原版において所望により設けられる保護層、下塗り層、中間層、バックコート層など任意の層の存在を否定するものではない。

[0029] [画像記録層]

本開示に用いられる平版印刷版原版における画像記録層は、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含む。

また、上記画像記録層は、赤外光感応性の画像記録層であることが好ましい。

更に、上記画像記録層は、赤外光感応性であり、かつトリフェニルアルキルボレート塩化合物又はテトラフェニルボレート塩化合物を少なくとも含有することがより好ましく、銅フタロシアニン顔料を更に含有することが更に好ましい。

また、上記画像記録層は、赤外光感応性であり、かつボレート塩を含有せず、着色染料を含有することもより好ましい。

これら赤外光感応性の画像記録層においては、シアニン色素及びヨードニウム塩を含有していることが特に好ましい。

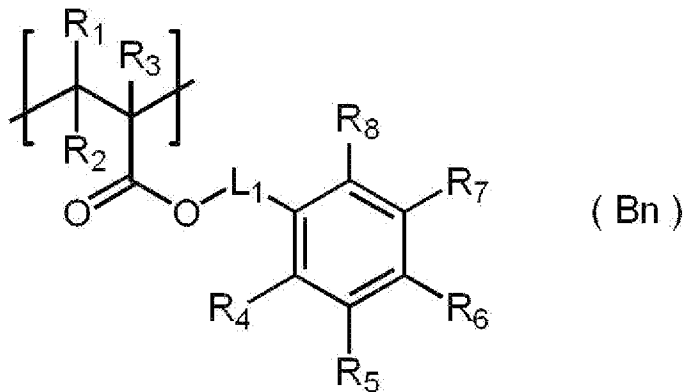
以下に、画像記録層に含まれる各成分について、順次説明する。

[0030] 一式 (B n) で表される構成単位を有するバインダー

上記画像記録層は、下記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダ

—を含む。

[0031] [化6]



[0032] 式 (Bn) 中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表し、L<sub>1</sub>は二価の連結基を表す。

[0033] 式 (Bn) におけるR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式 (Bn) におけるR<sub>3</sub>は、耐傷性及び耐刷性の観点から、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

式 (Bn) のR<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>における一価の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、及び、これらの基における水素原子を1以上のこれらの基により更に置換した基が挙げられる。

中でも、上記一価の置換基としては、耐傷性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

式 (Bn) におけるR<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>の炭素数は、0~20であることが好ましく、0~8であることがより好ましく、0~4であることが更に好ましい。

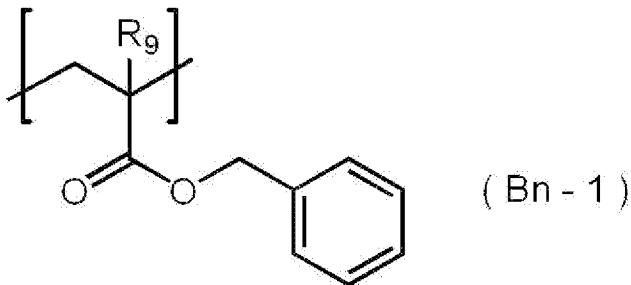
式 (Bn) におけるR<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立に、耐傷性及び耐刷性の観点から、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましく、水素原子、又は、アルキル基

であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

式 (B<sub>n</sub>) におけるLは、耐傷性及び耐刷性の観点から、アルキレン基、又は、アルキレン基、エステル結合 (—(C=O)O—)、エーテル結合 (—O—)、及び、アミド結合 (—NH—(C=O)—) よりなる群から選択される基を2以上組み合わせた基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～8のアルキレン基であることが更に好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。

[0034] 上記式 (B<sub>n</sub>) で表される構成単位は、現像スラッジ抑制性、耐傷性及び耐刷性の観点から、下記式 (B<sub>n-1</sub>) で表される構成単位を含むことが好ましく、下記式 (B<sub>n-1</sub>) で表される構成単位であることがより好ましい。

[0035] [化7]



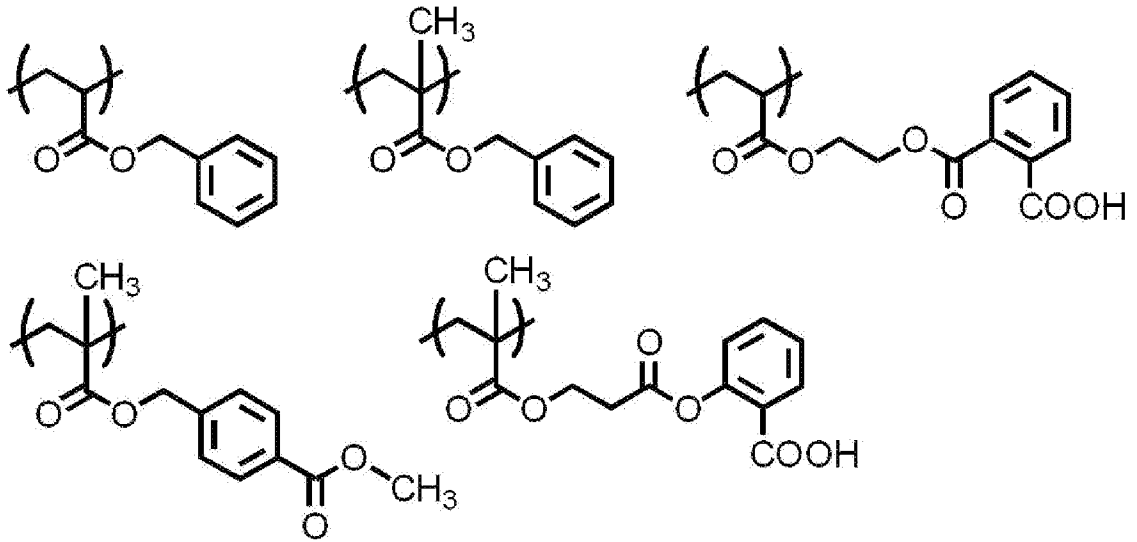
[0036] 式 (B<sub>n-1</sub>) 中、R<sub>9</sub>は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0037] 式 (B<sub>n-1</sub>) におけるR<sub>9</sub>は、耐傷性及び耐刷性の観点から、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

[0038] 上記式 (B<sub>n</sub>) で表される構成単位的具体例としては、下記に示す構成単位を好ましく挙げられるが、これらに限定されるものでないことは言うまでもない。

[0039]

[化8]



[0040] 上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、上記式 (B n) で表される構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーにおける上記式 (B n) で表される構成単位の含有量は、現像スラッジ抑制性、耐傷性及び耐刷性の観点から、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーの全質量に対し、5質量%~90質量%であることが好ましく、10質量%~80質量%であることがより好ましく、15質量%~75質量%であることが更に好ましく、20質量%~50質量%であることが特に好ましい。

[0041] 上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、上記式 (B n) で表される構成単位を含んでいれば、残る構成単位は如何なるモノマー由来の構成単位でもよい。詳細は、後述するその他のバインダーポリマーにおいて詳述するアクリル樹脂に用いられるモノマー単位 (構成単位) であることが好ましい。

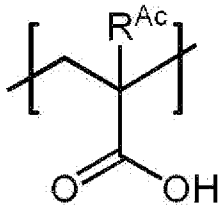
具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル((メタ)アクリレート)、アクリロニトリル、スチレン及びスチレン誘導体、並びに、ポリ(アルキレングリコール)(メタ)アクリレートの1又は2種以上から形成された構成単位を含むものが好ましい。

また、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、アクリル樹脂であることが好ましい。なお、アクリル樹脂とは、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物及び(メタ)アクリル酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物由来の構成単位を、上記樹脂の全質量に対し、50質量%以上有する重合体であるものとする。

[0042] また、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、現像性の観点から、上記式 (B n) で表される構成単位以外の構成単位 (その他の構成単位) として、親水性基を有する構成単位を更に有することが好ましく、(メタ)アクリル酸由来の構成単位 (下記式 (A c) で表される構成単位) を更に有することがより好ましい。

上記親水性基としては、カルボキシ基、又は、ヒドロキシ基が好ましく挙げられ、カルボキシ基がより好ましく挙げられる。

[0043] [化9]



(Ac)

[0044] 式 (A c) 中、R<sup>Ac</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[0045] 上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、親水性基を有する構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

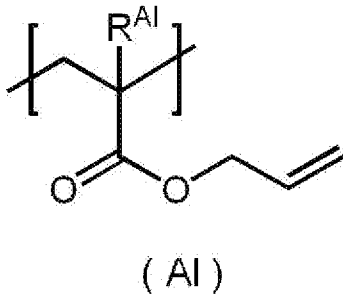
上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーにおける親水性基を有する構成単位の含有量は、現像性の観点から、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーの全質量に対し、1質量%~80質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましく、15質量%~35質量%であることが特に好ましい。

[0046] 更に、上記式 (B n) で表される構成単位を有するバインダーは、耐刷性の観点から、上記式 (B n) で表される構成単位以外の構成単位 (その他の

構成単位)として、エチレン性不飽和基を有する構成単位を更に有することが好ましく、下記式(A1)で表される構成単位を更に有することがより好ましく、耐刷性及び現像性の観点から、上記式(Ac)で表される構成単位、及び、下記式(A1)で表される構成単位を更に有することが特に好ましい。

上記エチレン性不飽和基を有する構成単位におけるエチレン性不飽和基としては、耐刷性の観点から、特に制限はないが、アリル基、(メタ)アクリルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、又は、スチリル基(ビニルフェニル基)が好ましく挙げられ、アリル基、又は、(メタ)アクリルオキシ基がより好ましく挙げられ、アリル基が特に好ましく挙げられる。

[0047] [化10]



[0048] 式(A1)中、R<sup>Al</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

[0049] 上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーは、エチレン性不飽和基を有する構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーにおけるエチレン性不飽和基を有する構成単位の含有量は、現像性の観点から、上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーの全質量に対し、10質量%~70質量%であることが好ましく、20質量%~60質量%であることがより好ましく、30質量%~50質量%であることが特に好ましい。

[0050] 本開示に用いることができる上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーの重量平均分子量(Mw)は、2,000~1,000,000

であることが好ましく、10,000~200,000であることがより好ましく、20,000~100,000であることが更に好ましい。上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーの酸価は、周知の方法を使用して求めた場合に、20mg KOH/g~400mg KOH/gであることが好ましい。

[0051] 上記画像記録層は、上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダーの含有量は、画像記録層の全質量に対し、10質量%~70質量%であることが好ましく、20質量%~50質量%であることがより好ましい。

[0052] ー光重合開始剤ー

上記画像記録層には、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

[0053] 光重合開始剤としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、及び、鉄アレーン錯体が挙げられる。中でも、ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物、又は、オニウム塩化合物が特に好ましい。上記光重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

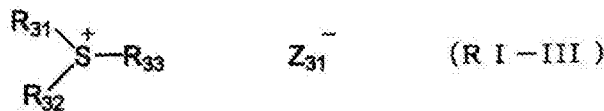
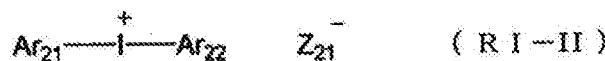
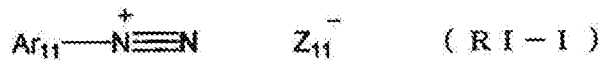
[0054] ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物としては、欧州特許第24,629号、欧州特許第107,792号、米国特許第4,410,621号の各明細書に記載の、ロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(オークロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オーブプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビ

イミダゾール、2, 2' -ビス (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 (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-トリフルオロメチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物は、波長250nm~420nmに極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

[0055] 本開示において好適に用いられるオニウム塩化合物 (本開示においては、酸発生剤としてではなく、イオン性の重合開始剤として機能する。) は、下記式 (R I - I) ~ (R I - III) で表されるスルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、又は、ジアゾニウム塩化合物である。特にジアリアルヨードニウム塩化合物、又は、トリアリアルスルホニウム塩化合物が好ましく用いられる。オニウム塩化合物は、波長760nm~1,200nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

[0056] [化11]



[0057] 式 (R I - I) 中、Ar<sub>11</sub>は置換基を1~6個有していてもよい炭素数2

0以下のアリアル基を表す。好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数6～12のアリアル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基又はアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、及び、炭素数6～12のチオアリアル基が挙げられる。

$Z_{11}^-$ は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、トリフェニルアルキルボレートイオン、テトラフェニルボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、及び、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、又は、スルフィン酸イオンが好ましく、高感度化の面から、トリフェニルアルキルボレートイオン、又は、テトラフェニルボレートイオンが好ましい。

[0058] 式(R1-11)中、 $Ar_{21}$ 及び $Ar_{22}$ はそれぞれ独立に、置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表す。好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数6～12のアリアル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基又はアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、及び、炭素数6～12のチオアリアル基が挙げられる。

$Z_{21}^-$ は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイ

オン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、トリフェニルアルキルボレートイオン、テトラフェニルボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、又は、カルボン酸イオンが好ましく、高感度化の面から特に、トリフェニルアルキルボレートイオン、又は、テトラフェニルボレートイオンが好ましい。

[0059] 式 (R<sup>1</sup>-111) 中、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>及びR<sub>33</sub>はそれぞれ独立に、置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、及び、炭素数6～12のチオアリール基が挙げられる。

Z<sub>31</sub><sup>-</sup>は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、トリフェニルアルキルボレートイオン、テトラフェニルボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、又は、カルボン酸イオンが好ましく、高感度化の面から特に、トリフェニルアルキルボレートイオン、又は、テトラフェニルボレートイオンが好ましい。

また、特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特開

2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンも好ましく用いられる。

オニウム塩化合物は、波長760nm～1,200nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

[0060] その他、特開2007-171406号、特開2007-206216号、特開2007-206217号、特開2007-225701号、特開2007-225702号、特開2007-316582号、特開2007-328243号の各公報に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

[0061] 光重合開始剤は、1種単独又は2種以上の併用によって好適に用いられる。

特に、本開示において、画像記録層が赤外光感応性であり、かつ、トリフェニルアルキルボレート塩化合物及びテトラフェニルボレート塩化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することが好ましく、トリフェニルアルキルボレート塩化合物又はテトラフェニルボレート塩化合物を含有することがより好ましい。このような態様とすることにより、感度及び耐刷性が向上する。

画像記録層中の光重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.1質量%～15質量%であることがより好ましく、1.0質量%～10質量%であることが更に好ましい。

[0062] ー重合性化合物ー

上記画像記録層は、重合性化合物を含有する。

本開示に用いることができる重合性化合物は、少なくとも1個のエチレン性不飽和基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基を少なくとも1個有する化合物であることが好ましく、2個以上有する化合物であることがより好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本開示においては、これらを特に限定なく用いること

ができる。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、それらの共重合体、並びに、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

[0063] 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脂肪族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脂肪族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類又はアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び、単官能又は多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能又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、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0064] 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号公報を含む参照文献に記載されている。

[0065] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレー

ト、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

[0066] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

[0067] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート

、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

[0068] その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号及び特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、及び特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

上述のエステルモノマーは、2種以上の混合物としても使用することができる。

[0069] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げるができる。

[0070] また、イソシアネート基とヒドロキシ基との付加反応を用いて製造される

ウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(ii)で示されるヒドロキシ基を有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、 $\text{R}^{4m}$ 及び $\text{R}^{5m}$ はそれぞれ独立に、 $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ を表す。)

[0071] また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号、特開2003-344997号、及び特開2006-65210号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号、特開2000-250211号、及び特開2007-94138号の各公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第7,153,632号明細書、特表平8-505958号、特開2007-293221号、及び特開2007-293223号の各公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、及び特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた画像記録層を得ることができる。

[0072] そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から、適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては、下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施してもよい。

[0073] これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。

上記画像記録層における重合性化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対して、好ましくは5質量%~75質量%、より好ましくは25質量%~7

0質量%、特に好ましくは30質量%~60質量%の範囲である。

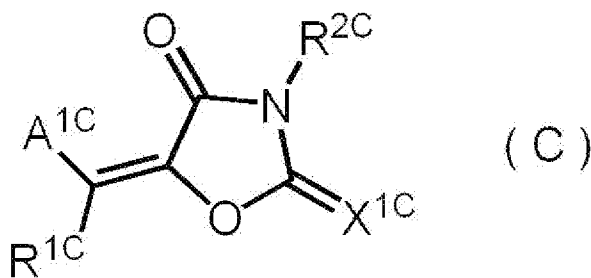
[0074] 増感色素

上記画像記録層は、増感色素を更に含むことが好ましい。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、上述した光重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、波長250nm~420nm又は760nm~1,200nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

[0075] 250nm~420nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、スチリル類、オキサゾール類、等を挙げることができる。

[0076] 250nm~420nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点から好ましい色素は下記式(C)で表される色素である。

[0077] [化12]



[0078] 式(C)中、A<sup>1C</sup>は置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を表し、X<sup>1C</sup>は酸素原子、硫黄原子又はN-(R<sup>3C</sup>)を表す。R<sup>1C</sup>、R<sup>2C</sup>及びR<sup>3C</sup>はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、A<sup>1C</sup>とR<sup>1C</sup>及びR<sup>2C</sup>とR<sup>3C</sup>はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

[0079] 式(C)について更に詳しく説明する。R<sup>1C</sup>、R<sup>2C</sup>及びR<sup>3C</sup>はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、置換若しくは非

置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、又は、ハロゲン原子を表す。

R<sup>1c</sup>、R<sup>2c</sup>及びR<sup>3c</sup>として好ましいアリアル基の具体例としては、芳香族基、1個～3個のベンゼン環が縮合環を形成した基、ベンゼン環と5員不飽和環とが縮合環を形成した基を挙げることができる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、及び、フルオレニル基を挙げることができる。中でも、フェニル基、又は、ナフチル基がより好ましい。これらは、更にヘテロ芳香環と縮環してもよく、また更に置換基を有していてもよい。

R<sup>1c</sup>、R<sup>2c</sup>及びR<sup>3c</sup>として好ましいヘテロアリアル基としては、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子の少なくとも1つを有する単環、又は、多環ヘテロ芳香族基が用いられ、好ましいヘテロアリアル基の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等のヘテロ芳香族環化合物から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。これらは、更に芳香環と縮環してもよく、また、置換基を有していてもよい。

[0080] 次に、式(C)におけるA<sup>1c</sup>について説明する。A<sup>1c</sup>は置換基を有してもよいアリアル基又はヘテロアリアル基を表し、置換基を有してもよいアリアル基又はヘテロアリアル基の具体例としては、式(C)中のR<sup>1c</sup>、R<sup>2c</sup>及びR<sup>3c</sup>で記載したものと同様のものが挙げられる。

[0081] このような増感色素の具体例としては、特開2007-58170号公報の段落0047～0053、特開2007-93866号公報の段落003

6～0037、特開2007-72816号公報の段落0042～0047に記載の化合物が好ましく用いられる。

[0082] また、特開2006-189604号、特開2007-171406号、特開2007-206216号、特開2007-206217号、特開2007-225701号、特開2007-225702号、特開2007-316582号、及び、特開2007-328243号の各公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

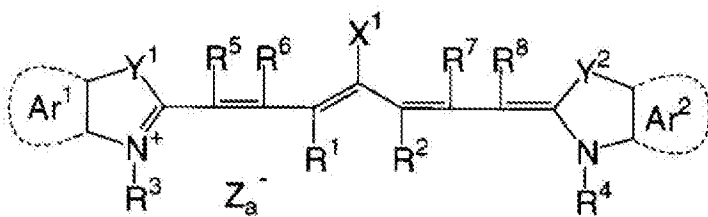
[0083] 続いて、本開示において好適に用いられる波長750nm～1,400nm、好ましくは波長760nm～1,200nmに極大吸収を有する増感色素（以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある。）について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

[0084] 染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、及び、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素又は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（a）で表されるシアニン色素が挙げられる。

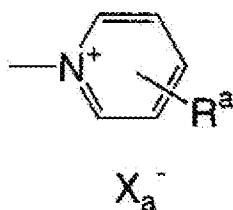
[0085] [化13]

式（a）



[0086] 式 (a) 中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $Ph$ はフェニル基を表し、 $X^2$ は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素数（炭素原子数）1～12の炭化水素基、ヘテロ原子（N、S、O、ハロゲン原子、Se）を有するアリール基、ヘテロ原子を含む炭素数1～12の炭化水素基を示す。 $X_a^-$ は後述する $Z_a^-$ と同様に定義され、 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基及びハロゲン原子より選択される置換基を表す。

[0087] [化14]



[0088]  $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、炭素数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 $R^2$ はそれぞれ独立に、炭素数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 $R^2$ と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。

[0089]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 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、炭素数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数12個以下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、硫黄原子又は炭素数12個以下のジアルキルメチレン基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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数20個以下の炭化水素基を表す。好ましい置換基としては、炭素数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましく

は水素原子である。また、Z a<sup>-</sup>は、対アニオンを表す。ただし、式 (a) で表されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ a<sup>-</sup>は必要ない。好ましいZ a<sup>-</sup>は、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。また、高感度化の面からは、トリフェニルアルキルボレートイオン、又は、テトラフェニルボレートイオンも好ましく用いられる。なお、対イオンとして、ハロゲン化物イオンを含有してないものが特に好ましい。

[0090] 好適に用いることのできる式 (a) で表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。

[0091] 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に記載の化合物も好ましく使用することができる。

[0092] 本開示においては、増感色素として水溶性のシアニン染料を用いることが好ましい。

水溶性のシアニン染料としては、例えば、特開2004-351823号公報に記載のものが挙げられ、分子内に親水性基として、スルホン酸基及び／又はその塩、ホスホン酸基及び／又はその塩、カルボン酸基及び／又はその塩、並びに、ヒドロキシ基から選ばれる少なくともいずれかを有することが好ましい。

中でも、スルホン酸基及び／又はその塩、ホスホン酸基及び／又はその塩を分子内に2個以上有し、対イオンが無機イオンであることが更に好ましい。

- [0093] 本開示において、増感色素としてシアニン色素を含有し、更に、ヨードニウム塩化合物を含有する態様が好ましい。このような構成とすることにより、感度及び耐刷性が向上する。
- [0094] また、増感色素は、1種のみを用いてもよいし2種以上を併用してもよい。顔料等の赤外線吸収剤を併用してもよい。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。
- [0095] 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。
- [0096] 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。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち、好ましいものはカーボンブラックである。
- [0097] 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。

[0098] 顔料の粒径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 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より好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。上記範囲であると、画像記録層中における顔料の優れた分散安定性が得られ、均一な画像記録層が得られる。

[0099] 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、デスペーザー、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。

[0100] これら増感色素の好ましい添加量は、画像記録層の全質量に対し、好ましくは $0.05$ 質量%～ $30$ 質量%、より好ましくは $0.1$ 質量%～ $20$ 質量%、更に好ましくは $0.2$ 質量%～ $10$ 質量%の範囲である。

[0101] なお、増感色素は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

[0102] –その他のバインダー–

上記画像記録層は、上記式(Bn)で表される構成単位を有するバインダー以外のバインダー(その他のバインダー)を含んでいてもよい。

その他のバインダーとしては、ネガ型平版印刷版原版の画像記録層に使用されることが当業界で知られている様々なポリマーのうちのいずれも限定されず用いることができる。

その他のバインダーの重量平均分子量は、 $2,000$ ～ $1,000,000$ であることが好ましく、 $10,000$ ～ $200,000$ であることがより好ましい。その他のバインダーの酸価は、周知の方法を使用して求めた場合に、 $20\ \text{mg KOH/g}$ ～ $400\ \text{mg KOH/g}$ であることが好ましい。

[0103] その他のバインダーは、水に不溶性であり、平版印刷版の作製方法において慣用されているアルカリ性現像液には可溶性であることが好ましい。上記

バインダーの例としては、例えば欧州特許第1, 182, 033号、並びに、米国特許第6, 309, 792号、第6, 352, 812号、第6, 569, 603号及び第6, 893, 797号の各明細書などに記載されているものなどの、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから誘導されたポリマー、ポリビニルアセタール、フェノール系樹脂、スチレン及びその誘導体、(メタ)アクリロニトリル、N-置換環状イミド又は無水マレイン酸から誘導されたポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。米国特許第6, 899, 994号明細書及び第4, 511, 645号明細書、並びに、欧州特許出願公開第1, 182, 033号明細書に記載されているものなどのペンダントビニル基を有するポリマーも有用である。

[0104] その他のバインダーは、疎水性骨格を有し、以下のa)及びb)の構成単位の両方又はb)の構成繰り返し単位のみを含んでなるバインダーポリマーであることが好ましい。

a) 疎水性骨格に直接結合したペンダントシアノ基を有する構成単位、及び、

b) ポリ(アルキレンオキシド)セグメントを含んでなるペンダント基を有する構成単位。

上記バインダーポリマーは、ポリ(アルキレンオキシ)セグメント、好ましくはポリ(エチレンオキシ)セグメントを有する。これらのバインダーポリマーは、主鎖ポリマー及びポリ(アルキレンオキシド)側鎖を有するグラフトコポリマーでも、(アルキレンオキシ)含有構成単位のブロックと非(アルキレンオキシ)含有反復単位のブロックとを有するブロックコポリマーでもよい。グラフトコポリマー及びブロックコポリマーのどちらも、更に、疎水性骨格に直接結合したペンダントシアノ基を有していてもよい。ポリアルキレンオキシ構成単位におけるアルキレンオキシ基は、炭素数2~6のアルキレンオキシ基であることが好ましく、炭素数2又は3のアルキレンオキシ基であることがより好ましい。アルキレン部分は、直鎖状でも、分岐状でも、それらの置換体でもよい。ポリ(エチレンオキシド)及びポリ(プロピ

レンオキシド) セグメントが好ましく、ポリ (エチレンオキシド) セグメントが最も好ましい。

[0105] また、上記バインダーポリマーは、ポリ (アルキレンオキシ) セグメントを含んでなる構成単位のみを含んでいてもよく、上記バインダーポリマーは、ポリ (アルキレンオキシ) セグメントを有する構成単位と、疎水性骨格に直接結合したペンダントシアノ基を有する構成単位とを有していてもよい。単に一例として、上記構成単位は、シアノ、シアノ置換又はシアノ末端アルキレン基を含んでなるペンダント基を有していてもよい。また、このような構成単位は、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルシアノアクリレート、エチルシアノアクリレート又はこれらの組み合わせなどのエチレン性不飽和モノマーから誘導できる。しかし、他の従来手段によりシアノ基をポリマー中に導入することができる。かかるシアノ基含有バインダーポリマーの例は、例えば、米国特許出願公開第2005/003285号明細書に記載されている。

[0106] 一例として、その他のバインダーは、以下の好適なエチレン性不飽和モノマー若しくはマクロマーの組み合わせ又は混合物の重合により形成できる。

A) アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はこれらの組み合わせ、

B) アクリル酸又はメタクリル酸のポリ (アルキレンオキシ) エステル、例えばポリ (エチレングリコール) メチルエーテルアクリレート、ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルメタクリレート又はこれらの組み合わせ、及び、

C) 必要に応じて、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ヒドロキシスチレン、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのモノマー、又は、かかるモノマーの組み合わせ。

[0107] その他のバインダー中のポリ (アルキレンオキシ) セグメントの量は、0.5質量%~60質量%であることが好ましく、2質量%~50質量%であることがより好ましく、5質量%~40質量%であることが更に好ましく、5質量%~20質量%であることが特に好ましい。ブロックコポリマー中の

(アルキレンオキシ) セグメントの量は、5質量%~60質量%であることが好ましく、10質量%~50質量%であることがより好ましく、10質量%~30質量%であることが更に好ましい。ポリ(アルキレンオキシ)側鎖を有するバインダーポリマーが分散粒子の形態で存在することも可能である。

[0108] その他のバインダーは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、スチレン及びスチレン誘導体、並びに、ポリ(アルキレングリコール)(メタ)アクリレートの1又は2種以上から誘導された構成単位を有するものが好ましい。また、その他のバインダーは、かかるモノマーの2又は3種以上に由来する構成単位を含むものがより好ましい。

[0109] -その他の成分-

(1) 界面活性剤

上記画像記録層には、現像性を促進するため、及び、塗布面状を向上させるため、界面活性剤を用いることができる。

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、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

[0110] 好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号及び同60-168144号の各公報に記載されているフッ

素系界面活性剤も好適に挙げられる。

[0111] 界面活性剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0112] (2) 着色剤

上記画像記録層には、可視光域に大きな吸収を持つ顔料、又は、染料（着色染料）を画像の着色剤として使用することができる。着色剤を用いると、画像形成後の画像部と非画像部との区別が付きやすくなるので、添加することが好ましい。

本開示に用いられる顔料としては、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料を挙げることができる。本開示においては、銅フタロシアニン顔料を用いることが画像形成感度、耐刷性の観点から特に好ましい。特に、本開示において、画像記録層が赤外光感应性であり、かつ、トリフェニルアルキルボレート塩化合物及びテトラフェニルボレート塩化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物と、銅フタロシアニン顔料とを含有する態様が好ましい。この場合、感度と耐刷性が向上する。

一方、染料に関しては、画像記録層中にトリフェニルアルキルボレート塩化合物、テトラフェニルボレート塩化合物を含有する場合（赤外線吸収染料（IR染料）や光重合開始剤のカウンターイオンとして存在する場合も含む。）には、理由は明確でないが平版印刷版原版が微弱な光でカブリ易くなってしまい、製版時の取扱い性が著しく劣ってしまう場合もあるが、上記ボレート塩化合物を画像記録層に含まない場合には、上記顔料同様に着色剤として有用に用いることができる。また、本開示における染料は、顔料よりも水溶性が高いため、画像記録層への染料の使用により非画像部の除去性（現像性）は著しく向上する。

染料の具体例としては、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、（以上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（C145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）等、及び、特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。

各種の色が使用できるが、視認性の観点から好ましいのは赤色染料、青色染料である、オイルピンク#312、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（C145170B）、メチレンブルー（C152015）等が挙げられる。

好ましくは、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、メチレンブルー（C152015）等、青色の染料である。

更に好ましくは、ビクトリアピュアブルーである。

また、染料としては、可視領域（360nm～830nm）における最大吸収波長が600nm～700nmである染料であることが好ましく、可視領域における最大吸収波長が600nm～700nmである青色染料であることがより好ましい。

着色剤は、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。

着色剤の添加量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～5質量%であることがより好ましく、0.05質量%～2.5質量%であることが更に好ましい。

#### [0113] (3) 焼き出し剤

上記画像記録層には、焼き出し画像の生成のため、酸又はラジカルによって変色する化合物を添加することができる。

このような化合物としては、例えば、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

[0114] 酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、画像記録層の全質量に対して、0.01質量%~10質量%であることが好ましい。

[0115] (4) 重合禁止剤

上記画像記録層には、画像記録層の製造中又は保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノ、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノ、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアルミニウム塩が好適に挙げられる。

重合禁止剤の添加量は、画像記録層の全質量に対して、0.01質量%~5質量%であることが好ましい。

[0116] (5) 高級脂肪酸誘導体等

上記画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。

高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全質量に対して、0.1質量%~10質量%であることが好ましい。

[0117] (6) 可塑剤

上記画像記録層は、現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オク

チルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.1質量%～30質量%であることが好ましい。

#### [0118] (7) 無機粒子

上記画像記録層は、硬化皮膜強度向上及び現像性向上のために、無機粒子を含有してもよい。

無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム、又は、これらの混合物が好適に挙げられる。これらは皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

無機粒子は、平均粒径が5 nm～10  $\mu$ mであることが好ましく、0.5  $\mu$ m～3  $\mu$ mであることがより好ましい。上記範囲であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

上述したような無機粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.01質量%～40質量%であることが好ましく、0.1質量%～30質量%であることがよ

り好ましい。

[0119] (8) 低分子親水性化合物

上記画像記録層は、耐刷性を低下させることなく現像性を向上させることから、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等のポリヒドロキシ類、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等が挙げられる。

これらの中でも、有機スルホン酸、有機スルファミン酸、有機硫酸のナトリウム塩やリチウム塩などの有機硫酸塩が好ましく使用される。

[0120] これらの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く、長鎖アルキルスルホン酸塩や長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩などが良好に用いられる前述の界面活性剤とは明確に区別される。

[0121] 低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層の全質量に対し、0.5質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~10質量%であることがより好ましく、2質量%~8質量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、良好な現像性と耐刷性が得られる。

低分子親水性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0122] (9) 感脂化剤

上記平版印刷版原版では、着肉性向上のため、画像記録層及び保護層の少なくともいずれかに、感脂化剤としてホスホニウム化合物を添加することができる。

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0123] 感脂化剤としてはホスホニウム化合物の他に、含窒素化合物も好適なものとして挙げられる。好ましい含窒素化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類でもよく、またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類の構造でもよい。これらの中でも、第四級アンモニウム塩類、ピリジニウム塩類が好ましく用いられる。

[0124] 画像記録層又は保護層への感脂化剤の添加量としてはそれぞれ、各層の全質量に対し、0.01質量%~20質量%が好ましく、0.05質量%~10質量%がより好ましく、0.1質量%~5質量%が更に好ましい。上記範囲であると、良好なインキ着肉性が得られる。

[0125] (10) 共増感剤

上記画像記録層には、感度を一層向上させる、又は、酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する連鎖移動剤又は共増感剤などと呼ばれる公知の化合物を加えてもよい。

この様な化合物の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、N-フェニルグリシン、N-フェニルアスパラギン酸、及び、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-

メチルチオジメチルアニリン等のN，N-ジアルキルアニリン誘導体等が挙げられる。

[0126] 連鎖移動剤として作用する別の例としては、例えば、分子内にS H、P H、S i H、G e Hを有する化合物群が挙げられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、又は、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

[0127] 上記画像記録層には、特に、チオール化合物（例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類等）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。中でも、特開2006-091479号公報等に記載のチオール化合物が特に好適に使用される。連鎖移動剤としてこのチオール化合物を用いることによって、臭気の問題、及び、画像記録層から蒸発や他の層への拡散による感度減少を回避し、保存安定性に優れ、更には高感度で高耐刷の平版印刷版原版が得られる。

[0128] これらの増感剤或いは連鎖移動剤の使用量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.1質量%～15質量%であることがより好ましく、1.0質量%～10質量%であることが更に好ましい。

[0129] ー画像記録層の形成ー

上記画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することで形成されることが好ましい。

ここで使用する溶剤としては、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、 $\gamma$ -ブチラクトン、トルエン、水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。

溶剤は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

塗布液の固形分濃度は、1質量%~50質量%であることが好ましい。

[0130] 上記画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散又は溶解した塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して、多層構造の画像記録層を形成することも可能である。

[0131] 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、 $0.3\text{ g/m}^2\sim 3.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。上記範囲であると、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、後述する方法を用いることができる。

[0132] [保護層]

上記平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、画像記録層上に保護層（酸素遮断層）が設けられることが好ましい。保護層に使用できる材料としては、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。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に最も良好な結果を与える。

[0133] 保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例

としては69.0モル%~100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2,400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、(株)クラレ製のPVA-102、PVA-103、PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-235、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-403、PVA-405、PVA-420、PVA-424H、PVA-505、PVA-617、PVA-613、PVA-706、L-8等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20質量%~95質量%、より好ましくは、30質量%~90質量%である。

[0134] また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号公報、特開2006-259137号公報記載のポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

[0135] ポリビニルアルコールと別の材料を混合して使用する場合、混合する成分としては、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が好ましくは3.5質量%~80質量%、より好ましくは10質量%~60質量%、更に好ましくは15質量%~30質量%である。

[0136] 保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の

非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

[0137] 更に、上記平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。具体的には、特開2005-119273号公報記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

[0138] 保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲であることが更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲であることが更に好ましい。

[0139] [支持体]

本開示における平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の支持体が用いられる。

また、本開示に係る平版印刷版原版に用いられる支持体としては、アルミニウム支持体が好ましく、親水化されたアルミニウム支持体がより好ましい。

中でも、陽極酸化処理されたアルミニウム板が更に好ましく、粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。

上記粗面化処理及び陽極酸化処理は、公知の方法により行うことができる。

アルミニウム板には、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Raが0.10 $\mu$ m~1.2 $\mu$ mであることが好ましい。

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

支持体の厚さは0.1mm~0.6mmであることが好ましく、0.15mm~0.4mmであることがより好ましく、0.2mm~0.3mmであることが更に好ましい。

[0140] 支持体には必要に応じて、裏面に、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を設けることができる。

[0141] [支持体親水化処理、下塗り層]

上記平版印刷版原版においては、非画像部領域の親水性を向上させ印刷汚れを防止するために、支持体表面の親水化処理を行う、又は、支持体と画像記録層との間に下塗り層を設けることも好適である。

[0142] 支持体表面の親水化処理としては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液に浸漬処理又は電解処理するアルカリ金属シリケート処理、フッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、ポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられるが、ポリビニルホスホン酸水溶液に浸漬処理する方法が好ましく用いられる。

[0143] 下塗り層としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。これらの化合物は、画像記録層との密着性を向上させるために、更に重合性基を含有することが好ましい。重合性基としてはエチレン性不飽和結合基が好ましい。更にエチレンオキシ基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

これらの化合物は低分子でも高分子ポリマーであってもよい。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。

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不飽和結合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不飽和結合基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、及び特開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。

[0144] 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、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

[0145] 平版印刷版原版は、各構成層の塗布液を通常の方法に従って塗布、乾燥して各構成層を形成することにより製造することができる。塗布には、ダイコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法など用いられる。

[0146] <現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、pHが10以上12未満の現像液により現像処理を行う工程（現像工程）を含み、上記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む。

また、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、上記現像処理を行う工程後に、現像処理して得られた平版印刷版を水洗する工程（水洗工程）を含まないことが好ましい。上記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含むことにより、これら少なくとも2種の界面活性剤が協奏的に作用し、少なくとも1種の界面活性剤が版面へ付着することにより、また、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、現像スラッジ抑制性に優れる

ため、水洗を行わなくとも、現像スラッジ等の現像除去成分等による版面への汚れの付着が少ない。

ここで言う水洗工程とは、一般的な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。

[0147] <<現像液>>

本開示に係る平版印刷版の作製方法に使用される現像液は、pHが10以上12未満であり、かつ、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む。

[0148] ー両性界面活性剤ー

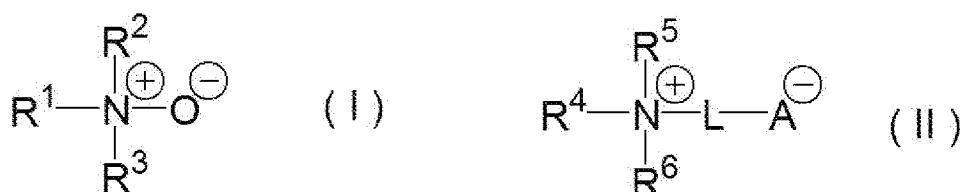
上記現像液は、両性界面活性剤を含む。

上記両性界面活性剤としては、ベタイン化合物（カルボベタイン化合物）、スルホベタイン化合物、アミノオキシド化合物、ホスフィンオキシド化合物等が挙げられる。

中でも、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、カルボベタイン化合物、スルホベタイン化合物、又は、アミノオキシド化合物が好ましく、カルボベタイン化合物、又は、スルホベタイン化合物がより好ましく、カルボベタイン化合物が特に好ましい。

[0149] また、上記両性界面活性剤としては、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、下記式（I）又は式（II）で表される化合物を含むことが好ましく、下記式（II）で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0150] [化15]



[0151] 式 (I) 及び式 (II) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、上記  $R^1 \sim R^3$  における上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(C=O)O-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、及び、アミド結合 ( $-NH-(C=O)-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、 $R^4 \sim R^6$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、上記  $R^4 \sim R^6$  における上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(C=O)O-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、及び、アミド結合 ( $-NH-(C=O)-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、L はアルキレン基を表し、A はカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

[0152] 式 (I) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立にアルキル基を表し、上記  $R^1 \sim R^3$  のうちの少なくとも1つが、上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(C=O)O-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、及び、アミド結合 ( $-NH-(C=O)-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していることが好ましい。なお、上記  $R^1 \sim R^3$  のうちの1つ又は2つが、上記の連結基を有していることが好ましく、1つが上記の連結基を有していることが更に好ましい。

また、アルキル基は置換基を有していてもよく、上記置換基としては、ヒドロキシ基が例示される。

$R^1 \sim R^3$  の炭素数はそれぞれ独立に、1~30であることが好ましく、1~24であることがより好ましく、1~20であることが更に好ましく、1~18であることが特に好ましい。また、式 (I) の  $R^1 \sim R^3$  の炭素数の総和は、8~22であることが好ましく、10~20であることがより好ましい。なお、 $R^1 \sim R^3$  が連結基としてエステル結合やアミド結合を有している場合、上記の炭素数の総和とは、上記連結基に含まれる炭素数を合わせた炭素数を意味するものである。

また、上記  $R^1 \sim R^3$  のうちの少なくとも1つは、炭素数10~30のアルキル基であることが好ましく、炭素数10~30の無置換アルキル基、炭素数10~30のアシルオキシアルキル基、炭素数10~30のアルコキシア

ルキル基、又は、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることがより好ましく、炭素数10～30の無置換アルキル基、又は、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることが更に好ましく、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることが特に好ましい。

[0153] 式 (II) 中、 $R^4 \sim R^6$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、上記  $R^4 \sim R^6$  のうちの少なくとも1つが、上記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(C=O)O-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、及び、アミド結合 ( $-NH-(C=O)-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していることが好ましい。なお、上記  $R^4 \sim R^6$  のうちの1つ又は2つが、上記の連結基を有していることが好ましく、1つが上記の連結基を有していることが更に好ましい。

また、アルキル基は置換基を有していてもよく、上記置換基としては、ヒドロキシ基が例示される。

$R^4 \sim R^6$  の炭素数はそれぞれ独立に、1～30であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましく、1～18であることが特に好ましい。また、上記式 (II) の  $R^4 \sim R^6$  の炭素数の総和は、8～25であることが好ましく、11～21であることがより好ましい。なお、 $R^4 \sim R^6$  が連結基としてエステル結合やアミド結合を有している場合、上記の炭素数の総和とは、上記連結基に含まれる炭素数を合わせた炭素数を意味するものである。

また、上記  $R^4 \sim R^6$  のうちの少なくとも1つは、炭素数10～30のアルキル基であることが好ましく、炭素数10～30の無置換アルキル基、炭素数10～30のアシルオキシアルキル基、炭素数10～30のアルコキシアルキル基、又は、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることがより好ましく、炭素数10～30の無置換アルキル基、又は、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることが更に好ましく、炭素数10～30のアルキルアミドアルキル基であることが特に好ましい。

上記式 (II) 中、L はアルキレン基を表し、上記アルキレン基は炭素数1

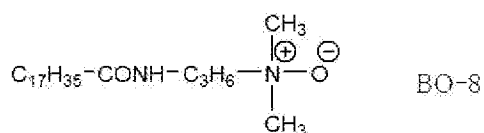
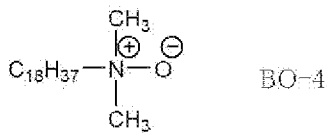
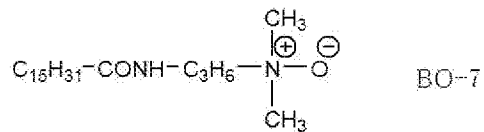
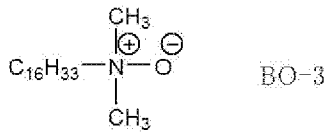
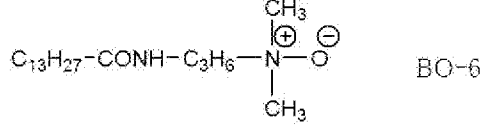
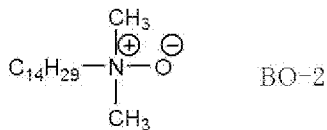
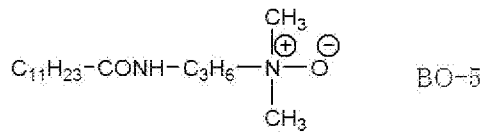
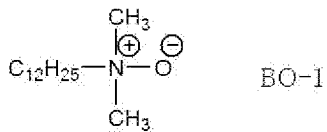
～20であることが好ましく、炭素数1～12であることがより好ましく、炭素数1～6であることが更に好ましく、炭素数1～4であることが特に好ましい。

また、上記アルキル基及びアルキレン基は置換基を有していてもよく、上記置換基としては、ヒドロキシ基が例示される。

上記式 (II) 中、Aはカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表し、カルボン酸イオンであることが好ましい。

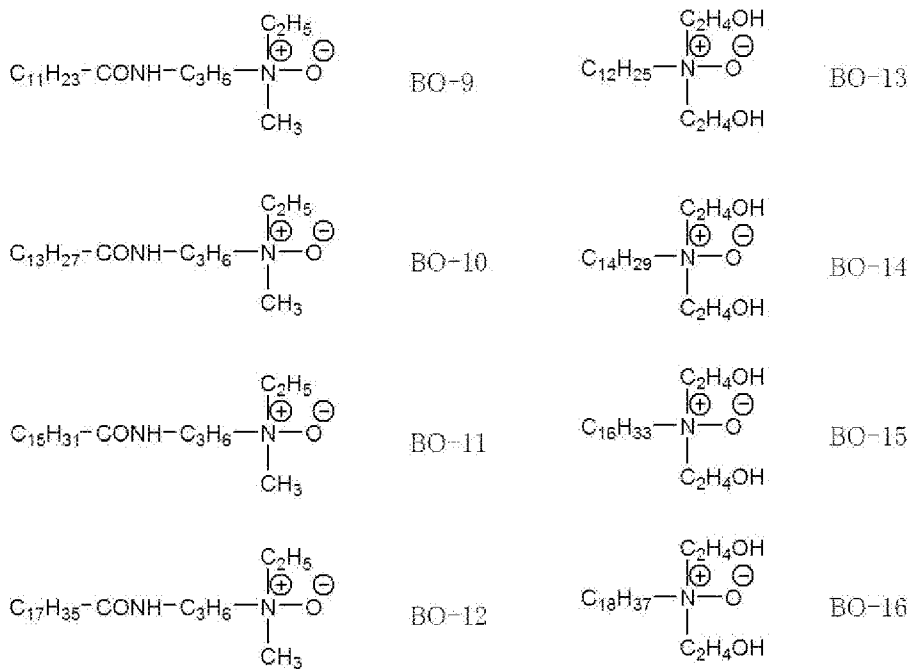
[0154] 上記式 (I) 又は式 (II) で表される化合物の具体的な例としては、以下の構造が挙げられるが、これらに限定されない。

[0155] [化16]

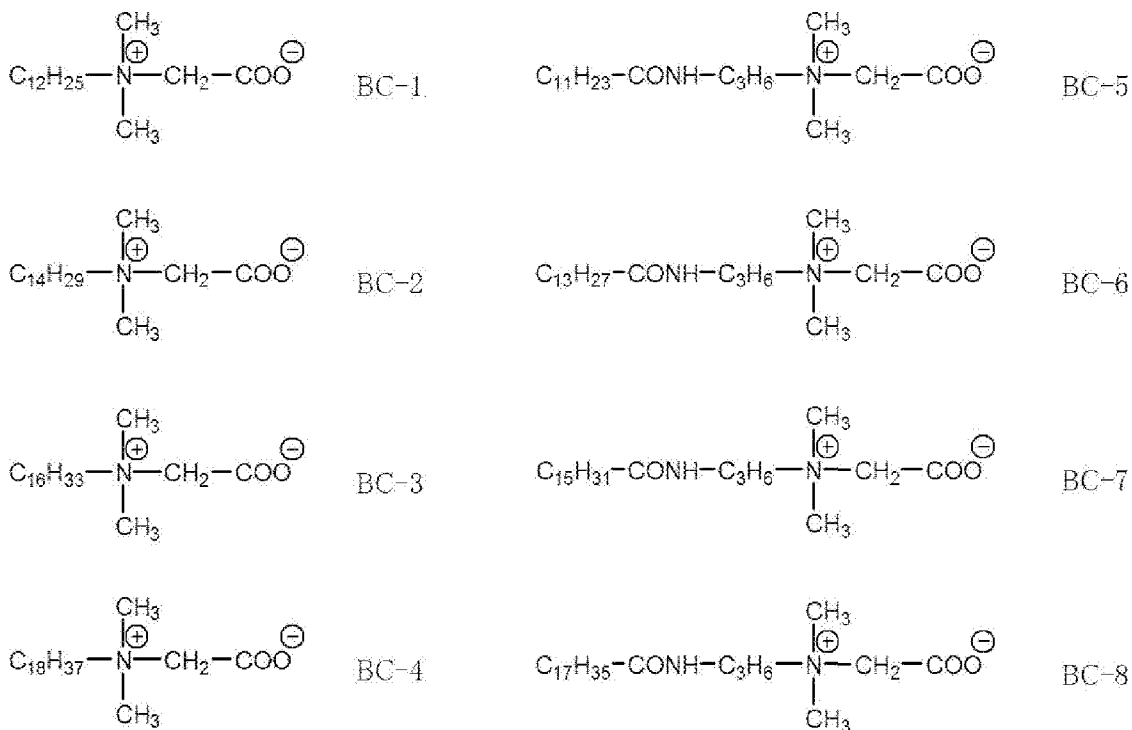


[0156]

[化17]

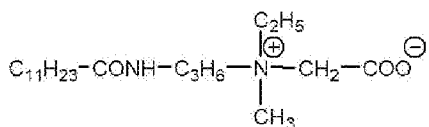


[0157] [化18]

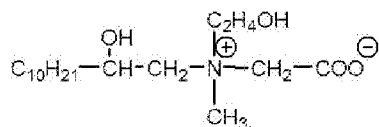


[0158]

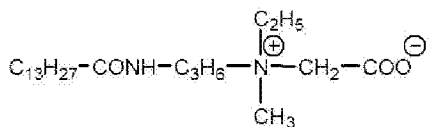
[化19]



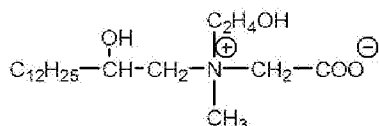
BC-9



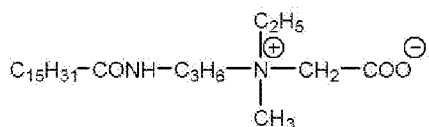
BC-13



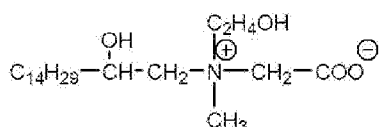
BC-10



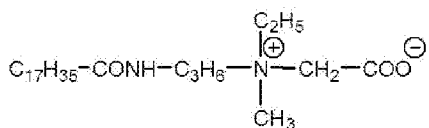
BC-14



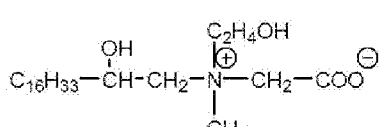
BC-11



BC-15

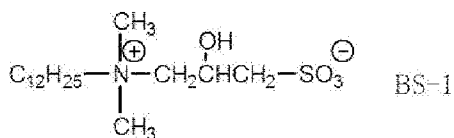


BC-12

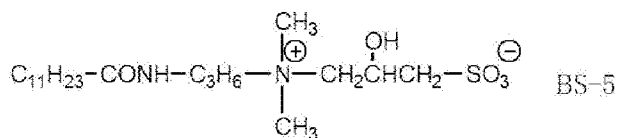


BC-16

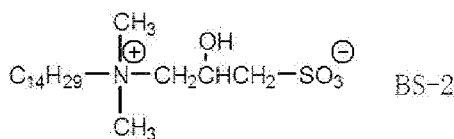
[0159] [化20]



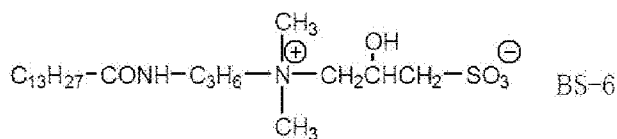
BS-1



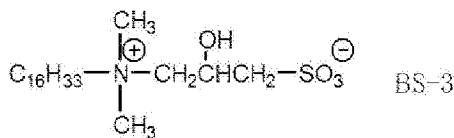
BS-5



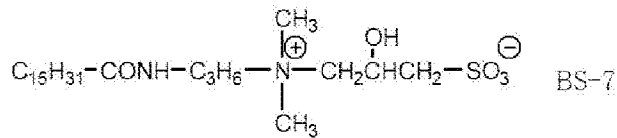
BS-2



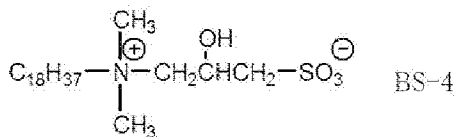
BS-6



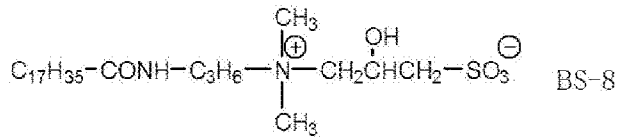
BS-3



BS-7



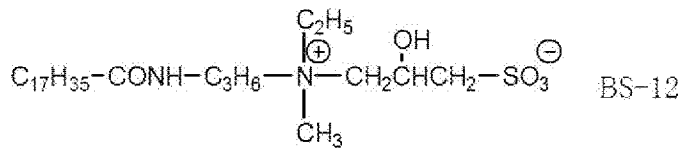
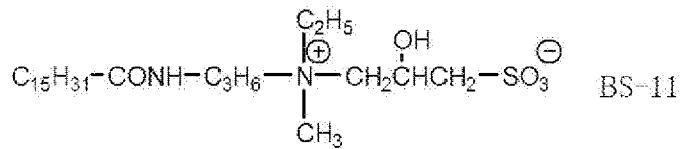
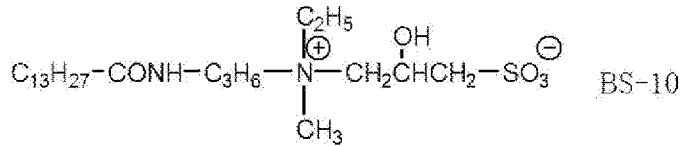
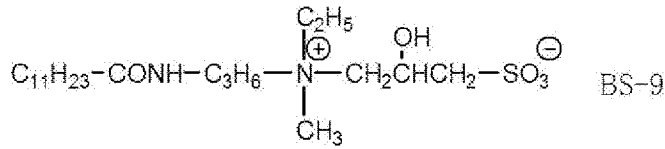
BS-4



BS-8

[0160]

[化21]



[0161] これらの中でも、上記式 (I) 又は式 (II) で表される化合物としては、B O-5~B O-7、B C-1、B C-2、B C-5、又は、B C-6が特に好ましい。

また、上記式 (I) 又は式 (II) で表される化合物としては、花王 (株) 製「アンヒトール」シリーズ、川研ファインケミカル (株) 製「ソフタゾリン」シリーズ、竹本油脂 (株) 製「パイオニンC」シリーズ、東邦化学工業 (株) 製「ソフタミン」シリーズ、「オバゾリン」シリーズ、などの市販品として入手可能である。

[0162] 両性界面活性剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

両性界面活性剤の含有量は、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、現像液の全質量に対し、0.5質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~15質量%であることがより好ましく、4質量%~10質量%であることが特に好ましい。

[0163] 一両性界面活性剤以外の界面活性剤—

上記現像液は、両性界面活性剤以外の界面活性剤を含む。

上記両性界面活性剤以外の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられる。

中でも、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤が好ましい。

[0164] 本開示に用いることができるアニオン系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、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／又はアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

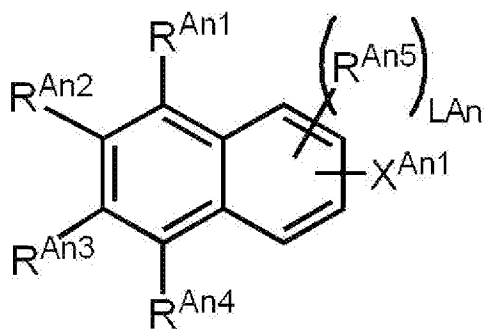
[0165] 上記アニオン性界面活性剤は、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、芳香環構造を有する化合物であることが好ましく、芳香環構造と、スルホ

ン酸塩構造、カルボン酸塩構造、及びリン酸塩構造よりなる群から選択される少なくとも1種の構造とを有する化合物であることがより好ましく、芳香環構造と、スルホン酸塩構造とを有する化合物であることが特に好ましい。

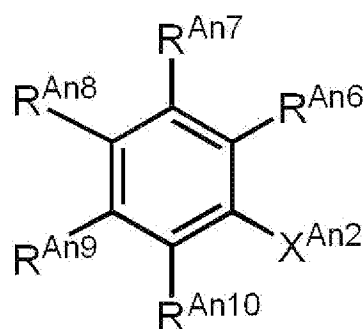
上記芳香環構造としては、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、ベンゼン環構造、又は、ナフタレン環構造であることが好ましく、ナフタレン環構造であることがより好ましい。

[0166] また、上記アニオン性界面活性剤としては、下記式 (III) 又は式 (IV) で表される化合物であることが好ましい。

[0167] [化22]



( III )



( IV )

[0168] 式 (III) 及び式 (IV) 中、 $R^{An1} \sim R^{An10}$  はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $L^{An}$  は1～3の整数を表し、 $X^{An1}$  及び  $X^{An2}$  はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、 $R^{An1} \sim R^{An5}$  の炭素数の総和が3以上であり、 $R^{An6} \sim R^{An10}$  の炭素数の総和が3以上である。

[0169] 式 (III) における  $R^{An1} \sim R^{An5}$  のうちの1つが、アルキル基であり、他が水素原子であることが好ましく、 $R^{An1} \sim R^{An5}$  のうちの1つが、炭素数1～30のアルキル基であり、他が水素原子であることがより好ましく、 $R^{An1} \sim R^{An5}$  のうちの1つが、炭素数8～20のアルキル基であり、他が水素原子であることが更に好ましい。

式 (IV) における  $R^{An6} \sim R^{An10}$  のうちの1つが、アルキル基であり、他が水素原子であることが好ましく、 $R^{An6} \sim R^{An10}$  のうちの1つが、炭素数

1～30のアルキル基であり、他が水素原子であることがより好ましく、 $R^{An6} \sim R^{An10}$ のうちの1つが、炭素数8～20のアルキル基であり、他が水素原子であることが更に好ましい。

また、式(IV)における $R^{An8}$ は、アルキル基であることが好ましい。

$R^{An1} \sim R^{An10}$ におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

式(III)及び式(IV)における $X^{An1}$ 及び $X^{An2}$ はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、又は、カルボン酸塩基であることが好ましく、スルホン酸塩基であることがより好ましい。

また、上記 $X^{An1}$ 及び $X^{An2}$ におけるスルホン酸塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基は、スルホン酸のアルカリ金属塩基、カルボン酸のアルカリ金属塩基又はリン酸のアルカリ金属塩基であることが好ましく、スルホン酸のナトリウム塩基、カルボン酸のナトリウム塩基又はリン酸のナトリウム塩基であることがより好ましい。

式(III)における $R^{An1} \sim R^{An5}$ の炭素数の総和は、3～30であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、8～20であることが特に好ましい。

式(IV)における $R^{An6} \sim R^{An10}$ の炭素数の総和は、3～30であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、8～20であることが特に好ましい。

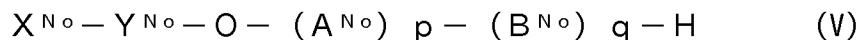
[0170] 本開示に用いることができるノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、フェノールやナフトールなどのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキサイド-エチレ

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、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とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

[0171] 上記ノニオン性界面活性剤は、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、芳香環構造を有する化合物であることが好ましく、芳香環構造と、アルキレンオキシ鎖構造とを有する化合物であることがより好ましく、芳香環構造と、炭素数2又は3のアルキレンオキシ鎖構造とを有する化合物であることが特に好ましい。

上記芳香環構造としては、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、ベンゼン環構造、又は、ナフタレン環構造であることが好ましく、ナフタレン環構造であることがより好ましい。

[0172] また、上記ノニオン性界面活性剤としては、下記式 (V) で表される化合物であることが好ましい。



式 (V) 中、 $X^{N^{\circ}}$  は芳香族基を表し、 $Y^{N^{\circ}}$  は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基を表し、 $A^{N^{\circ}}$  及び  $B^{N^{\circ}}$  は互いに異なる基であって、 $-CH_2CH_2O-$  又は  $-CH_2CH(CH_3)O-$  を表し、 $p$  及び  $q$  はそれぞれ独立に、0~100の整数を表し、 $p$  及び  $q$  の和は2以上である。

[0173] 式 (V) における  $X^{N^{\circ}}$  としては、フェニル基、ナフチル基、又は、トリステリルフェニル基が好ましく、ナフチル基、又は、トリステリルフェニル基がより好ましい。

式 (V) における  $Y^{N^{\circ}}$  としては、単結合又は炭素数1~3のアルキレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

$p$  及び  $q$  の和は、2~50であることが好ましく、10~30であること

がより好ましい。

また、式 (V) で表される化合物は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-$ 構造を有することが好ましい。rは、2～100の整数を表し、2～50であることが好ましく、10～30であることがより好ましい。

[0174] 本開示に用いることができるカチオン系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、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

[0175] 両性界面活性剤以外の界面活性剤は、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。

両性界面活性剤以外の界面活性剤の含有量は、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、現像液の全質量に対し、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましい。

また、上記現像液における両性界面活性剤の含有量は、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、上記現像液における両性界面活性剤以外の界面活性剤の含有量よりも多いことが好ましい。

更に、(上記現像液における両性界面活性剤の含有量) / (上記現像液における両性界面活性剤以外の界面活性剤の含有量) の値が、現像スラッジ抑制性及び耐傷性の観点から、0.8～10であることが好ましく、1.0～7であることがより好ましく、1.1～5であることが更に好ましく、2.0～4.0であることが特に好ましい。

[0176] ー水ー

上記現像液は、水を含むことが好ましい。

ここで水とは、純水、蒸留水、イオン交換水、水道水などを指し、また如何なる硬度の水でも使用可能である。

上記現像液における水の含有量は、50質量%以上であることが好ましい。また、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましい。

## [0177] ー有機溶剤ー

上記現像液は、現像性、及び、現像スラッジ抑制性の観点から、有機溶剤を含むことが好ましい。

上記有機溶剤は、常温（20℃）で液体状態の有機化合物であることが好ましい。

上記有機溶剤は、現像除去成分を可溶化する化合物が好ましい。また、上記有機溶剤は、20℃において、現像液の主成分である水に溶解することが好ましい。

現像除去成分は、現像液中の界面活性剤（両性界面活性剤、及び、両性界面活性剤以外の界面活性剤）によってミセル形成して可溶化されるか、又は、有機溶剤によって溶解されている。現像速度や現像液中の現像除去成分安定性の観点では有機溶剤を含むほうが有利であるが、1浴処理の場合には印刷汚れの点で不利となる。これは、現像後の非画像部上に付着していた現像液の有機溶剤が揮発すると、有機溶剤によって溶解されていた現像除去成分が析出し非画像部表面に付着してしまうためと考えている。従って、現像性が問題なければ、有機溶剤は含有量が少ない方が好ましい。有機溶剤の含有量は、5質量%未満であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましい。

[0178] また、上記有機溶剤は、20℃における水への溶解度が1.5g/100ml～7.0g/100mlのものが好ましい。より好ましくは、2.5g/100ml～5.0g/100mlのものである。

本開示に使用可能な有機溶剤として具体的には、1-ペンタノール（2.7g/100ml）、2-ペンタノール（4.5g/100ml）、3-ペンタノール（5.2g/100ml）、2-メチル-1-ブタノール（3.0g/100ml）、3-メチル-1-ブタノール（2.7g/100ml）、3-メチル-2-ブタノール（5.6g/100ml）、ネオペンチルアルコール（3.5g/100ml）、4-メチル-2-ペンタノール（2

、0 g / 100 ml)、ベンジルアルコール(4.0 g / 100 ml)、エチレングリコールモノフェニルエーテル(2.7 g / 100 ml)、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル(4.4 g / 100 ml)、酢酸プロピル(1.6 g / 100 ml)、酢酸イソプロピル(4.3 g / 100 ml)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(6.5 g / 100 ml)、ジエチルケトン(1.7 g / 100 ml)、2-ペンタノン(4.0 g / 100 ml)、メチルイソブチルケトン(1.9 g / 100 ml)等が挙げられる。これらは、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ベンジルアルコールが好ましく挙げられる。

[0179] 上記現像液のpHは、10以上12未満であり、現像スラッジ抑制性の観点から、10.2~11.8にあることが好ましく、10.5~11.5であることがより好ましい。

[0180] 上記現像液は、pHの調整、非画像部画像記録層の溶解を補助する目的で、補足的にアルカリ剤を含有してもよい。アルカリ剤としては、例えば金属水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩、及び、有機アルカリ剤を挙げることができる。

金属水酸化物としては、アルカリ金属水酸化物であることが好ましく、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、又は、水酸化カリウムであることがより好ましい。

炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。

また、有機アルカリ剤としては、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

、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等のアミン化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

中でも、金属水酸化物、又は、有機アルカリ剤が好ましく、有機アルカリ剤がより好ましく、アミン化合物が特に好ましい。

これらのアルカリ剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0181] 以下に、上記現像液におけるその他の成分に関して記載する。

[0182] 画像記録層現像除去後の非画像部表面保護などの目的で、上記現像液には、水溶性高分子化合物を含有することが好ましい。

本開示に用いることができる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

水溶性高分子化合物の好ましい酸価は、 $0\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$ である。

酸価の測定は、 $0.1\text{ mol/L}$ 水酸化ナトリウム水溶液（富士フィルム和光純薬（株）製）で、一般的な自動滴定装置を用いて滴定することにより、行うことができる。

[0183] 上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品としてソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が $10\text{ mPa}\cdot\text{sec} \sim 100\text{ mPa}\cdot\text{sec}$ の範囲にあるものである。

[0184] 上記澱粉としては、かんしょ澱粉、ばれいしょ澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉及びコーンスターチ等、更にこれらの変性澱粉や澱粉誘導体が挙げられる。

変性澱粉は、酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作製することができる。

澱粉誘導体としては、ブリティッシュガム等の焙焼澱粉、酵素デキストリン及びシャーディングーデキストリン等の酵素変成デキストリン、可溶化澱粉に示される酸化澱粉、変成アルファー化澱粉及び無変成アルファー化澱粉等のアルファー化澱粉、燐酸澱粉、脂肪澱粉、硫酸澱粉、硝酸澱粉、キサントゲン酸澱粉及びカルバミン酸澱粉等のエステル化澱粉、カルボキシアルキル澱粉、ヒドロキシアルキル澱粉、スルフォアルキル澱粉、シアノエチル澱粉、アリル澱粉、ベンジル澱粉、カルバミルエチル澱粉、ジアルキルアミノ澱粉等のエーテル化澱粉、メチロール架橋澱粉、ヒドロキシアルキル架橋澱粉、燐酸架橋澱粉、ジカルボン酸架橋澱粉等の架橋澱粉、澱粉ポリアクリロアミド共重合体、澱粉ポリアクリル酸共重合体、澱粉ポリ酢酸ビニル共重合体、澱粉ポリアクリロニトリル共重合体、カオチン性澱粉ポリアクリル酸エステル共重合体、カオチン性澱粉ビニルポリマー共重合体、澱粉ポリスチレンマレイン酸共重合体、澱粉ポリエチレンオキサイド共重合体、澱粉ポリプロピレン共重合体等の澱粉グラフト重合体が好ましい。

[0185] 水溶性高分子化合物の中でも、大豆多糖類、澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース又はポリビニルアルコールが好ましく、アラビアガム又は澱粉がより好ましい。

水溶性高分子化合物は、2種以上を併用することもできる。

水溶性高分子化合物の現像液中における含有量は、0.1質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～10質量%がより好ましい。

[0186] 上記現像液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。

[0187] 湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパ

ン、ジグリセリン等が好適に用いられる。

湿潤剤は1種単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。

湿潤剤は、上記現像液の全質量に対し、0.1質量%～5質量%の量で使用されることが好ましい。

[0188] 防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。防腐剤は1種単独で用いてもよいが、種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

防腐剤の含有量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液の全質量に対して、0.01質量%～4質量%の範囲が好ましい。

[0189] キレート化合物としては、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、そのナトリウム塩；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或いはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。

キレート剤は現像液中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが好ましく選ばれる。

キレート剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%～1.0質量%であることが好ましい。

[0190] 消泡剤としては、一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) の5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化等がいずれも使用できる。

消泡剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%～1.0質量%の範囲が好ましい。

[0191] 有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。

有機酸の含有量は、現像液の全質量に対して、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。

[0192] 無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。

無機酸及び無機塩の含有量は、現像液の全質量に対して、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。

[0193] 上記現像工程における現像処理は、特に制限はなく、公知の方法により現像を行えばよいが、擦り部材を備えた自動処理機を用いて実施されることが好ましい。更に上記現像処理は、上記現像液などの供給手段を備えた自動処

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、画像記録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2006-235227号公報等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。

[0194] 本開示に好ましく使用でき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、及び、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、 $20\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 、毛の長さは、 $5\text{mm}\sim 30\text{mm}$ のものが好適に使用できる。

回転ブラシロールの外径は、 $30\text{mm}\sim 200\text{mm}$ が好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、 $0.1\text{m}/\text{sec}\sim 5\text{m}/\text{sec}$ が好ましい。

[0195] 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、図2に示すように、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、未露光部の画像記録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。

[0196] 本開示に使用される現像液は、常に新鮮な液を用いてもよいが、現像処理後の現像液を、フィルターを通して循環させて繰り返し使用することが好ましい。

[0197] 上記現像工程に用いられる現像液の濾過に使用するフィルターは、現像液に混入した異物を濾過できるものであれば、如何なるものでも使用可能である。フィルターの材質としてはポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、セルロース樹脂、コットン等が好ましく用いられる。また、その形態としては、交換可能なフィルターとして、ハウジング内にカートリッジの様式で收容されたものが好ましい。カートリッジは、例えばセルロース繊維製の濾紙に、強度補強、繊維離脱防止のため、エポキシ樹脂加工を施し、濾過面積を大きくするためにプリーツ状に成型したプリーツタイプ、多くの繊維からなるヤーン（繊維の束）を中心筒より緩やかな密度勾配が得られるよう巻き上げたデプスタイプ、或いはポリエチレン等のプラスチック製ケースに吸着剤を収納させるか、又は、主に樹脂、セルロース、ガラス繊維及び吸水性ポリマーによって構成されたメディアに活性炭などの吸着剤を担持させた吸着タイプのもものが好ましい。この吸着剤としては、シリカゲル、活性炭、活性アルミニウム、モレキュラーシーブ、クレー及び超吸収性繊維、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、過マンガン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム及び活性金属から選択された材料、及び、各種フィルターに用いられるイオン交換体を用いることができる。

入手可能なフィルターとして、アドバンテック東洋（株）製のカートリッジフィルター「TCWタイプ」、「TCPタイプ」、「TCSタイプ」などが好ましく用いられる。

フィルターのメッシュ径としては、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0198] なお、本開示において、現像工程の後に乾燥工程を設けることは任意に可能である。特に自動処理機の最後の工程に設けることが好ましい。

上記乾燥工程は、ローラーニップで現像液のほとんどを除去した後に、任意の温度の乾燥風を吹き付けることにより行われることが好ましい。

## 実施例

[0199] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。また、化合物の構成単位の右下の数字は、特に断りのない限り、モル比を表す。

[0200] (実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 7)

### <アルミニウム支持体 1 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 °C 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  $\mu\text{m}$  のパミスー水懸濁液 (比重 1.1  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45 °C 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 °C で 20 質量% 硝酸水溶液に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3  $\text{g}/\text{m}^2$  であった。

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 °C 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  $\text{A}/\text{dm}^2$ 、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  $\text{C}/\text{dm}^2$  であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

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 °C の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50  $\text{C}/$

d m<sup>2</sup>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%硫酸水溶液（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15 A/d m<sup>2</sup>で2.5 g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

更に、100℃の水蒸気を1.033×10<sup>5</sup> Paの圧力で上記の陽極酸化皮膜に8秒間吹き付けて、封孔処理を行った。

次に陽極酸化処理によって得られたアルミニウム支持体を、純水にポリビニルホスホン酸（PCAS社製）を0.4質量%溶解させた53℃の処理液に10秒浸漬し、ニップロールにて余剰の処理液を完全に除去し、アルミニウム支持体1を作製した。

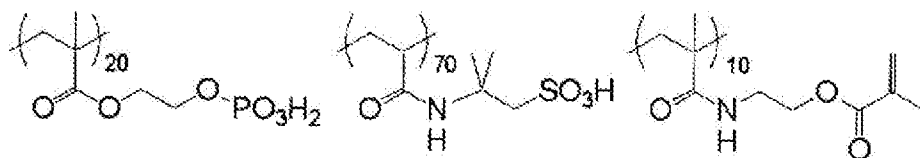
#### [0201] <下塗り層の形成>

次に、上記アルミニウム支持体1上に、下記下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が20 mg/m<sup>2</sup>になるよう塗布して、下塗り層を有する支持体を作製した。

#### [0202] [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

#### [0203] [化23]



下塗り層用化合物（1）

#### [0204] <画像記録層の形成>

上記下塗り層上に、表2に記載の下記画像記録層塗布液1～3のいずれかをバー塗布した後、100℃60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g

／m<sup>2</sup>の画像記録層を形成した。

[0205] -画像記録層塗布液1の組成-

下記バインダーポリマー：0.23質量部

ウレタンメタクリレートオリゴマー（グリセロールジメチルアクリレート、グリセロールモノメチルアクリレート、プロピレングリコールメタクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートの反応から形成した。）：0.38質量部

エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（新中村化学工業（株）製NKエステルBPE500）：0.06質量部

下記重合開始剤-1：0.07質量部

下記増感色素-1：0.04質量部

連鎖移動剤（メルカプトベンゾチアゾール）：0.005質量部

顔料（ヘリオゲンブルー7565のポリマー分散物）：0.038質量部

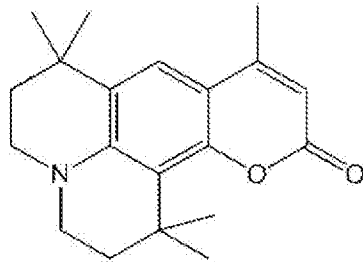
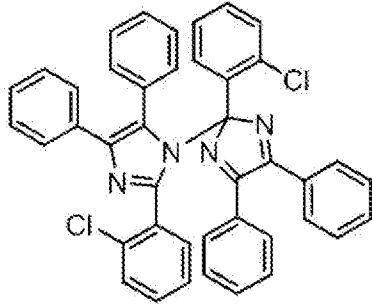
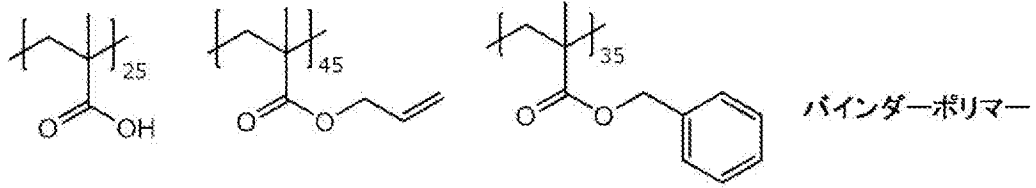
界面活性剤（BYK社製BYK307）：0.002質量部

フェノキシエタノール：10.35質量部

アセトン：1.15質量部

[0206]

[化24]



[0207] なお、上記バインダーポリマーにおける各構成単位の括弧の右下の数値は、質量比を表す。

[0208] -画像記録層塗布液2の組成-

画像記録層塗布液1のバインダーポリマーを、下記バインダーポリマーに変更した以外は、画像記録層塗布液1と同様にして調製した。

[0209] -画像記録層塗布液3の組成-

下記バインダーポリマー：4.09質量部

SR399（サトマー・ジャパン（株）製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）：2.66質量部

NK-Ester A-DPH（新中村化学工業（株）製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）：2.66質量部

CD9053（サトマー・ジャパン（株）製、3官能有機酸のエステル化合物）：0.53質量部

ビス-tert-ブチルフェニルヨードニウム テトラフェニルボレート：0.

96質量部

Fluor N2900 (Cytrox社製界面活性剤) : 0.11質量部

下記Pigment 1 : 0.73質量部

下記赤外線吸収剤 : 0.27質量部

ホスマーPE (ユニケミカル(株)製) : 0.55重量部

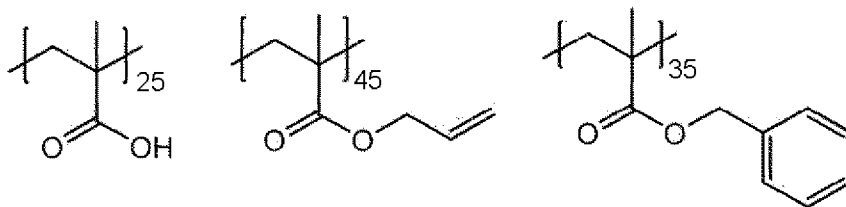
イオン交換水 : 13.77質量部

1-メトキシ-2-プロパノール : 48.18質量部

2-ブチロラクトン : 13.77質量部

2-ブタノン : 61.94質量部

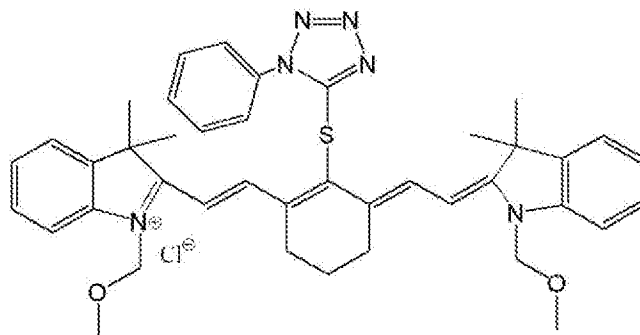
[0210] [化25]



### バインダーポリマー

[0211] なお、上記バインダーポリマーにおける各構成単位の括弧の右下の数値は、質量比を表す。

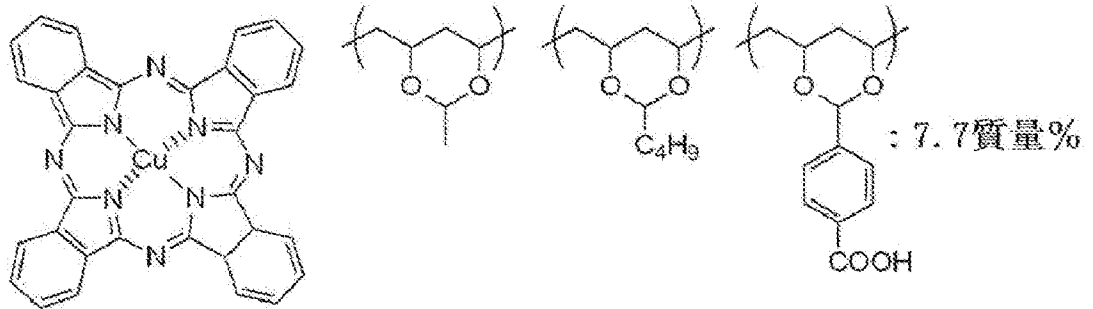
[0212] [化26]



### 赤外線吸収剤

[0213]

[化27]



Irgalith Blue GLVO (C.I. Pigment Blue 15:4) : 76.9質量%      Disperbyk 167 : 15.4質量%  
 : 7.7質量%

Pigment 1

[0214] <保護層の形成>

上記画像記録層上に、表2に記載のように、下記組成の保護層塗布液1をバー塗布した後、120℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m<sup>2</sup>の保護層を形成して各平版印刷版原版を得た。

[0215] -保護層塗布液1の組成-

PVA-1 (ポリビニルアルコール、ゴーセランL-3266、日本合成化学(株)製) : 0.61質量部

PVA-2 (ポリビニルアルコール、ニチゴー G-ポリマー AZF8035、日本合成化学(株)製) : 0.32質量部

界面活性剤 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス710、日本エマルジョン(株)製) : 0.002質量部

水 : 1.3質量部

[0216] <露光>

表2に記載のように、下記露光条件1又は2により、平版印刷版原版の露光を行った。

[0217] -露光条件1-

得られた平版印刷版原版を、Fujifilm Electronic Imaging (FFEI) 社製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600 (InGaN系半導体レーザー (発光波長405nm±1

0nm／出力30mW)を搭載)により画像露光した。画像描画は、解像度2,438dpi(dot per inch)で、富士フィルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、版面露光量0.05mJ/cm<sup>2</sup>で行った。

[0218] -露光条件2-

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富士フィルム(株)製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1,000rpm(回毎分)、レーザー出力70%、解像度2,400dpi(dot per inch)の条件で露光した。

[0219] <現像処理>

表2に記載の現像液を使用し、表2に記載の下記現像条件1又は2により、平版印刷版原版の現像を行い、各平版印刷版を作製した。

[0220] -現像条件1-

表2に記載の現像液を用い、図1に示す構造の自動現像処理機にて、プレヒート100℃で10秒、現像液中への浸漬時間(現像時間)が20秒となる搬送速度にて現像処理を実施し、平版印刷版を得た。

なお、図1に示す自動現像処理機は、平版印刷版原版(以下「PS版」ともいう。)100を現像前に全面加熱処理する前加熱部104、PS版100を現像する現像部106、現像後のPS版100を乾燥する乾燥部110を備えている。画像露光されたPS版100は、搬入口から搬入ローラ112により前加熱部104に搬入され、加熱室105において加熱処理される。加熱室105には、串ローラ114が設けられている。また、加熱室105には図示しない発熱手段、温風供給手段等の加熱手段が設けられている。次いで、PS版100は、搬送ローラ116により現像部106へ搬送される。現像部106の現像槽120内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ122、ブラシローラ124、スクイズローラ126が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ128が備えられている。PS版100は搬送ローラ122により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシロー

ラ 1 2 4 を回転させることにより P S 版 1 0 0 の非画像部の除去を行なって現像処理される。現像処理された P S 版 1 0 0 はスクイズローラ（搬出ローラ） 1 2 6 により次の乾燥部 1 1 0 へ搬送される。

乾燥部 1 1 0 は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ 1 3 6、一對の串ローラ 1 3 8 が設けられている。また、乾燥部 1 1 0 には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部 1 1 0 には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥された P S 版 1 0 0 は排出口から排出されて、P S 版に対する自動現像装処理が完了する。

[0221] ー現像条件 2 ー

露光済み原版を、表 2 に記載の現像液を用い、図 2 に示す 1 浴処理用自動現像装置を使用して現像処理した後、ドライヤーで乾燥した。

[0222] <使用した現像液 1 ~ 1 5 の組成>

上記現像処理において使用した現像液 1 ~ 1 5 の組成を、下記表 1 に示す。

なお、表 1 における p H 欄以外の各数値は、各成分の量を表し、また、各成分の量の単位は、質量部である。

また、表 1 において、ジエタノールアミンは、表 1 に p H となる量を添加した。

[0223]

[表1]

	現像液1	現像液2	現像液3	現像液4	現像液5	現像液6	現像液7	現像液8	現像液9	現像液10	現像液11	現像液12	現像液13	現像液14	現像液15
ソフタゾリンLPB-R (N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルペルベタイン) 川研ファインケミカル(株)製 有効成分30%	833	-	-	833	833	833	833	833	833	-	833	833	1667	-	-
Amphotensid B5 (ヤシ油脂肪酸アミドプロピルペルベタイン) Zschimmer & Schwarz社製 有効成分46%	-	543	-	-	-	-	-	-	-	543	-	-	-	-	-
ソフタゾリンLAO (N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルアルミニウムオキシド) 川研ファインケミカル(株)製 有効成分30%	-	-	833	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ニューコールB10(ポリオキソエチレンβ ナブチルエーテル) 日本乳化剤(株)製 有効成分100%	250	250	250	-	-	-	-	-	250	-	250	-	-	500	-
Emulsogen TS 160(トリスチリルエーテル) CLARIANT社製 有効成分100%	-	-	-	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
サーフィノール465 AIR PRODUCTIONS社製 有効成分100%	-	-	-	-	250	-	-	-	-	250	-	-	-	-	-
ベレックスNBL(アルキルナフトレンスルホン酸ナトリウム) 花王(株)製 有効成分35%	-	-	-	-	-	714	-	-	-	-	-	714	-	-	1428
ハイオニンA-32-B (アルキルスルホン酸ナトリウム) 竹本油脂(株)製 有効成分40%	-	-	-	-	-	-	625	-	-	-	-	-	-	-	-
QBA-222 (トリエチルベンジルアンモニウムクロライド) 竹本油脂(株)製 有効成分50%	-	-	-	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-
ベンジルアルコール	-	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-
ジエタノールアミン	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整	下記 pHに 調整
ピロリン酸カリウム	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
水	8717	9007	8717	8717	8717	8467	8342	8467	8517	9007	8717	8252	8133	9300	8371
pH	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12.2	9.8	9.8	11	11	11

## [0224] &lt;評価&gt;

得られた平版印刷版原版を用い、以下の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

## [0225] &lt;処理性評価（現像スラッジ抑制性評価）&gt;

表2に記載の現像液1Lあたり平版印刷版原版20m<sup>2</sup>の処理を行った後、現像液を抜いて処理浴底部及びフィルター部での現像スラッジの堆積を観察し、このときの汚れの発生程度を、下記の指標で評価し、現像スラッジ抑制性のランクとした。

- 5：堆積がなく良好である。
- 4：若干の堆積が発生するが、問題ない。
- 3：若干の堆積が発生するが、流水で洗浄でき、実用上問題がない。
- 2：堆積が発生するが、こすり洗いで洗浄でき、許容レベルである。
- 1：堆積が発生し、処理性に問題を引き起こす。

## [0226] &lt;耐傷性評価&gt;

得られた平版印刷版原版を合紙（第一コンテナ（株）製のF合紙）と交互に積層し、平版印刷版原版積層体を作製した。得られた平版印刷版原版積層体を1mの高さに積み上げ、10分間振動させた後（振動数範囲5Hz～55Hz）、表2に記載の条件により露光及び現像を行い、その際の非画像部の傷の発生状態を目視にて評価した。評価尺度としては、下記の判定基準を用いた。

- 5：傷なし。
- 4：肉眼では確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能な傷が1か所あり。
- 3：肉眼では確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能な傷が数か所あり。
- 2：複数個所に肉眼で確認可能な傷あり。
- 1：全面にわたり傷あり。

## [0227] &lt;耐刷性評価&gt;

印刷枚数を増やしていくと徐々に平版印刷版上に形成された画像記録層の画像が摩耗しインキ受容性が低下するため、これに伴い、印刷用紙における画像のインキ濃度が低下する。得られた平版印刷版を、印刷機（リスロン、小森コーポレーション（株）製）、インキ（Values-G（N）墨インキ、DIC（株）製）、湿し水（Ecology-2（富士フイルム（株）製）／水道水＝2／8（容量比））、印刷用紙（特菱アート紙、連量：76.5kg、三菱製紙（株）製）を用いて印刷を行った。耐刷性の指標としては、インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により評価した。

[0228] [表2]

	支持体	画像記録層塗布液	保護層塗布液	露光条件	現像条件	現像液	現像スラッジ抑制性	耐傷性	耐刷性(枚数)
実施例1	1	1	1	1	1	1	5	5	18万
実施例2	1	1	1	1	1	2	4	5	20万
実施例3	1	1	1	1	1	3	4	4	20万
実施例4	1	1	1	1	1	4	5	5	18万
実施例5	1	1	1	1	1	5	3	4	18万
実施例6	1	1	1	1	1	6	5	5	18万
実施例7	1	1	1	1	1	7	3	4	20万
実施例8	1	1	1	1	1	8	3	3	20万
実施例9	1	1	1	1	1	9	5	5	18万
実施例10	1	3	1	2	2	9	5	5	16万
比較例1	1	1	1	1	1	10	2	3	12万
比較例2	1	1	1	1	1	11	2	3	16万
比較例3	1	1	1	1	1	12	2	3	16万
比較例4	1	1	1	1	1	13	1	3	16万
比較例5	1	1	1	1	1	14	1	1	16万
比較例6	1	1	1	1	1	15	1	1	16万
比較例7	1	2	1	1	1	1	1	5	10万

[0229] 表2に示す結果より、比較例1～7における平版印刷版の作製方法に比べ、本開示に係る平版印刷版の作製方法である実施例1～10のいずれにおいても、現像スラッジ抑制性に優れることが判る。

また、表2に示す結果より、本開示に係る平版印刷版の作製方法である実

施例 1 ～ 10 のいずれにおいても、耐傷性及び耐刷性に優れた平版印刷版が得られることが判る。

[0230] 2018年7月26日に出願された日本国特許出願第2018-140598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。

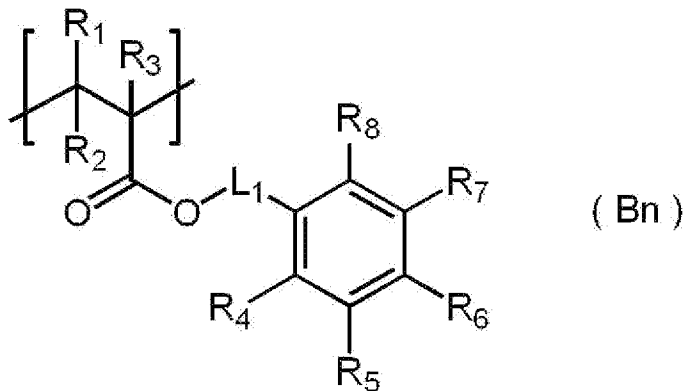
### 符号の説明

[0231] 61：回転ブラシロール、62：受けロール、63：搬送ロール、64：搬送ガイド板、65：スプレーパイプ、66：管路、67：フィルター、68：給版台、69：排版台、70：現像液タンク、71：循環ポンプ、72：平版印刷版原版、100：平版印刷版原版、104：前加熱部、105：加熱室、106：現像部、110：乾燥部、112：搬入ローラ、114：串ローラ、116：搬送ローラ、120：現像槽、122：搬送ローラ、124：ブラシローラ、126：スクイズローラ、128：バックアップローラ、136：ガイドローラ、138：串ローラ、D：平版印刷版原版的搬送方向

## 請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版を露光する工程、及び、  
 pHが10以上12未満の現像液により現像処理を行う工程を含み、  
 、  
 前記画像記録層は、下記式（Bn）で表される構成単位を有するバインダー、光重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、  
 前記現像液が、両性界面活性剤と、両性界面活性剤以外の界面活性剤とを含む  
 平版印刷版の作製方法。

[化1]



式（Bn）中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R_4 \sim R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表し、 $L_1$ は二価の連結基を表す。

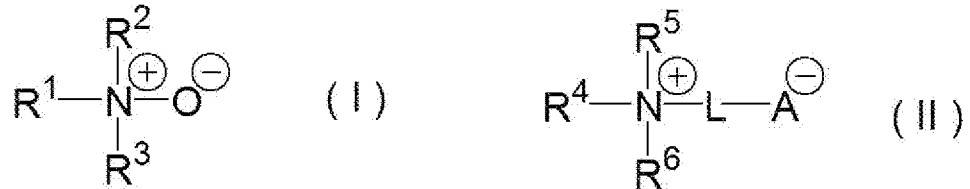
- [請求項2] 前記露光する工程における前記露光を、波長760nm～1,200nmのレーザー光により行う請求項1に記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項3] 前記露光する工程における前記露光を、波長250nm～420nmのレーザー光により行う請求項1に記載の平版印刷版の作製方法。
- [請求項4] 前記現像処理を行う工程後に、現像処理して得られた平版印刷版を水洗する工程を含まない請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の

平版印刷版の作製方法。

[請求項5]

前記両性界面活性剤が、下記式 (I) 又は式 (II) で表される化合物を含む請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

[化2]



式 (I) 及び式 (II) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、前記  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  における前記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ )、エーテル結合 ( $-\text{O}-$ )、及び、アミド結合 ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、前記  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$  における前記アルキル基のアルキル鎖中にエステル結合 ( $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ )、エーテル結合 ( $-\text{O}-$ )、及び、アミド結合 ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ ) よりなる群から選択される連結基を有していてもよく、L はアルキレン基を表し、A はカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

[請求項6]

前記両性界面活性剤が、前記式 (II) で表される化合物を含む請求項 5 に記載の平版印刷版の作製方法。

[請求項7]

前記  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$  のうちの少なくとも 1 つが、前記アルキル基のアルキル鎖中に、エステル結合、アミド結合、及び、エーテル結合よりなる群から選択される連結基を有し、かつ A がカルボン酸イオンである請求項 6 に記載の平版印刷版の作製方法。

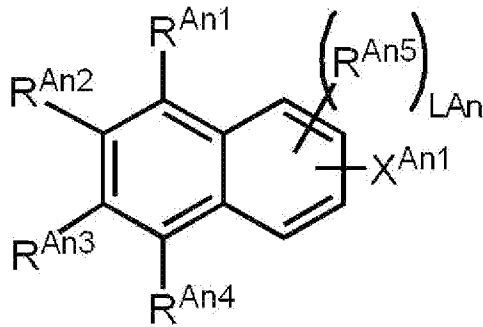
[請求項8]

前記両性界面活性剤以外の界面活性剤が、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の界面活性剤である請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

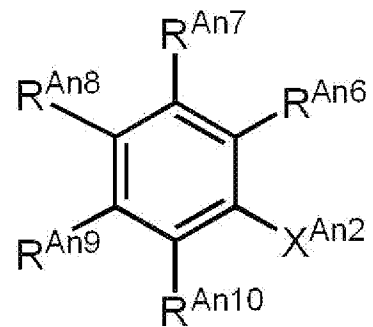
[請求項9] 前記アニオン性界面活性剤が、芳香環構造と、スルホン酸塩構造、カルボン酸塩構造、及びリン酸塩構造よりなる群から選択される少なくとも1種の構造とを有する化合物である請求項8に記載の平版印刷版の作製方法。

[請求項10] 前記アニオン性界面活性剤が、下記式 (III) 又は式 (IV) で表される化合物である請求項9に記載の平版印刷版の作製方法。

[化3]



( III )

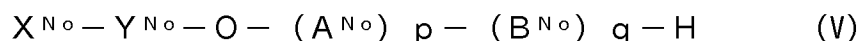


( IV )

式 (III) 及び式 (IV) 中、R<sup>An1</sup>~R<sup>An10</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、L<sup>An</sup>は1~3の整数を表し、X<sup>An1</sup>及びX<sup>An2</sup>はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、R<sup>An1</sup>~R<sup>An5</sup>の炭素数の総和が3以上であり、R<sup>An6</sup>~R<sup>An10</sup>の炭素数の総和が3以上である。

[請求項11] 前記ノニオン性界面活性剤が、芳香環構造と、アルキレンオキシ鎖構造とを有する化合物である請求項8~請求項10のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

[請求項12] 前記ノニオン性界面活性剤が、下記式 (V) で表される化合物である請求項11に記載の平版印刷版の作製方法。



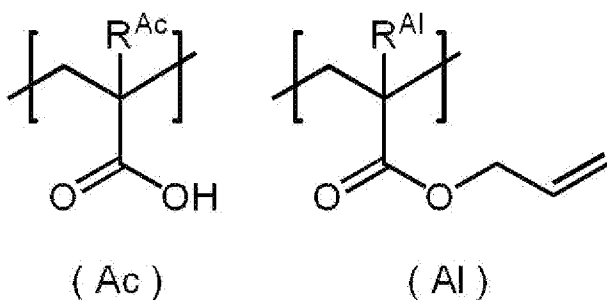
式 (V) 中、X<sup>N°</sup>は芳香族基を表し、Y<sup>N°</sup>は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基を表し、A<sup>N°</sup>及びB<sup>N°</sup>は互いに異なる基であって、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-を表し、p及

びqはそれぞれ独立に、0～100の整数を表し、p及びqの和は2以上である。

[請求項13] 前記現像液が、有機溶剤を含む請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

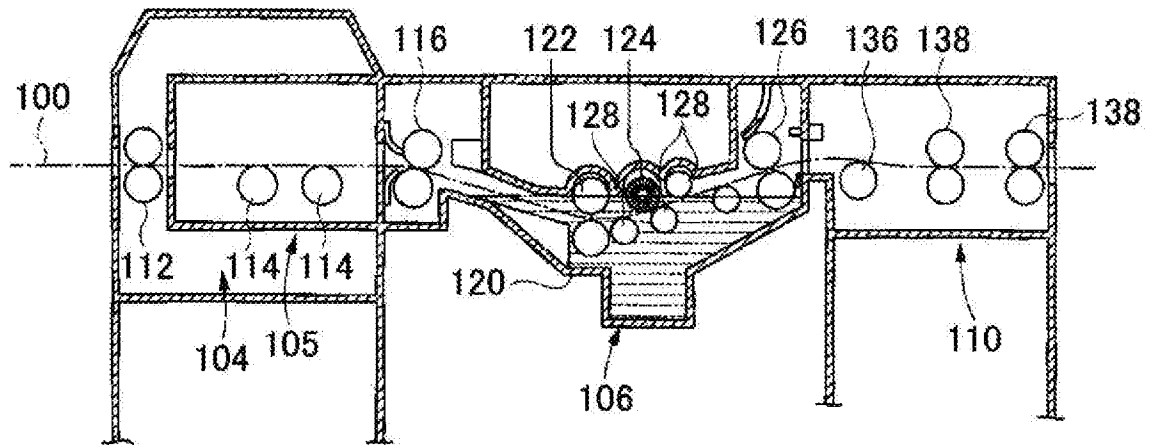
[請求項14] 前記バインダーが、下記式(Ac)で表される構成単位、及び、下記式(AI)で表される構成単位を更に有する請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

[化4]

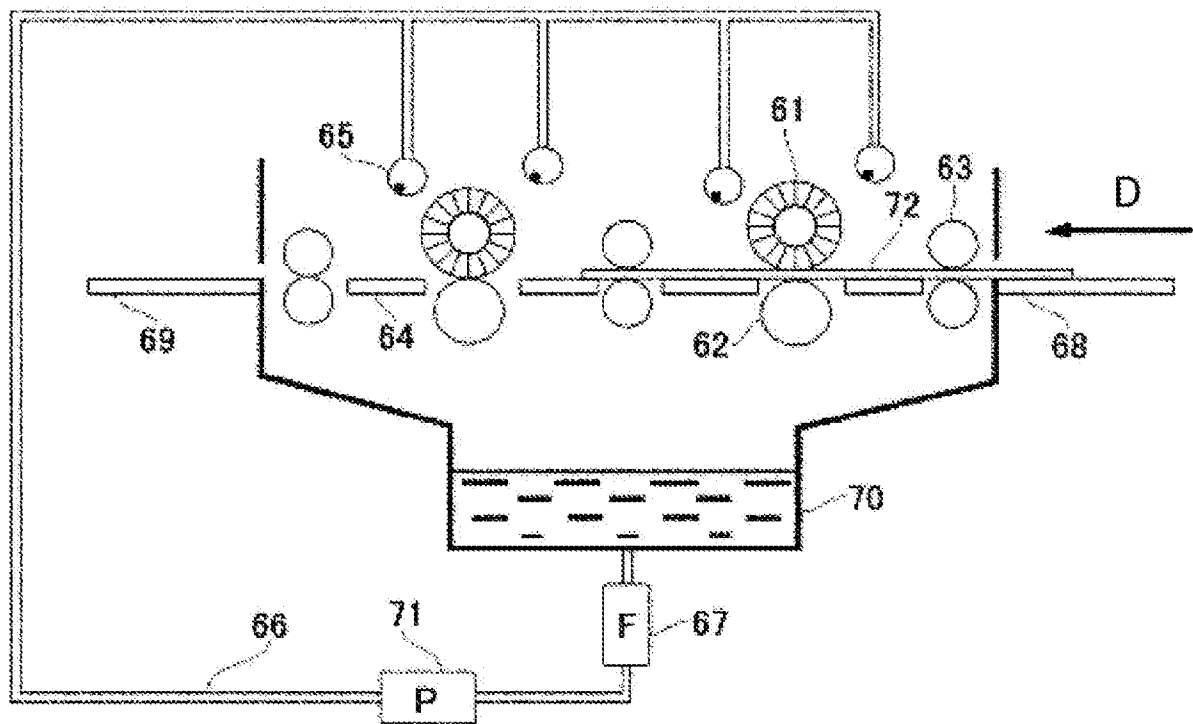


式(Ac)及び式(AI)中、R<sup>Ac</sup>及びR<sup>AI</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/027419

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. G03F7/32 (2006.01) i, B41C1/10 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i,  
 G03F7/038 (2006.01) i, G03F7/20 (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)  
 Int.Cl. G03F7/32, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/038

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	JP 2009-251582 A (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) 29 October 2009, claims, paragraphs [0039], [0066]-[0069], [0131]-[0157], examples 14-18, 21-22 (Family: none)  JP 2011-180291 A (FUJIFILM CORP.) 15 September 2011, claims & US 2012/0322009 A1, claims & EP 2541326 A1 & AU 2011221304 A & CN 102782583 A	1-3, 5-8, 11-13 4, 9-10, 14  1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 September 2019 (11.09.2019)	Date of mailing of the international search report 24 September 2019 (24.09.2019)
---	--

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/JP2019/027419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-086344 A (FUJIFILM CORP.) 23 April 2009, claims & US 2009/0148793 A1, claims & EP 2042312 A2	1-14
P, A	WO 2019/044431 A1 (FUJIFILM CORP.) 07 March 2019, claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, B41C1/10(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(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（IPC））  
 Int.Cl. G03F7/32, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/038

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2019年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2019年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2019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）  
 CPlus/REGISTRY (STN)

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 A A	JP 2009-251582 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2009.10.29, [特許請求の範囲], [0039], [0066] - [0069], [0131] - [0157], 実施例14-18, 21-22 (ファミリーなし)  JP 2011-180291 A (富士フイルム株式会社) 2011.09.15, [特許請求の範囲] & US 2012/0322009 A1 Claims & EP 2541326 A1 & AU 2011221304 A & CN 102782583 A	1-3, 5-8, 11-13 4, 9-10, 14  1-14

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	の日の後に公表された文献
「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 11.09.2019	国際調査報告の発送日 24.09.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 塚田 剛士 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	8359
---	--	----	------

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
A	JP 2009-086344 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 23, [特許請求の範囲] & US 2009/0148793 A1 Claims & EP 2042312 A2	1-14
P, A	WO 2019/044431 A1 (富士フイルム株式会社) 2019. 03. 07, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14