

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5286350号
(P5286350)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日(2013.6.7)

(51) Int.Cl.		F I	
B 4 1 N	1/14	(2006.01)	B 4 1 N 1/14
G 0 3 F	7/00	(2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5
G 0 3 F	7/038	(2006.01)	G 0 3 F 7/038 5 0 1
			G 0 3 F 7/038 5 0 3

請求項の数 10 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-294338 (P2010-294338)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年12月28日(2010.12.28)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2012-139921 (P2012-139921A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成24年7月26日(2012.7.26)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成24年6月13日(2012.6.13)	(72) 発明者	金久 真由子 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
		(72) 発明者	大橋 秀和 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版、その製版方法、及び、その平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面親水性の支持体上に、熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有し、露光後に前記画像記録層における非露光部が現像処理により除去され得る平版印刷版原版であって、前記熱可塑性微粒子ポリマーの含有量が画像記録層固形分の40～95質量%であり、前記高分子化合物が主鎖が三つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した高分子主鎖の側鎖に親水性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】

親水性基がカルボキシル基若しくはその塩、スルホ基若しくはその塩、及びポリエチレンオキシ基の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

熱可塑性微粒子ポリマーが架橋性基を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

主鎖が三つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した高分子主鎖の側鎖に熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基を有することを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項5】

熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基及び星型形状を有する高分子化合物の熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基が、共にエチレン性不飽和性基であることを特徴とする請求項 4 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

画像記録層が重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

画像記録層が印刷インキ及び湿し水のうち少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光した後、又は、レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して、画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、pH 2 ~ 12 の水溶液により現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項 10】

pH 2 ~ 12 の水溶液により現像した後に、加熱処理することを特徴とする請求項 9 に記載の平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版、その製版方法、及び、その平版印刷方法に関する。特にコンピュータ等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版に好適に用いられる平版印刷版原版、その製版方法、及び、その平版印刷方法に関する。

【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、紙等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、従来は、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）を用い、PS版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、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溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

【0003】

この分野の最近の進歩によって、現在、平版印刷版は、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術によって得られるようになってきている。すなわち、レーザーやレーザーダイオードを用いて、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版原版を走査露光し、現像して平版印刷版が得られる。

【0004】

上記進歩に伴って、平版印刷版原版に関わる課題は、CTP技術に対応した画像形成特性、印刷特性、物理特性などの改良へと変化してきている。また、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版に関わるもう一つの課題として、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

上記の環境課題に対して、現像あるいは製版の簡易化や無処理化が指向されている。簡易な製版方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が行われている。すなわち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

また、簡易現像の方法としては、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ではなく、pHが中性に近いフィニッシャー又はガム液によって行う「ガム現像」と呼ばれる方法も行われている。

【 0 0 0 6 】

上述のような製版作業の簡易化においては、作業のしやすさの点から明室又は黄色灯下で取り扱い可能な平版印刷版原版及び光源を用いるシステムが好ましいので、光源としては、波長760～1200nm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が用いられる。

【 0 0 0 7 】

機上現像可能な又はガム現像可能な平版印刷版原版としては、特許文献1及び特許文献2に熱可塑性微粒子ポリマーを画像形成層に使用した平版印刷版原版と製版方法が記載されている。また、特許文献3及び特許文献4には反応性基を有する熱可塑性微粒子ポリマーを画像形成層に使用した平版印刷版原版と製版方法が記載されている。しかしながら、これら技術は良好な現像性と高い耐刷性とを共に得るにはまだ不十分であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 - 1 2 3 3 8 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 2 5 5 5 2 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 2 6 0 5 5 4 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 3 - 3 1 6 0 2 1 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、耐刷性と現像性が両立できる平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法及び平版印刷方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者は、鋭意研究の結果、熱可塑性微粒子ポリマーを含有する画像記録層に、主鎖が3つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖に親水性の側鎖を有する高分子化合物（以下、星型ポリマーとも称する）を含有させることによって上記課題を解決できた。

〔 1 〕

表面親水性の支持体上に、熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有し、露光後に前記画像記録層における非露光部が現像処理により除去され得る平版印刷版原版であって、前記熱可塑性微粒子ポリマーの含有量が画像記録層固形分の40～95質量%であり、前記高分子化合物が主鎖が三つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した高分子主鎖の側鎖に親水性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

〔 2 〕

親水性基がカルボキシル基若しくはその塩、スルホ基若しくはその塩、及びポリエチレンオキシ基の少なくともいずれかであることを特徴とする〔1〕に記載の平版印刷版原版。

〔 3 〕

熱可塑性微粒子ポリマーが架橋性基を有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の平版印刷版原版。

10

20

30

40

50

〔 4 〕

主鎖が3つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した高分子主鎖の側鎖に熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基を有することを特徴とする〔 3 〕に記載の平版印刷版原版。

〔 5 〕

熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基及び星型形状を有する高分子化合物の熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基が、共にエチレン性不飽和性基であることを特徴とする〔 4 〕に記載の平版印刷版原版。

〔 6 〕

画像記録層が重合開始剤を含有することを特徴とする〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

10

〔 7 〕

画像記録層が印刷インキ及び湿し水のうち少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

〔 8 〕

〔 7 〕に記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光した後、又は、レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して、画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

〔 9 〕

20

〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、pH 2～12の水溶液により現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

〔 10 〕

pH 2～12の水溶液により現像した後に、加熱処理することを特徴とする〔 9 〕に記載の平版印刷版の製版方法。

本発明は、前記〔 1 〕～〔 10 〕に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記1～10）についても記載している。

【 0 0 1 1 】

1．表面親水性の支持体上に、熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、高分子化合物が主鎖が3つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した高分子主鎖の側鎖に親水性基を有することを特徴とする平版印刷版原版。

30

2．親水性基がカルボキシル基若しくはその塩、スルホ基若しくはその塩、及びポリエチレンオキシ基の少なくともいずれかであることを特徴とする前記1に記載の平版印刷版原版。

3．熱可塑性微粒子ポリマーが架橋性基を有することを特徴とする前記1又は前記2に記載の平版印刷版原版。

4．主鎖が3つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した高分子主鎖の側鎖に熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基を有することを特徴とする前記3に記載の平版印刷版原版。

40

5．熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基及び星型形状を有する高分子化合物の熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する基が、共にエチレン性不飽和性基であることを特徴とする前記4に記載の平版印刷版原版。

6．画像記録層が重合開始剤を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

7．画像記録層が印刷インキ及び湿し水のうち少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする前記1～6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

8．前記7に記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光した後、又は、レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して、画像記録層の未露光部分を除去し、印

50

刷する平版印刷方法。

9. 前記1～6に記載の平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、pH2～12の水溶液により現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

10. pH2～12の水溶液により現像した後に、加熱処理することを特徴とする前記9に記載の平版印刷版の製版方法。

【0012】

本発明の作用機構は明確ではないが、用いる高分子化合物が星型ポリマーであることにより、従来の直鎖ポリマーよりも、画像記録層中での熱可塑性微粒子ポリマーの分散性が上がり、均一に分散されることで、現像性がより良化するとともに熱可塑性微粒子ポリマーの熱融着効率が上がり耐刷性も向上したと推察される。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、耐刷性と現像性が両立した平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法及び平版印刷方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】星型ポリマーの主鎖構造を示す模式図である。

【図2】自動現像処理機の構造を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

〔画像記録層〕

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤、及び主鎖が3つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖に親水性の側鎖を有する高分子化合物を含有する。

20

【0016】

〔熱可塑性微粒子ポリマー〕

本発明では、 T_g が60以上である熱可塑性微粒子ポリマーを含むことが好ましい。 T_g が異なる熱可塑性微粒子ポリマーを2種以上混ぜる場合には、これらの熱可塑性微粒子ポリマーの少なくとも1種類の T_g が60以上である必要があることが好ましい。

T_g が60以上の熱可塑性微粒子ポリマー（以下、単に熱可塑性微粒子ポリマーともいう）としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、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EP931647号公報などに記載の熱可塑性微粒子ポリマーを好適なものとして挙げるができる。

30

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などのモノマーのホモポリマー又はコポリマーあるい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、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。

【0017】

また、本発明の平版印刷版原版の画像記録層に含まれる熱可塑性微粒子ポリマーとしては、粒子サイズの異なる少なくとも2種類から成ること又は T_g の異なる少なくとも2種類を使用してもよい。

40

上記のことで、画像部の皮膜硬化性が更に向上し、平版印刷版とした場合に耐刷性がより一層向上する。

たとえば熱可塑性微粒子ポリマーとして粒子サイズが同じものを用いた場合には、熱可塑性微粒子ポリマー間にある程度の空隙が存在することになり、前記ヒートモード露光等により該熱可塑性微粒子ポリマーを溶融固化させても皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。しかしながら、熱可塑性微粒子ポリマーとして粒子サイズが異なるものを用いた場合、熱可塑性微粒子ポリマー間にある空隙率を低くすることができ、その結果、

50

ヒートモード露光後の画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

また熱可塑性微粒子ポリマーとしてTgが同じものを用いた場合には、前記ヒートモード露光等による画像記録層の温度上昇が不十分なとき、該熱可塑性微粒子ポリマーが十分に溶融固化せず皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。これに対して、熱可塑性微粒子ポリマーとしてTgが異なるものを用いた場合、ヒートモード露光等による画像記録層の温度上昇が不十分なときでも画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

【0018】

上記の熱可塑性微粒子ポリマーの平均粒径は0.005 μm~2.0 μmが好ましい。この値は2種以上混ぜた場合の平均粒径としても当てはまる。更に好ましいのは0.01 μm~1.5 μmであり、特に好ましいのは0.05 μm~1.0 μmである。平均粒径が大き過ぎると解像度が悪くなることもあり、また小さ過ぎると経時安定性が悪くなってしまうことがある。なお2種以上混ぜた場合の多分散性は0.2以上であることが好ましい。大きい粒子と小さい粒子が混ざっている方が熱融着させた際の空隙の発生が少なくなり高耐刷になる。多分散性及び平均粒径はレーザー光散乱により算出される。

10

【0019】

またこれらの熱可塑性微粒子ポリマーの少なくとも1種類のTgは60 以上である必要があるが、特に70 ~140、更に好ましくは80 ~120 のものが好ましい。Tgが異なる熱可塑性微粒子ポリマーを2種以上混ぜる場合には、Tgの差が10 以上あることが好ましく、更に好ましくは20 以上である。この際、Tgが60 以上の熱可塑性微粒子ポリマーを全熱可塑性微粒子ポリマーに対して70 質量%以上必要であることが好ましい。70 %以上であれば、経時により機上現像製の劣化がより少なくなり好ましい。

20

【0020】

本発明の平版印刷版原版の画像記録層に含まれる熱可塑性微粒子ポリマーは架橋性基を有していてもよい。架橋性基としては化学結合が形成されるならばどのような反応を行う官能基でもよいが、例えば、重合反応を行うエチレン性不飽和基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など)、付加反応を行うイソシアネート基あるいはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など)、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基あるいはヒドロキシ基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシ基あるいはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基あるいはヒドロキシ基などを挙げることができる。

30

【0021】

本発明の平版印刷版原版の画像記録層に含まれる熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーとしては、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物及びそれらを保護した基を有するものを挙げることができる。これらの官能基のポリマー粒子への導入は、微粒子ポリマーの重合時に行ってもよいし、微粒子ポリマーの重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0022】

微粒子ポリマーの重合時に導入する場合は、これらの架橋性基を有するモノマーを乳化重合あるいは懸濁重合することが好ましい。

40

そのような架橋性基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-イソシアネートエチルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

50

架橋性基の導入を微粒子ポリマーの重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号パンフレットに記載されている高分子反応を挙げることができる。

これらの微粒子状ポリマーは架橋性基を介して微粒子同士で反応してもよいし、画像記録層に添加された星型形状の高分子の側鎖に導入された反応性基、あるいは低分子化合物と反応してもよい。また2種類以上の微粒子状ポリマーに互いに熱反応する異種の架橋性基を持たせて熱可塑性微粒子ポリマー同士を反応させてもよい。これらの官能基としては不飽和基による重合反応、イソシアナート基あるいはそのブロック体と活性水素原子を有する化合物(例えばアミン、アルコール、カルボン酸など)による付加反応、エポキシ基とアミノ基・カルボキシル基・ヒドロキシ基との付加反応、カルボキシル基とヒドロキシ基あるいはアミノ基との縮合反応、酸無水物とアミノ基あるいはヒドロキシ基との開環付加反応などを挙げることができるが、これらは化学結合が形成されればどのような反応でもよい。

10

【0023】

本発明で用いられる熱可塑性微粒子ポリマーの画像記録層への添加量は、画像記録層固形分の40~95質量%が好ましく、50~90質量%がより好ましく、60~85質量%が特に好ましい。

【0024】

〔星型ポリマー〕

本発明に用いられる高分子化合物は、主鎖が3つ以上に分岐している星型ポリマーであり、図1の模式図に示されるような主鎖構造を有し、下記の一般式(1)で表される高分子化合物である。

20

【0025】

【化1】



【0026】

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、Polymerは主鎖を構成するポリマー鎖であって、その側鎖に親水性基を有する。nは3以上である。

30

【0027】

〔上記Polymer部分〕

本発明に用いられる星型ポリマーは、上記の如き主鎖構造を有する限り、親水性基を側鎖に有するものであればよい。親水性基は、Polymer部分に少なくとも一つの親水性基を側鎖に有する繰り返し単位として含有されることが好ましい。

【0028】

<親水性基を有する繰り返し単位>

上記親水性基としては、 $-\text{COOM}^1$ (カルボキシル基若しくはその塩)、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ (スルホ基若しくはその塩)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^1$ 、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NR}^1\text{SO}_3\text{M}^1$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OM}^1)(\text{OM}^2)$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OM}^1)(\text{OM}^2)$ 、ヒドロキシエチル基又はポリエチレンオキシ基のようなエチレンオキサイド構造を有する基、ヒドロキシプロピル基又はポリプロピレンオキシ基のようなプロピレンオキサイドで表される基が挙げられる。ここで、 M^1 及び M^2 は水素イオン、金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、を表し、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。

40

【0029】

M^1 、 M^2 が金属イオンを表す場合、金属イオンの具体例としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^+ 、が挙げられる。これらのうちで特に好ましいのは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、である。

M^1 、 M^2 がアンモニウムイオンを表す場合、通常アンモニウムイオンであれば何れ

50

も好適に使用することができるが、1分子あたりの炭素数が24以下のアンモニウムイオンが好ましく、1分子あたりの炭素数が16以下のアンモニウムイオンが特に好ましい。

M^1 、 M^2 がホスホニウムイオンを表す場合、通常のホスホニウムイオンであれば何れも好適に使用することができるが、1分子あたりの炭素数が24以下のホスホニウムイオンが好ましく、1分子あたりの炭素数が16以下のホスホニウムイオンが特に好ましい。

【0030】

R^1 、 R^2 がアルキル基を表す場合、通常のアルキル基であれば、分岐していても環状であってもよく、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ケト基、カルボキシル基、カルボキシラト基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホ基、スルホナト基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していてもよい。アルキル基として特に好ましいのは、総炭素数が12以下のアルキル基である。

10

【0031】

R^1 、 R^2 がアルケニル基を表す場合、通常のアルケニル基であれば、分岐していても環状であってもよく、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ケト基、カルボキシル基、カルボキシラト基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホ基、スルホナト基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していてもよい。アルケニル基として特に好ましいのは、総炭素数が12以下のアルケニル基である。

20

【0032】

R^1 、 R^2 がアリール基を表す場合、通常のアリール基であれば何れも好適に使用できる。かかるアリール基は、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ケト基、カルボキシル基、カルボキシラト基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホ基、スルホナト基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していてもよい。アリール基として特に好ましいのは、総炭素数が12以下のアリール基である。

30

これらの中で、 $-COOM^1$ (カルボキシル基若しくはその塩)、 $-SO_3M^1$ (スルホ基若しくはその塩)、及びポリエチレンオキシ基が特に好ましい。

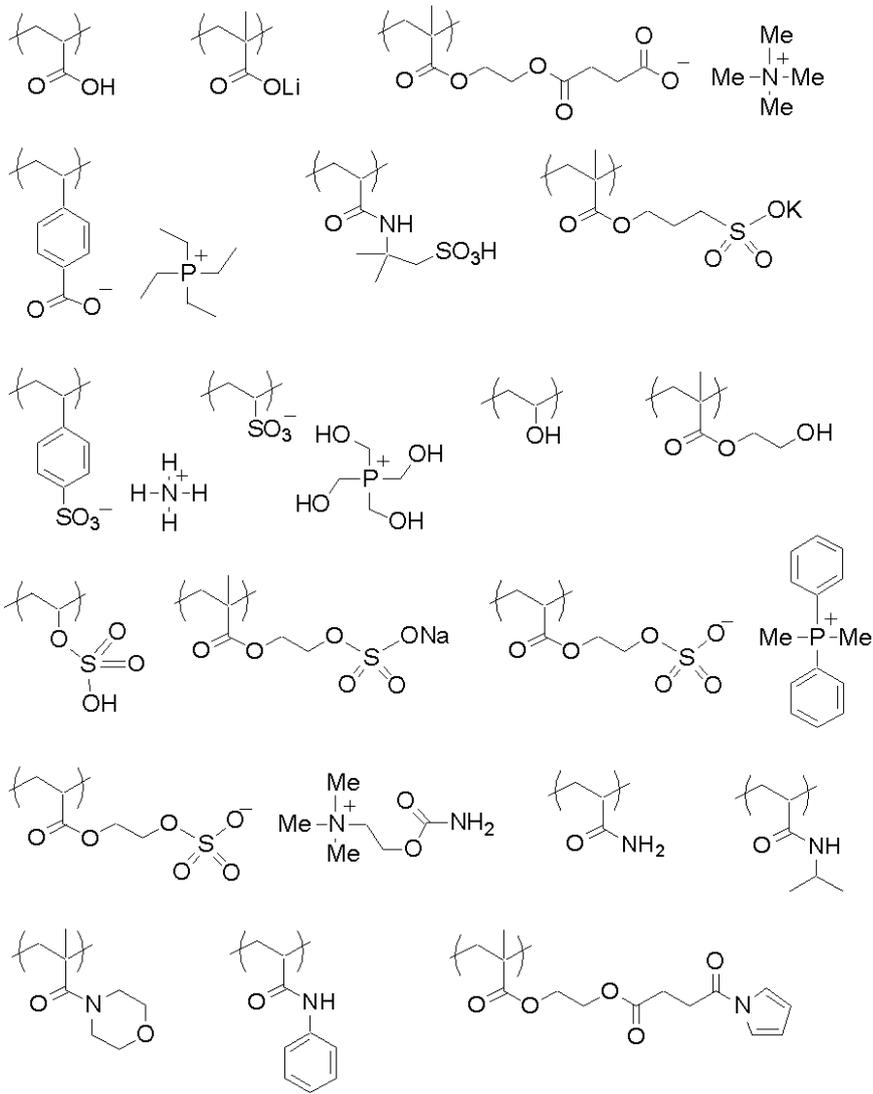
【0033】

本発明の星型ポリマーを形成する少なくとも一つの親水性基有する繰り返し単位は、これら親水性基の少なくとも1つを有する繰り返し単位から形成される限り、何れの繰り返し単位も好適に使用できる。以下に本発明で用いられる親水性基を有する繰り返し単位的具体例を記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

40

【化 2】



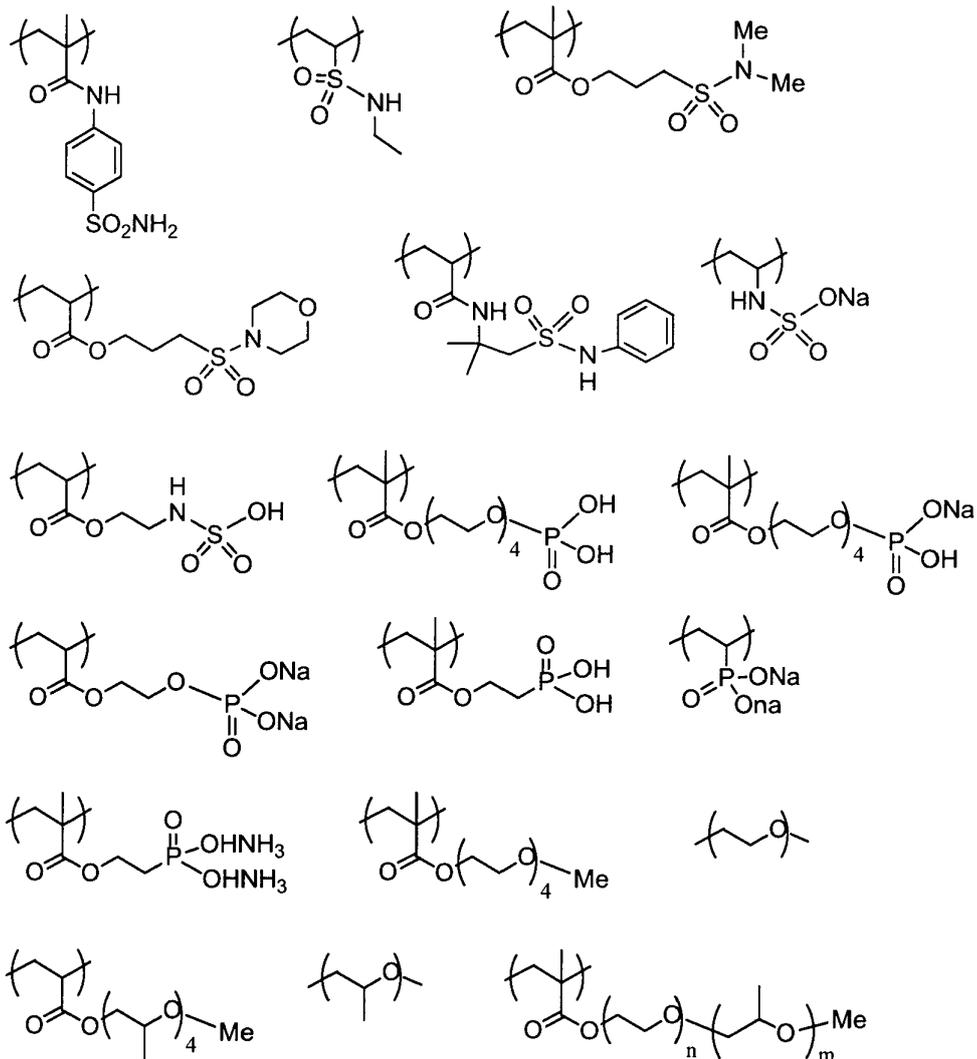
10

20

30

【 0 0 3 5 】

【化3】



10

20

30

n及びmは、それぞれ独立に任意の整数を表わす

【0036】

本発明の星型ポリマーには、上記の如き親水性基を有する繰り返し単位が1種だけ含まれていてもよいし2種以上含まれていてもよい。

【0037】

<反応性基を有する繰り返し単位>

熱可塑性微粒子ポリマーに架橋性基を有する場合、その架橋性基と反応する反応性基を本発明の星型ポリマーの側鎖に有することが好ましい。

40

微粒子の架橋性基と化学結合が形成されるならばどのような反応を行う反応性基でもよいが、例えば、熱可塑性微粒子ポリマーが重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）を有する場合には、星型ポリマーの側鎖にもエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）を導入することが好ましい。

熱可塑性微粒子ポリマーが付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体を有する場合は、星型ポリマーの側鎖に、その反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など）を導入することが好ましい。熱可塑性微粒子ポリマーが付加反応を行うエポキシ基を有する場合には、星型ポリマーの側鎖に、その反応相手であるアミノ基、カルボキシル基あるいはヒドロキシ基を導入すること

50

が好ましい。

また、熱可塑性微粒子ポリマーが活性水素原子を有する架橋性基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など）を有する場合には、星型ポリマーの側鎖に、付加反応を行うイソシアネート基若しくはそのブロック体、又は同じく付加反応を行うエポキシ基を含有することが好ましい。

縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基又はヒドロキシ基なども同様に、熱可塑性微粒子ポリマーが有する官能基に対して、星型ポリマーはその反応相手である官能基を有することが好ましい。

本発明においては、エチレン性不飽和基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進することが好ましい。

10

【0038】

(1) エチレン性不飽和基

エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、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、カルボキシル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)アクリロイル基が好ましい。

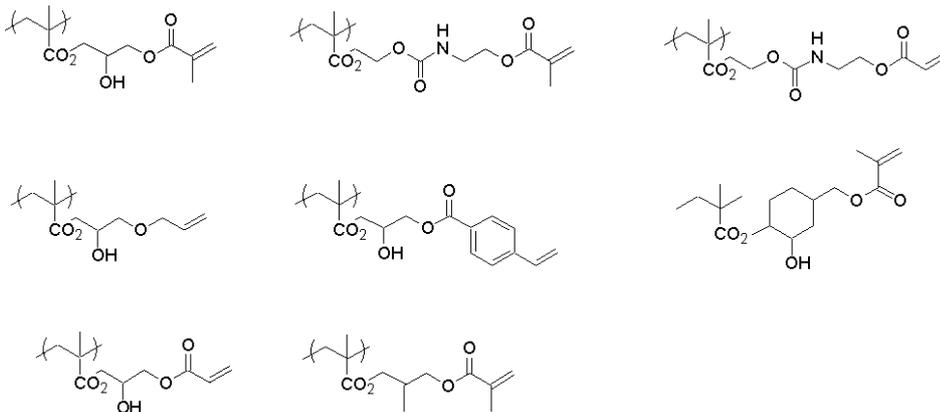
20

【0039】

以下に本発明で用いられる反応性基を有する繰り返し単位的具体例を記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

【化4】



30

【0041】

本発明の高分子化合物中のエチレン性不飽和基の含有量は、該高分子化合物1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは0.25~7.0mmol、最も好ましくは0.5~5.5mmolである。

40

【0042】

(2) その他の反応性基

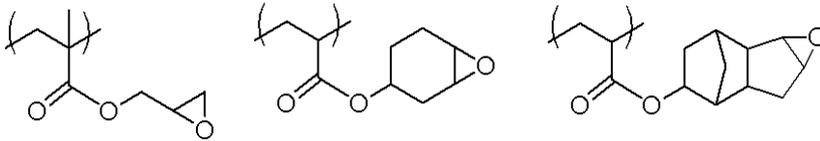
その他の反応性基を有する繰り返し単位的具体例としては、下記の繰り返し単位を挙げることができる。

【0043】

・エポキシ基（微粒子ポリマーのアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基と反応）

【0044】

【化5】



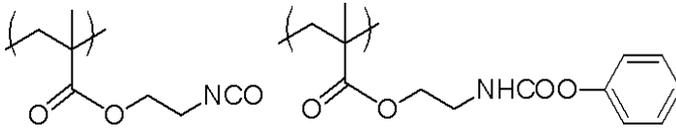
【0045】

・イソシアネート及びブロックイソシアネート

(微粒子ポリマーのアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基と反応)

【0046】

【化6】



10

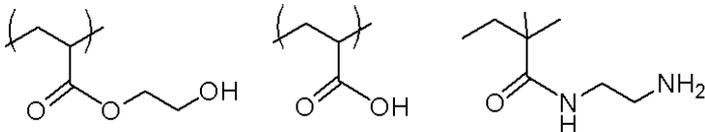
【0047】

・ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基

(微粒子ポリマーのエポキシ基、イソシアネート及びブロックイソシアネート基と反応)

【0048】

【化7】



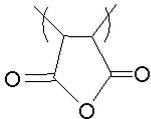
20

【0049】

・酸無水物骨格を有する化合物(微粒子ポリマーのアミノ基、ヒドロキシ基と反応)

【0050】

【化8】



30

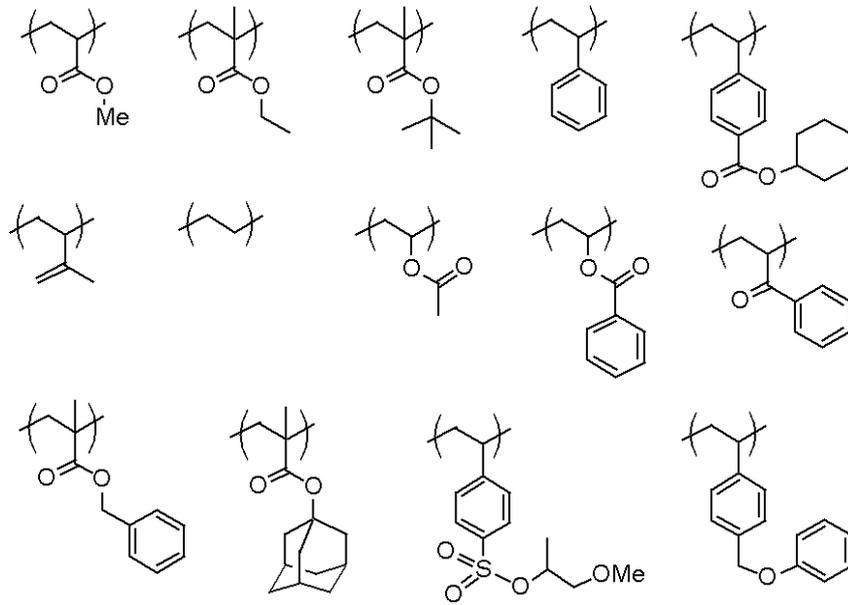
【0051】

<その他の繰り返し単位>

本発明に用いられる星型ポリマーには、その他の繰り返し単位を含有していてもよい。かかる繰り返し単位的具体例を以下に記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】

【化9】



10

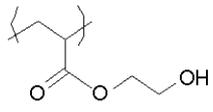
【0053】

以下に一般式(1)のPolymer部分の構造の具体例を挙げる。

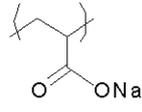
【0054】

20

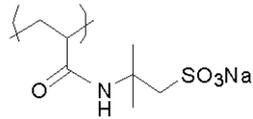
【化 1 0】



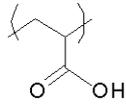
B-1



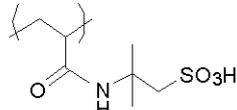
B-2



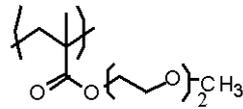
B-3



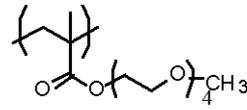
B-4



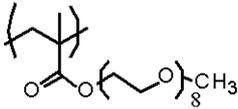
B-5



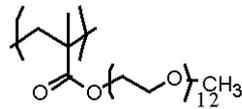
B-6



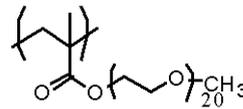
B-7



B-8

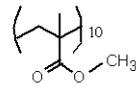
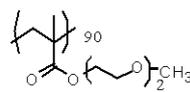


B-9



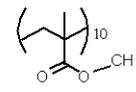
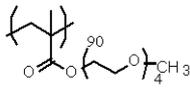
B-10

10

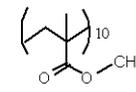
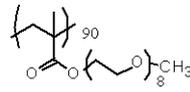


B-11

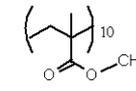
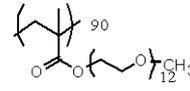
20



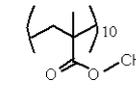
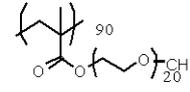
B-12



B-13

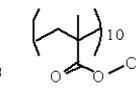
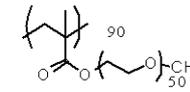


B-14



B-15

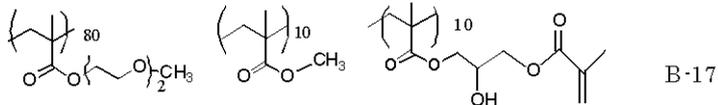
30



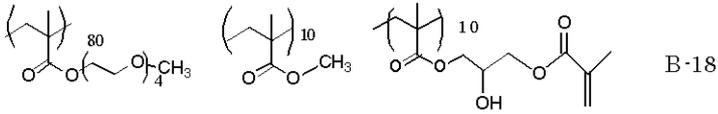
B-16

【 0 0 5 5】

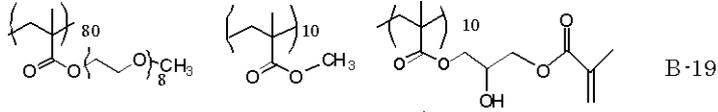
【化 1 1】



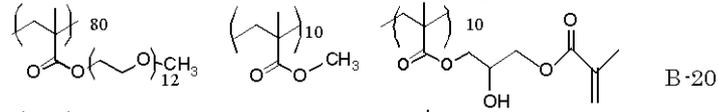
B-17



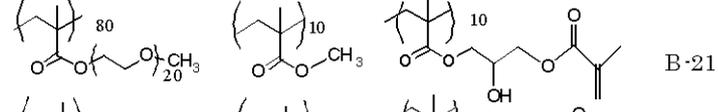
B-18



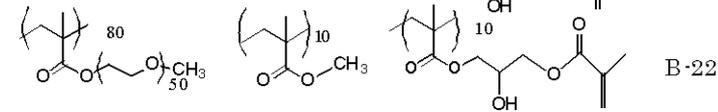
B-19



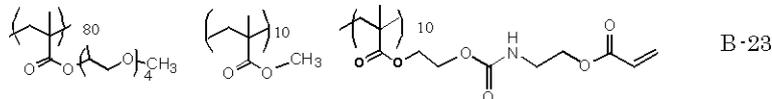
B-20



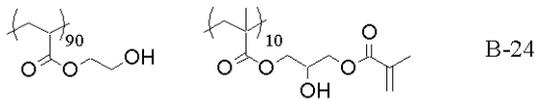
B-21



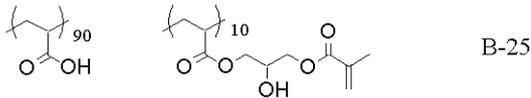
B-22



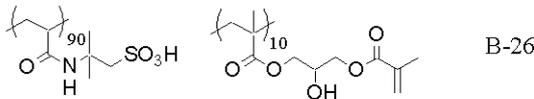
B-23



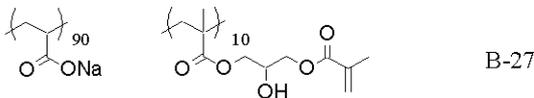
B-24



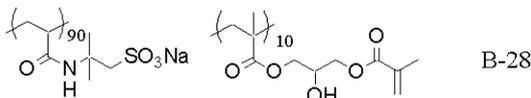
B-25



B-26



B-27



B-28

【 0 0 5 6 】

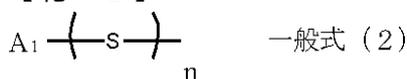
〔分岐単位 A〕

前記一般式(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(hubportion)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は下記一般式(2)で表される構造であることが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】



【 0 0 5 8 】

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

50

- 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - 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。

10

【 0 0 6 6 】

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 (T M T G) (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 (P E T G) (商標) (いずれも淀化学株式会社製) 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 M T P E 1) (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 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン (カレンズ M T N R 1) (商標) (いずれも昭和電工株式会社製) 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 (T M M P) (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 (P E M P) (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 (D P M P) (商標)、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 (T E M P I C) (商標) (いずれも堺化学工業株式会社製) 等があるが、本発明の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。

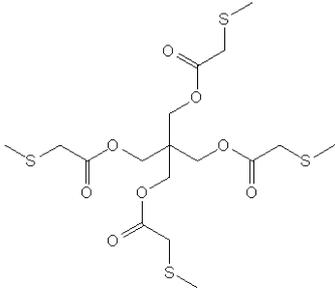
20

【 0 0 6 7 】

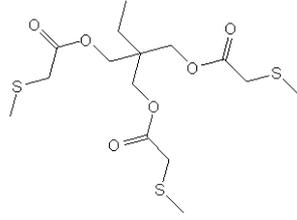
一般式 (2) で表される分岐単位としては、下記構造のものが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

【化 1 5】

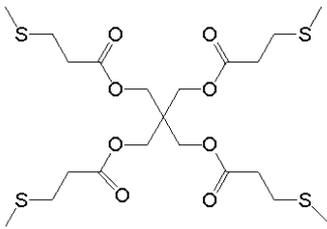


A-1

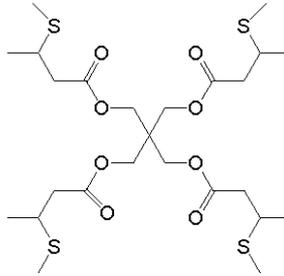


A-2

10

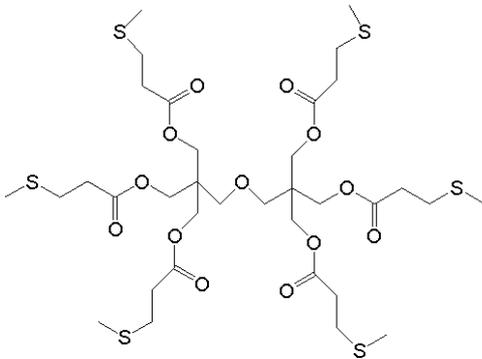


A-3

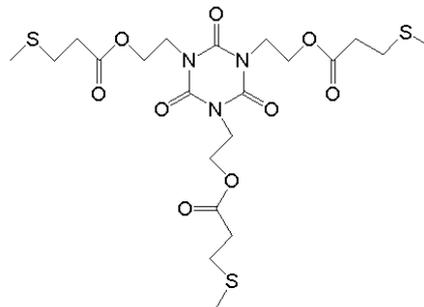


A-4

20



A-5

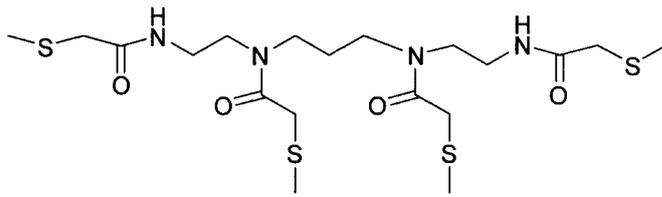


A-6

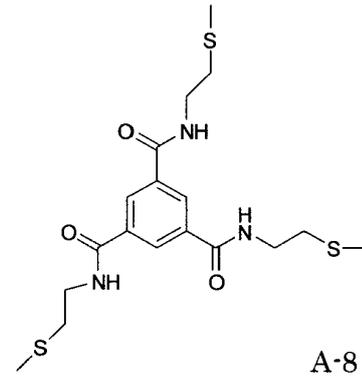
30

【 0 0 6 9 】

【化 1 6】

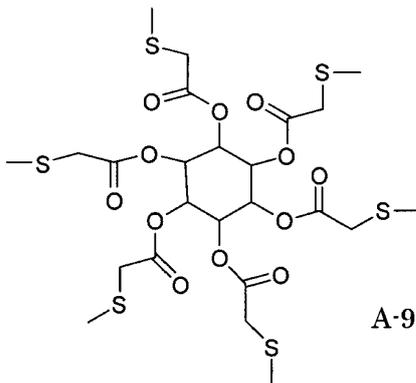


A-7

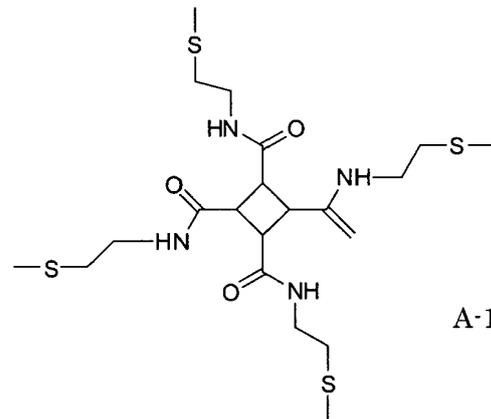


A-8

10

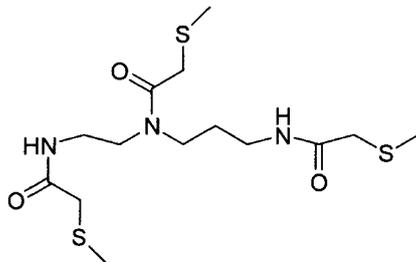


A-9



A-10

20



A-11

30

【 0 0 7 0 】

また、本発明に用いられる星型ポリマーの質量平均モル質量 (Mw) は、5,000 ~ 50万が好ましく、1万 ~ 25万がより好ましい。

本発明で用いられる星型ポリマーの具体例を表1に示す。但し、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

表1 星型ポリマーの具体例

星型ポリマー	分岐単位	ポリマー鎖	Mw
P-1	A-1	B-1	2.6万
P-2	A-1	B-2	2.6万
P-3	A-1	B-3	2.6万
P-4	A-1	B-4	2.5万
P-5	A-1	B-5	2.6万
P-6	A-1	B-6	3.4万
P-7	A-1	B-7	3.4万
P-8	A-1	B-8	3.5万
P-9	A-1	B-13	3.6万
P-10	A-1	B-17	4.6万
P-11	A-1	B-18	4.6万
P-12	A-1	B-19	4.7万
P-13	A-1	B-20	4.8万
P-14	A-1	B-21	4.9万
P-15	A-1	B-24	4.6万
P-16	A-1	B-25	4.6万
P-17	A-1	B-26	4.7万
P-18	A-1	B-27	4.6万
P-19	A-1	B-28	4.7万
P-20	A-1	B-4	3.6万
P-21	A-2	B-4	2.7万
P-22	A-3	B-4	3.6万
P-23	A-4	B-4	3.6万
P-24	A-5	B-4	5.4万
P-25	A-6	B-4	2.7万
P-26	A-7	B-4	3.6万
P-27	A-8	B-4	2.7万
P-28	A-9	B-4	5.4万
P-29	A-10	B-4	3.6万
P-30	A-11	B-4	2.7万
P-31	A-5	B-19	6.3万
P-32	A-5	B-25	6.3万
P-33	A-5	B-28	6.3万

【0072】

本発明の星型ポリマーは、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。本発明の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3～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、10～30質量%が特に好ましい。

【0073】

本発明の星型ポリマーは、前記の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前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。

【0074】

〔赤外線吸収剤〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に赤外線吸収剤を含有する。赤外線吸収剤は、

10

20

30

40

50

更に、画像記録層に隣接する層（下塗層又は後述のオーバーコート層）にも、含有させてもよい。赤外線吸収剤としては、赤外レーザー光を吸収する物質であればよく、種々の顔料、染料及び金属微粒子を用いることができる。特に、700～1200nmの少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であることが好ましい。

【0075】

顔料の種類としては、黒色顔料、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。

【0076】

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親水性樹脂や親油性樹脂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、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアネート化合物等）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。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザーでの利用に適する点で好ましい。かかる赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好ましい。顔料の粒径は0.01 μ m～1 μ mの範囲にあることが好ましく、0.01 μ m～0.5 μ mの範囲にあることが更に好ましい。

【0077】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P.45～51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項（1990）シーエムシー）又は特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

【0078】

更に、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号明細書記載の染料、米国特許第4,973,572号明細書記載のシアニン染料、特開平10-268512号公報記載の染料、特開平11-235883号公報記載のフタロシアニン化合物を挙げることができる。

【0079】

また、染料として米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号

10

20

30

40

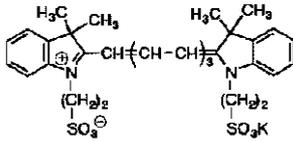
50

明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5 - 13514号公報、同5 - 19702号公報に記載されているピリリウム化合物、エポリン社製エポライトIII - 178、エポライトIII - 130、エポライトIII - 125等も好ましく用いられる。これらの色素のなかで、水溶性の色素が好ましく、特に水溶性シアニン色素、中でもスルホン酸塩により水溶性となっているシアニン色素が好ましい。いくつかの具体例を以下に示す。

【0080】

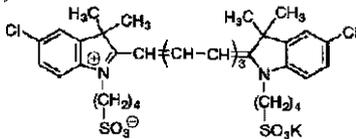
【化17】

(I-1)

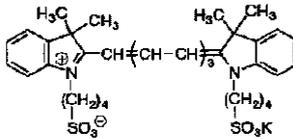


10

(I-2)

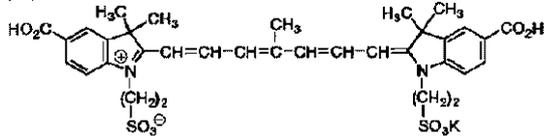


(I-3)

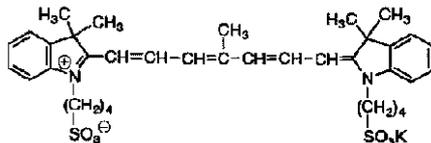


20

(I-4)

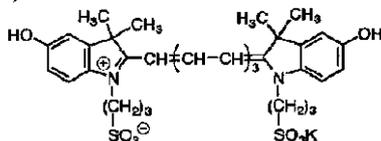


(I-5)

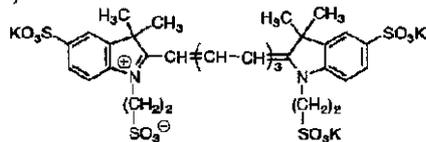


30

(I-6)



(I-7)

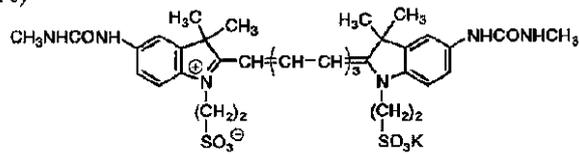


40

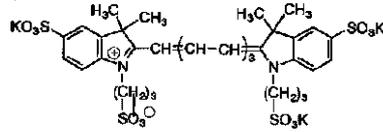
【0081】

【化 1 8】

(I-8)

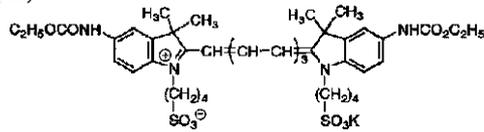


(I-9)

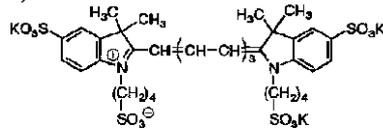


10

(I-10)

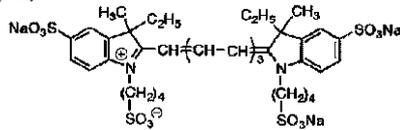


(I-11)

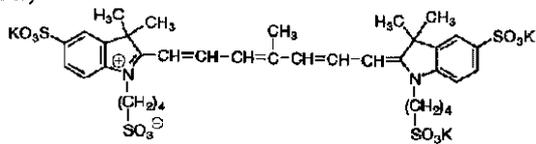


20

(I-12)

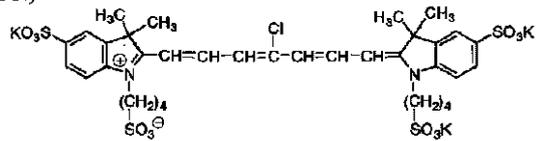


(I-13)



30

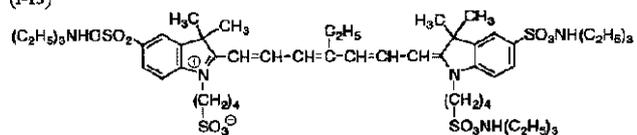
(I-14)



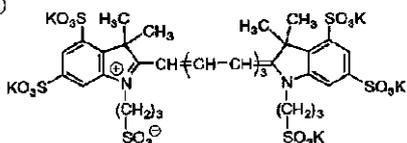
【 0 0 8 2 】

【化 1 9】

(I-15)

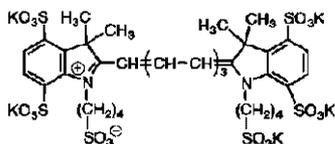


(I-16)

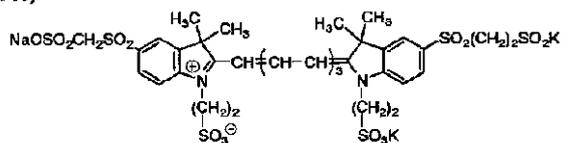


10

(I-17)

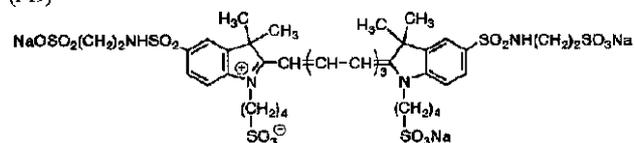


(I-18)

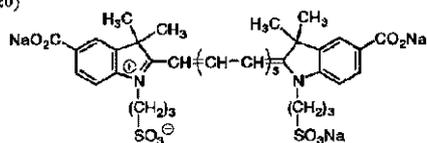


20

(I-19)

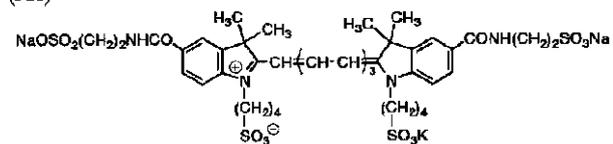


(I-20)



30

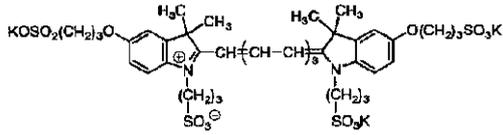
(I-21)



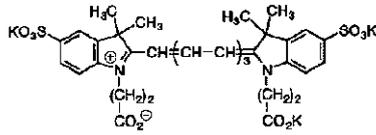
【 0 0 8 3 】

【化 2 0】

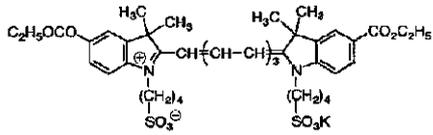
(I-22)



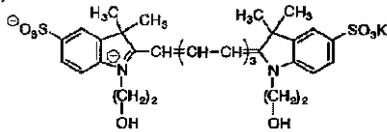
(I-23)



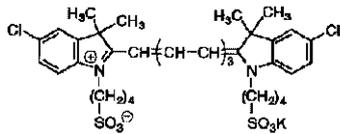
(I-24)



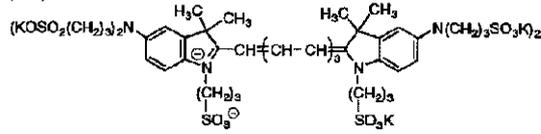
(I-25)



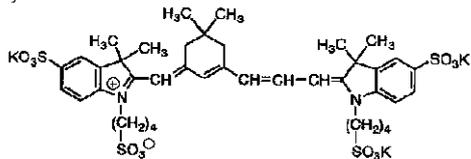
(I-26)



(I-27)



(I-28)



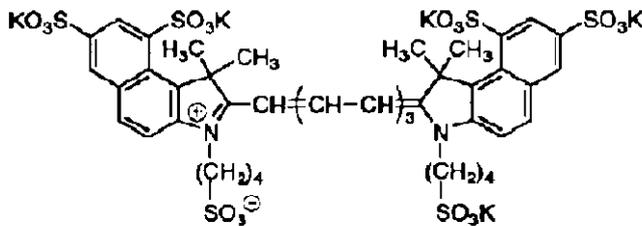
【 0 0 8 4 】

10

20

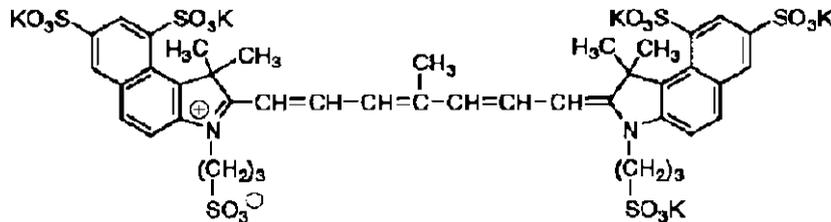
30

【化 2 1】
(I-29)



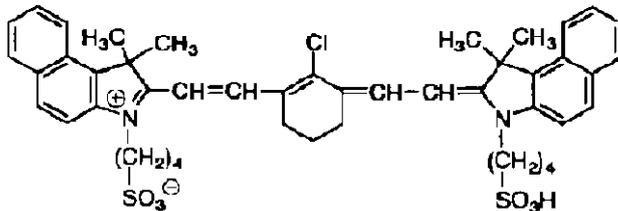
(I-30)

10



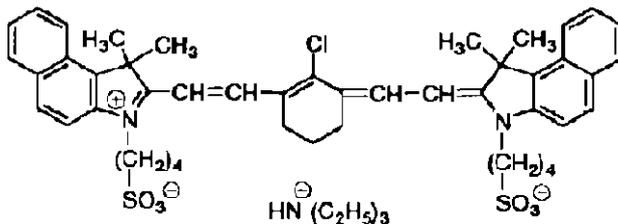
(I-31)

20



(I-32)

30



【 0 0 8 5 】

これら赤外線吸収剤の好ましい添加量は、画像記録層の全固形分 100 質量部に対し、好ましくは 0.5 ~ 3.0 質量部、更に好ましくは 1.0 ~ 2.0 質量部、最も好ましくは 2.0 ~ 10 質量部の範囲である。

【 0 0 8 6 】

〔重合開始剤〕

本発明に用いられる重合開始剤は、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。本発明において使用しうる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、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。

40

本発明における重合開始剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ化合物、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(h)有機ホウ酸塩化合物、(i)ジスルホン化合物、(j)オキシムエステル化合物、(k)オニウム塩化合物、等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

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

50

【 0 0 8 8 】

(b) カルボニル化合物としては、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 4] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 8 9 】

(c) アゾ化合物としては、例えば、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【 0 0 9 0 】

(d) 有機過酸化物としては、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 5] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 9 1 】

(e) メタロセン化合物としては、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 6] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 9 2 】

(f) 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。

(g) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 7] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 9 3 】

(h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 8] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 9 4 】

(i) ジスルホン化合物としては、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号、特開 2 0 0 2 - 3 2 8 4 6 5 号の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

(j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [0 0 2 8] ~ [0 0 3 0] に記載の化合物が好ましい。

【 0 0 9 6 】

(k) 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)、特開平 5 - 1 5 8 2 3 0 (Ni3のジアゾニウムに対応) に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号明細書、特開平 4 - 3 6 5 0 4 9 号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第 1 0 4, 1 4 3 号、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 3 1 1 5 2 0 号の各明細書、特開平 2 - 1 5 0 8 4 8 号、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号の各公報、又は J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977) に記載のヨードニウム塩、欧州特許第 3 7 0, 6 9 3 号、同 2 3 3, 5 6 7 号、同 2 9 7, 4 4 3 号、同 2 9 7, 4 4 2 号、米国特許第 4, 9 3 3, 3 7 7 号、同 4, 7 6 0, 0 1 3 号、同 4, 7 3 4, 4 4 4 号、同 2, 8 3 3, 8 2 7 号、独国特許第 2, 9 0 4, 6 2 6 号、同 3, 6 0 4, 5 8 0 号、同 3, 6 0 4, 5 8 1 号の各明細書に記載のスルホニウム塩、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*, p 478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 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。

【 0 0 9 7 】

上記の中でもより好ましいものとして、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が挙げられる。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。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

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、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。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 - t - 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。

10

【0099】

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、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

20

【0100】

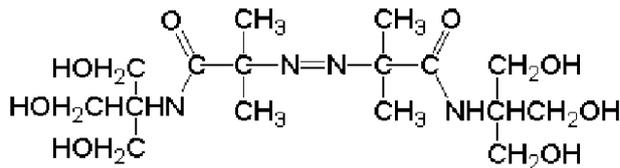
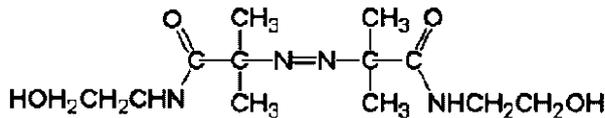
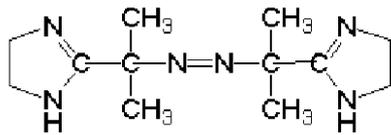
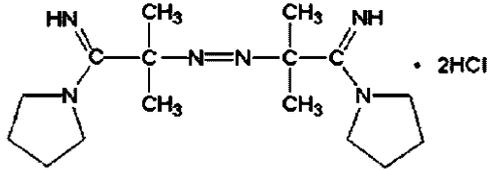
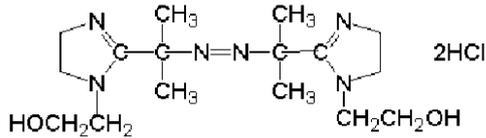
アジニウム塩の例としては、1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - クロロ - 1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - シアノピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、3, 4 - ジクロロ - 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 = プロミド、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。

30

これらの重合開始剤のなかで、水溶性又は水分散性の重合開始剤が好ましく、水溶性のアゾ化合物に関していくつかの具体例を以下に示す。

【0101】

【化 2 2】



【 0 1 0 2】

重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し 0.1 ~ 5.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 3.0 質量%、特に好ましくは 0.8 ~ 2.0 質量% の割合で添加することができる。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。

【 0 1 0 3】

〔その他の成分〕

画像記録層は他の成分、例えば追加の界面活性剤、着色剤、現像抑制剤又は促進剤並びに熱可塑性微粒子ポリマーの架橋性基と反応する低分子重合性化合物、架橋性を向上させる触媒あるいはその前駆体などを含有することができる。

【 0 1 0 4】

〔画像記録層の形成〕

本発明における画像記録層は、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [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、一般的に 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。

【 0 1 0 5】

〔支持体〕

本発明の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。な

10

20

30

40

50

かでも、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好ましい。

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 であるのが好ましい。

【0106】

本発明の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。

【0107】

〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることができる。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、及び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。

【0108】

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、カルボキシル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号公報、特開2006-259137号公報記載の変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

【0109】

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、塗布性を向上させるための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子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。

【0110】

保護層は、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、0.01～10 g/m^2 の範囲であることが好ましく、0.02～3 g/m^2 の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02～1 g/m^2 の範囲である。

【0111】

〔製版方法〕

本発明の平版印刷版原版は、画像露光後、現像処理を行うか又は印刷機上で現像することにより製版され、印刷に用いられる。

【0112】

<画像露光>

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。

光源の波長は750～1400nmが好ましく用いられる。750～1400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レ

10

20

30

40

50

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20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²であるのが好ましい。また、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。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

【0113】

<機上現像>

機上現像においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキ及び水性成分の少なくともいずれかを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製される。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、なんらの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ及び/又は水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が好適に用いられる。

【0114】

<pH2～11の現像液による現像>

高アルカリの現像液を用いた通常の現像工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥するが、本発明の平版印刷版原版を用いてpH2～11の現像液で現像する場合は、保護層及び非露光部の画像記録層を一括除去した後、直ちに印刷機にセットして印刷することができる。このようなpH2～11の現像液は、現像液中に界面活性剤及び/又は不感脂化性の水溶性ポリマーを含有することにより、現像とガム液処理を同時に行うことができ、アルカリ現像後に行われていた後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うことができる。乾燥は、現像及びガム処理の後に、スクイズローラを用いて余剰の現像液を除去した後、行うことが好ましい。すなわち、一液による現像・ガム処理・乾燥という大幅に簡略された処理工程(ガム現像)が可能となる。

本発明における現像は、常法に従って、液温0～60℃、好ましくは15～40℃で、画像露光した平版印刷版原版を、例えば、現像液に浸漬してブラシで擦る方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等により行う。

【0115】

上記pH2～11の現像液としては、水を主成分(現像液質量の60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、特に、界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等)を含有する水溶液や、水溶性ポリマーを含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性ポリマーの両方を含有する水溶液も好ましい。該現像液のpHは、より好ましくは5～10.7、更に好ましくは6～10.5、最も好ましくは7.5～10.3である。

【0116】

上記現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、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

10

20

30

40

50

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、アルキルジフェニルエーテル(ジ)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等が挙げられる。これらの中でも、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、アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

10

【0117】

上記現像液に用いられるカチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、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、アルキルイミダゾリニウム塩、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。

【0118】

20

上記現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、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シド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、アルキルナフトールエチレンオキシド付加物、フェノールエチレンオキシド付加物、ナフトールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキシド-エチレンオキシド)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。この中でも、芳香環とエチレンオキシド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキシド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキシド付加物がより好ましい。

30

上記現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤は、特に限定されず、アルキルジメチルアミンオキシドなどのアミンオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系等が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミンオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例は、特開2008-203359号の段落番号[0255]~[0278]、特開2008-276166号の段落番号[0028]~[0052]等に記載されている。更に好ましい具体例としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルベタイン、N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。

40

【0119】

界面活性剤は2種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.01~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましい。

【0120】

50

また、上記 pH 2 ~ 11 の現像液に用いられる水溶性ポリマーとしては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、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。

【0121】

上記大豆多糖類は、公知のものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10~100 mPa/secの範囲にあるものである。

10

【0122】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5~30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【0123】

水溶性ポリマーは2種以上を併用することもできる。水溶性ポリマーの現像液中における含有量は、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%である。

【0124】

本発明で使用する pH 2 ~ 11 の現像液には、更に pH 緩衝剤を含ませることができる。

20

pH 緩衝剤としては、pH 2 ~ 11 に緩衝作用を発揮する緩衝剤であれば特に限定なく用いることができる。本発明においては弱アルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられ、例えば（a）炭酸イオン及び炭酸水素イオン、（b）ホウ酸イオン、（c）水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、例えば（a）炭酸イオン - 炭酸水素イオンの組み合わせ、（b）ホウ酸イオン、又は（c）水溶性のアミン化合物 - そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが、現像液において pH 緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用しても pH の変動を抑制でき、pH の変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。

30

【0125】

炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後に pH を調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0126】

pH 緩衝剤として（a）炭酸イオンと炭酸水素イオンの組み合わせを採用するとき、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、現像液の全質量に対して 0.05 ~ 5 mol/L が好ましく、0.1 ~ 2 mol/L がより好ましく、0.2 ~ 1 mol/L が特に好ましい。

40

【0127】

また、上記現像液には、有機溶剤を含有してもよい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパー E、H、G”（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキ

50

サノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - ノナノール、1 - デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2 - エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルピノール、n - アミルアルコール、メチルアミルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、N - フェニルエタノールアミン、N - フェニルジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリン、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等)等が挙げられる。

10

現像液に含有する有機溶剤は、2種以上を併用することもできる。

【0128】

20

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

【0129】

pH 2 ~ 11の現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。具体的には、特開2007 - 206217号公報段落番号〔0266〕~〔0270〕に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【0130】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機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、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

30

【0131】

本発明におけるpH 2 ~ 11の現像液による現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。更に自動処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラ等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。

【0132】

40

本発明の平版印刷版原版は、耐刷性を向上させるため、現像処理後に後加熱工程(ベーキングプロセス)で加熱処理を行うことができる。

ベーキングプロセスは熱可塑性ポリマー粒子の凝析温度より高い温度、例えば100 ~ 230において、5 ~ 40分間行うことができる。例えば露出されかつ現像された版を230の温度で5分間、150の温度で10分間又は120の温度で30分間ベーキングすることができる。ベーキングは通常の熱風炉中で、又は赤外若しくは紫外スペクトルを発するランプを用いる照射により行われ得る。

【実施例】

【0133】

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

50

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、分子量は質量平均分子量 (Mw) であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0134】

[星型ポリマーの合成例]

【0135】

星型ポリマー (P-4) の合成

窒素気流下、80 に加熱した1-メトキシ-2-プロパノール:330gに、アクリル酸:283g、テトラキス(メルカプト酢酸)ペンタエリスリトール:2.3g、V-601(和光純薬工業(株)製):2.4g、1-メトキシ-2-プロパノール:330gから成る混合溶液を2時間30分かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を続けた。得られたポリマーの質量平均分子量(Mw)は5万であった。

10

【0136】

星型ポリマー (P-16) の合成

窒素気流下、80 に加熱した1-メトキシ-2-プロパノール:200gに、アクリル酸:144g、テトラキス(メルカプト酢酸)ペンタエリスリトール:2.3g、V-601(和光純薬工業(株)製):2.4g、1-メトキシ-2-プロパノール:100gから成る混合溶液を2時間30分かけて滴下した。滴下終了後、更にV-601:0.143gを加え、90 に昇温して2時間反応を続けた。反応後、50 まで冷却し、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシドフリーラジカル:0.971gとグリシジルメタクリレート:28.4gと1-メトキシ-2-プロパノール:13.6gからなる混合用液を加えて5分間攪拌した。反応混合物を90 に昇温して10分間攪拌した後、テトラエチルアンモニウムブロミド:2.21gを加え、1-メトキシ-2-プロパノール:30.47gで反応容器の壁に付着したテトラエチルアンモニウムブロミドを洗い流した。90 にて18時間攪拌した後、1-メトキシ-2-プロパノールを更に加えて固形分濃度が24.5%になるように反応混合物を希釈した。こうして得られた、上記構造式で表される高分子化合物(P-16)溶液のGPCで測定した重量平均分子量は8.0万であった。

20

【0137】

[実施例1~16及び比較例1~3]

【0138】

[平版印刷版原版(1)~(19)の作製]

(1)支持体の作製

まず、厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)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で50 30秒間脱脂処理を行い、30質量%硫酸水溶液で50 30秒間中和、スマット除去処理を行った。

30

【0139】

次いで支持体と画像記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1質量%の硝酸と0.5質量%の硝酸アルミを含有する水溶液を45 に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10質量%アルミン酸ソーダ水溶液で50 30秒間エッチング処理を行い、30質量%硫酸水溶液で50 30秒間中和、スマット除去処理を行った。

40

【0140】

更に耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20質量%水溶液を35 で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.5g/m²の陽極酸化皮膜を作製した。

この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号ケイ酸ソーダ1.5質量%水溶液を70 に保ちアルミウェブの接触時間が15秒

50

となるよう通搬し、更に水洗した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。以上により作製した支持体のRa(中心線表面粗さ)は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0141】

(2) 画像記録層の形成

上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液(1)又は(2)を表2に記載のように選択してバー塗布した後、オープン乾燥し、乾燥塗布量 0.6 g/m^2 の画像記録層を形成して平版印刷版原版(1)~(19)を得た。

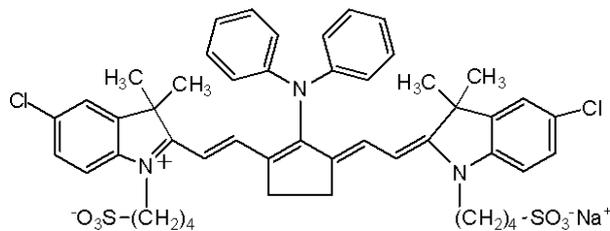
【0142】

<画像記録層塗布液(1)>

・微粒子ポリマー水分散液(表2記載)	固形分換算	12.5 g	10
・赤外線吸収染料(3)〔下記構造〕		1.0 g	
・一般式(1)で表される高分子化合物(表2記載)		2.0 g	
・1,5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム		0.1 g	
・純水		10.0 g	

【0143】

【化23】



赤外線吸収染料(3)

20

【0144】

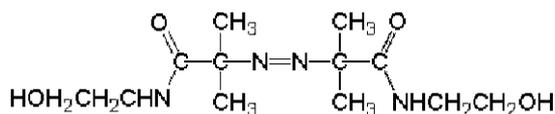
<画像記録層塗布液(2)>

・微粒子ポリマー水分散液(表2記載)	固形分換算	12.5 g	
・赤外線吸収染料(3)〔上記構造〕		1.0 g	
・一般式(1)で表される高分子化合物(表2記載)		2.0 g	
・下記の水溶性アゾ化合物		0.5 g	30
・1,5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム		0.1 g	
・純水		10.0 g	

【0145】

【化24】

水溶性アゾ化合物



40

【0146】

(微粒子ポリマー(1)の合成)

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ蒸留水350mLを加えて内温が80となるまで加熱した。分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム1.5gを添加し、更に開始剤として過酸化アンモニウム0.45gを添加し、次いでスチレン45.0gを滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でpH6に調整し、最後に不揮発分が15質量%となるように純水を添加して微粒子ポリマー水分散液(1)を得た。この微粒子ポリマーの粒径分布は、粒子径60nmに極大値を有していた。

50

【0147】

ここで、粒径分布は、高分子微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で5000個測定し、得られた粒径測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

【0148】

(熱反応性官能基を有する微粒子ポリマー(2)の合成)

アリルメタクリレート7.5g、ブチルメタクリレート7.5g、ポリオキシエチレンノニルフェノール水溶液(濃度 $9.84 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)200mlを加え、250rpmでかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換する。この液を25℃にした後、セリウム(IV)アンモニウム塩水溶液(濃度 $0.984 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)10mlを添加する。この際、硝酸アンモニウム水溶液(濃度 $58.8 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)を加え、pHを1.3~1.4に調整する。その後8時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は9.5質量%であり、平均粒径は0.4 μm であった。

10

【0149】

(熱反応性官能基を有する微粒子ポリマー(3)の合成)

グリシジルメタクリレート7.5g、ブチルメタクリレート7.5g、ポリオキシエチレンノニルフェノール水溶液(濃度 $9.84 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)200mlを加え、250rpmでかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換する。この液を25℃にした後、セリウム(IV)アンモニウム塩水溶液(濃度 $0.984 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)10mlを添加する。この際、硝酸アンモニウム水溶液(濃度 $58.8 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1}$)を加え、pHを1.3~1.4に調整する。その後8時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は9.5質量%であり、平均粒径は0.4 μm であった。

20

【0150】

[平版印刷版原版の評価]

(1)機上現像性

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1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μm 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。

30

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製)/水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(DIC(株)製)とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。結果を表2に示す。

40

【0151】

(2)耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表2に示す。

【0152】

【表 2】

表 2 実施例 1～16 及び比較例 1～3

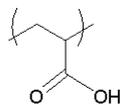
	平版印刷 版原版	画像記録層 塗布液	微粒子 ポリマー	星型ポリマー 又は比較用ポ リマー	印刷評価結果	
					耐刷性 (万枚)	機上現像性 (枚)
実施例 1	(1)	(1)	(1)	P-1	3.0	20
実施例 2	(2)	(1)	(1)	P-2	3.0	20
実施例 3	(3)	(1)	(1)	P-3	3.0	20
実施例 4	(4)	(1)	(1)	P-4	3.0	20
実施例 5	(5)	(1)	(1)	P-5	3.0	20
実施例 6	(6)	(1)	(1)	P-6	3.0	20
実施例 7	(7)	(1)	(1)	P-7	2.9	19
実施例 8	(8)	(1)	(1)	P-8	2.8	18
実施例 9	(9)	(1)	(1)	P-19	3.0	22
実施例 10	(10)	(1)	(1)	P-27	3.0	22
実施例 11	(11)	(1)	(2)	P-4	3.2	21
実施例 12	(12)	(1)	(2)	P-16	3.5	20
実施例 13	(13)	(1)	(3)	P-8	2.8	18
実施例 14	(14)	(1)	(3)	P-4	3.5	18
実施例 15	(15)	(2)	(2)	P-4	3.5	22
実施例 16	(16)	(2)	(2)	P-16	4.0	21
比較例 1	(17)	(1)	(1)	R-1	2.5	30
比較例 2	(18)	(1)	(2)	R-2	2.5	30
比較例 3	(19)	(1)	(3)	R-1	2.5	30

【 0 1 5 3 】

【 化 2 5 】

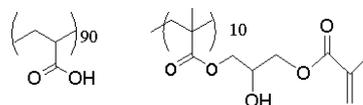
比較用の直鎖ポリマー

R-1



Mw 2.6万

R-2



Mw 4.6万

【 0 1 5 4 】

[実施例 17～32 及び比較例 4～6]

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、露光後、現像処理して製版し、印刷を行った。

【 0 1 5 5 】

(1) 露光、現像及び印刷

上記各平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd. (FEEI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 405 nm ± 10 nm / 出力 30 mW) を搭載) により画像露光した。画像描画は、解像度 2,438 dpi で、富士フイルム (株) 製 FM スクリーン (TAFETA 20) を用い、網点面積率が 50% となるように、版面露光量 0.05 mJ/cm² で行った。

次いで、100、30 秒間のプレヒートを行った後、下記組成の現像液を用い、図 2 に示すような構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。

ここで、自動現像処理機は、平版印刷版原版（以下「PS版」という。）4を現像する現像部6と、現像後のPS版4を乾燥する乾燥部10とを備えている。自動現像処理機の側板には挿入口が形成されており（図2左側部分）、挿入口から挿入されたPS版4は、自動現像処理機の側板の内側面に設けられた搬入口ローラ16により現像部6へ搬送される。現像部6の現像槽20内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ22、ブラシローラ24、スクイズローラ26が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ28が備えられている。PS版4は搬送ローラ22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24を回転させることによりPS版4の保護層及び画像記録層未露光部の除去を行って現像処理される。現像処理されたPS版4はスクイズローラ（搬出ローラ）26により次の乾燥部10へ搬送される。

10

乾燥部10は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ36、一對の串ローラ38が設けられている。また、乾燥部10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10には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥されたPS版4は排出されて、PS版に対する自動現像処理が完了する。実施例で使用した自動現像処理機は、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200 μ m、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径50mmのブラシローラを1本有し、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.52m/sec）させた。現像液の温度は30であった。平版印刷版原版的搬送は、搬送速度82cm/min（現像性を評価する際は搬送速度を変化させた）で行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は80であった。

20

【0156】

次いで、平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mに取り付け、湿し水（EU-3（富士フィルム（株）製エッチ液）/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（DIC（株）製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0157】

（現像液）

以下の表3に、実施例及び比較例で使用した現像液1の組成を示す。なお、下記ニューコールB13（日本乳化剤（株）製）は、ポリオキシエチレン - ナフチルエーテル（オキシエチレン平均数n=13）であり、また、アラビアガムは、質量平均モル質量（Mw）が20万のものをを使用した。

30

【0158】

【表3】

表3 現像液1（pH9.8）

・0.2Mホウ酸水溶液	25.00質量部
・0.2M塩化ナトリウム水溶液	25.00質量部
・0.1M水酸化ナトリウム水溶液	40.60質量部
・水	9.40質量部
・ニューコールB13(日本乳化剤(株)製)	5.00質量部
・アラビアガム	2.50質量部
・ヒドロキシアルキル化澱粉(日澱化学(株):ペノン JE66)	7.00質量部

40

【0159】

（2）評価

現像性及び耐刷性を下記のように評価した。結果を表4に示す。

【0160】

<現像性>

種々の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（Greta

50

g Macbeth社製)により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度を求め、この搬送速度における原版の先頭部が現像液に浸漬されてから、原版の先頭部が現像液から出てくるまでの時間を現像時間とし、現像性の評価とした。

【0161】

<耐刷性>

上述した現像性の評価を行った後、印刷を行った。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表4に示す。

【0162】

【表4】

表4 実施例17～32及び比較例4～6

	平版印刷版原版	画像記録層塗布液	微粒子ポリマー	星型ポリマー又は比較用ポリマー	評価結果	
					耐刷性(万枚)	現像性(秒)
実施例17	(1)	(1)	(1)	P-1	2.8	25
実施例18	(2)	(1)	(1)	P-2	2.8	25
実施例19	(3)	(1)	(1)	P-3	2.8	25
実施例20	(4)	(1)	(1)	P-4	2.8	25
実施例21	(5)	(1)	(1)	P-5	2.8	25
実施例22	(6)	(1)	(1)	P-6	2.8	25
実施例23	(7)	(1)	(1)	P-7	2.7	24
実施例24	(8)	(1)	(1)	P-8	2.6	23
実施例25	(9)	(1)	(1)	P-19	2.8	27
実施例26	(10)	(1)	(1)	P-27	2.8	27
実施例27	(11)	(1)	(2)	P-4	3.0	26
実施例28	(12)	(1)	(2)	P-16	3.3	25
実施例29	(13)	(1)	(3)	P-8	2.6	23
実施例30	(14)	(1)	(3)	P-4	3.3	23
実施例31	(15)	(2)	(2)	P-4	3.5	27
実施例32	(16)	(2)	(2)	P-16	4.0	26
比較例4	(17)	(1)	(1)	R-1	2.3	33
比較例5	(18)	(1)	(2)	R-2	2.3	33
比較例6	(19)	(1)	(3)	R-1	2.3	33

【0163】

[実施例33～39]

平版印刷版原版(4)及び(11)～(16)を上記のように露光、現像した後、オーブンで130～2分間加熱した。実施例17と同様の条件で耐刷性をテストしたところ、表5の結果であった。

【0164】

10

20

30

40

【表 5】

表 5 実施例 33～39

	平版印刷 版原版	耐刷性 (万枚)
実施例 33	(4)	3.3
実施例 34	(11)	3.8
実施例 35	(12)	4.5
実施例 36	(13)	3.0
実施例 37	(14)	4.5
実施例 38	(15)	5.0
実施例 39	(16)	6.0

10

【符号の説明】

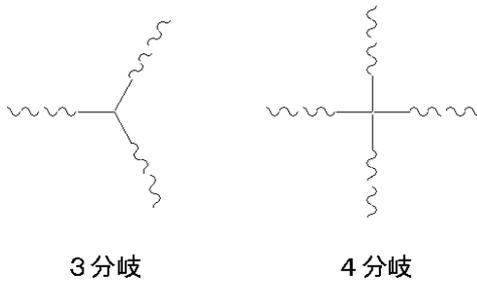
【 0 1 6 5 】

- 4 平版印刷版原版 (P S 版)
- 6 現像部
- 1 0 乾燥部
- 1 6 搬入口ーラ
- 2 0 現像槽
- 2 2 搬送ローラ
- 2 4 ブラシローラ
- 2 6 スクイズローラ (搬出口ーラ)
- 2 8 バックアップローラ
- 3 6 ガイドローラ
- 3 8 串ローラ

20

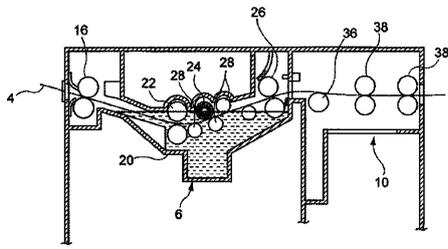
【図 1】

FIG. 1



【図 2】

FIG. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/004 5 0 1

(72)発明者 小山 一郎
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

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2006-199019(JP,A)
特開2007-249036(JP,A)
特開平09-171250(JP,A)
特開2004-317543(JP,A)
特開2005-212317(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 N 1 / 1 4
G 0 3 F 7 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 8