

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5525873号
(P5525873)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/027 (2006. 01)

G 0 3 F 7/027 5 0 2

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

G 0 3 F 7/32 (2006. 01)

G 0 3 F 7/32

G 0 3 F 7/033 (2006. 01)

G 0 3 F 7/033

請求項の数 17 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2010-58390 (P2010-58390)
 (22) 出願日 平成22年3月15日 (2010. 3. 15)
 (65) 公開番号 特開2011-191558 (P2011-191558A)
 (43) 公開日 平成23年9月29日 (2011. 9. 29)
 審査請求日 平成24年7月5日 (2012. 7. 5)

(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2番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 田口 貴規
 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 外川 敬之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 親水性支持体、(i) バインダーポリマーと(ii) 酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基、並びに、下記式のいずれかで表される基を有するエチレン性不飽和化合物と(iii) 重合開始剤とを含有する感光層、及び、保護層を、この順で有する平版印刷版原版を画像露光する露光工程、及び、

(B) pH 2 ~ 11 の現像液を用いて前記平版印刷版原版の非露光部の感光層及び保護層を一浴で除去する現像工程、
 を有する平版印刷版の作製方法。

【化 1】



【請求項 2】

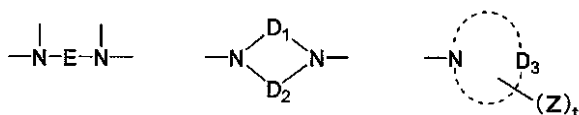
前記エチレン性不飽和化合物(ii) の log P 値が、- 1.00 以上 3.50 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和化合物(ii) が、下記式のいずれかで表される基を有する化合

物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 2】



式中、E は、(a) 2 価の飽和炭化水素基、(b) 環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子を 2 個まで有していてもよい、脂環式基、(c) アリーレン基、又は、(d) 複素環式芳香族基を表す。

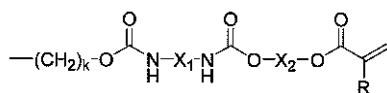
D₁ 及び D₂ は、各々独立して、飽和炭化水素基を表す。

D₃ は、窒素原子とともに、環を形成する、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子で構成される基を表す。

t は 1 ~ 10 の整数を表す。

Z は、水素原子、飽和炭化水素基、又は、下記基を表す。

【化 3】



式中、X₁ は、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X₂ は、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は -CH₂(O-Alk)_n- で表される基を表す。Alk はアルキレン基を表す。n は 1 ~ 50 の整数を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

k は、1 ~ 10 の整数を表す。

【請求項 4】

前記エチレン性不飽和化合物 (ii) が、ウレタン基、ウレア基、チオウレタン基からなる群より選ばれる基を少なくとも 1 つ有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

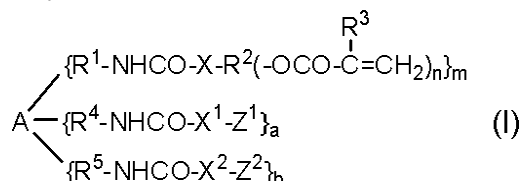
【請求項 5】

前記エチレン性不飽和化合物 (ii) が、質量平均分子量 1000 ~ 10000 のオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 6】

前記エチレン性不飽和化合物 (ii) が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 4】



式中、A は下記 a) 又は b) の基を表す：

a) 2 ~ 6 価である、1 以上のエーテル、エステル又はアミド結合を含んでもよい炭化水素残基；

b) 2 又は 3 価のウレア残基；

X, X¹, X² は、それぞれ独立して、-O- 又は -NR- を表し、R はアルキル基を表し、

R¹, R⁴, R⁵ は、それぞれ独立して、2 価の炭化水素残基を表し、R² は 2 ~ 6 価

10

20

30

40

50

の直鎖状又は分岐状の炭化水素残基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。

Z^1 は、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を表す。

Z^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシ基、フルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基、及び、シリコン基からなる群から選択される少なくとも一つの疎水性基を表す。

n 、 m 及び a は、それぞれ独立して、1～5の整数を表す。 b は0～5の整数を表す。但し、 $2 \leq m + a + b \leq 6$ 、及び、 $1 \leq a + b \leq 5$ を満たす。

【請求項7】

前記感光層が、更に、(i i') 下記式で表される基からなる群より選択される基を少なくとも1つ有するエチレン性不飽和化合物であって、前記エチレン性不飽和化合物(i i)とは異なるエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版の作製方法。

10

【化5】

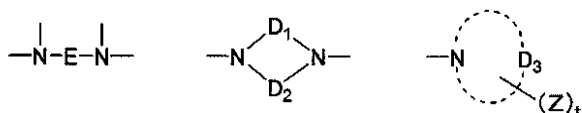


【請求項8】

前記感光層が、更に、(i i') 下記式で表される基からなる群より選択される基を少なくとも1つ有するエチレン性不飽和化合物であって、前記エチレン性不飽和化合物(i i)とは異なるエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版の作製方法。

20

【化6】



式中、 E は、(a) 2価の飽和炭化水素基、(b) 環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子を2個まで有していてもよい、脂環式基、(c) アリーレン基、又は、(d) 複素環式芳香族基を表す。

30

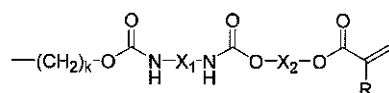
D_1 及び D_2 は、各々独立して、飽和炭化水素基を表す。

D_3 は、窒素原子とともに、環を形成する、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子で構成される基を表す。

t は1～10の整数を表す。

Z は、水素原子、飽和炭化水素基、又は、下記基を表す。

【化7】



40

式中、 X_1 は、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X_2 は、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は $-CH_2(O-Alk)_n-$ で表される基を表す。 Alk はアルキレン基を表す。 n は1～50の整数を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

k は、1～10の整数を表す。

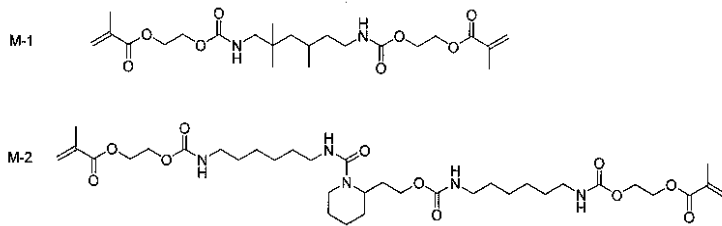
【請求項9】

前記エチレン性不飽和化合物(i i') が、下記化合物M-1又はM-2であることを

50

特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 8】



【請求項 10】

前記バインダーポリマー (i) が、ポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 11】

前記バインダーポリマー (i) が、ポリビニルブチラールと (メタ) アクリル系重合体とを含有する混合物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 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】

前記現像液が、水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 13】

前記水溶性のアミン化合物が、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、N - ヒドロキシエチルモルホリン、及び、4 - ジメチルアミノピリジンの群から選択される少なくとも 1 種の有機アミン化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 14】

前記現像液が、0.001 ~ 2.0 質量 % の有機溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 15】

前記有機溶剤が、炭素数 6 ~ 20 のアルコールからなる群より選ばれる有機溶剤であることを特徴とする請求項 14 に記載の平版印刷版の作製方法。

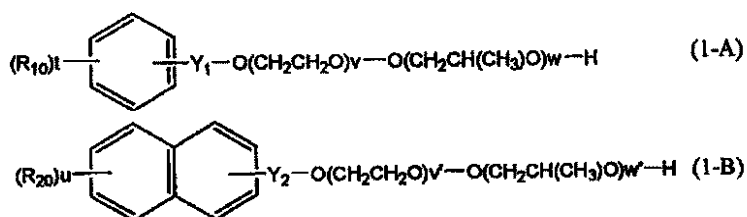
【請求項 16】

前記現像液が、ノニオン系の界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 17】

前記ノニオン系界面活性剤が、下記一般式 (I - A) 又は (I - B) で表される界面活性剤であることを特徴とする請求項 16 に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 9】



上記式中、R₁₀ 及び R₂₀ は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。t、u は、それぞれ独立して、1 又は 2 を表す。Y₁、Y₂ は、それぞれ独立して、単結合又はアルキレン基を表す。v、w は、それぞれ独立して、0 ~ 100 の整数を表す。但し、v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、v 及び w

のいずれか他方は1ではない。 v 、 w は、それぞれ独立して、 $0 \sim 100$ の整数を表す。但し、 v と w は同時に0ではなく、また v 及び w のいずれか一方が0である場合には、 v 及び w のいずれか他方は1ではない。

t が2を表し R_{10} が有機基であるとき、 R_{10} は同一でも異なってもよく R_{10} が一緒になって環を構成していてもよく、また、 u が2を表し R_{20} が有機基であるとき、 R_{20} は同一でも異なってもよく R_{20} が一緒になって環を構成していてもよい。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版の作製方法に関する。

10

【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、水と印刷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（感光層、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、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤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。

20

【0003】

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束性の輻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。従って、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。

30

【0004】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、環境及び安全上、より中性域に近い現像液での処理や少ない廃液が課題として挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっており、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

【0005】

上述のように、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように、従来の現像処理工程はpH11を超えるアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという3つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、更に現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境及びランニングコスト面での課題を残している。

40

【0006】

これに対して、例えば、特許文献1には、アルカリ金属の炭酸塩及び炭酸水素塩を有するpH8.5～11.5、導電率3～30mS/cmの現像液で処理する現像方法が提案されているが、水洗及びガム液処理工程を必要としており、環境及びランニングコスト面

50

の課題解決には至っていない。

また、特許文献 1 に記載されているような平版印刷版原版では、pH を下げた現像液で処理を行うと、多量の現像処理を行った際現像液中にエチレン性不飽和化合物に由来するカスが発生しやすくなるという問題、露光・現像処理後、印刷機で印刷した際に、網点部（小点部）が細ってしまうという問題がある。

特許文献 2 には pH 11.9 ~ 12.1 の水溶性高分子化合物を含有する現像液による処理を含む平版印刷版の作製方法が記載されている。しかしながら、この処理により得られた印刷版は、pH 12 のアルカリが版面に付着したままの状態であり、作業者に対して安全面で問題がある上に、印刷版作成後に印刷までの時間が長くなると画像部が次第に溶解して耐刷性や着肉性の低下を招くという問題もある。

10

【0007】

一方、特許文献 3 には、強アルカリ性以外の現像液を使用し、水洗工程を行わず、現像槽 1 つで（1 浴で）保護層及び非露光部の感光層を除去して現像処理を行う平版印刷版の作製方法が知られている。しかしながら、この方法は弱アルカリ性での現像であることから、重合性化合物やバインダーポリマーの溶解性が不十分であり、連続して現像し続けた場合に現像カスが生じることがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開平 11 - 65126 号公報

20

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 1868036 号明細書

【特許文献 3】特表 2007 - 538279 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の問題に鑑みなされたものであり、pH 2 ~ 11 の現像液を用いて現像を行うにもかかわらず、現像性、感度、着肉性に優れるとともに、耐刷性、網点再現性に優れ、現像液における現像カスの生成が少なく処理性に優れた平版印刷版の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

< 1 > (A) 親水性支持体、(i) バインダーポリマーと(ii) 酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基、並びに、下記式のいずれかで表される基を有するエチレン性不飽和化合物と(ii) 重合開始剤とを含有する感光層、及び、保護層を、この順で有する平版印刷版原版を画像露光する露光工程、及び、

(B) pH 2 ~ 11 の現像液を用いて前記平版印刷版原版の非露光部の感光層及び保護層を一浴で除去する現像工程、
を有する平版印刷版の作製方法。

【化 101】

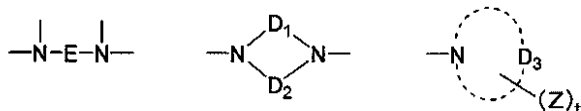
40



< 2 > 前記エチレン性不飽和化合物(ii)のlog P 値が、-1.00 以上 3.50 以下であることを特徴とする< 1 >に記載の平版印刷版の作製方法。

< 3 > 前記エチレン性不飽和化合物(ii)が、下記式のいずれかで表される基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 1 0 2】



式中、E は、(a) 2 価の飽和炭化水素基、(b) 環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子を 2 個まで有していてもよい、脂環式基、(c) アリーレン基、又は、(d) 複素環式芳香族基を表す。

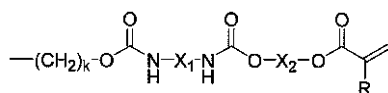
D_1 及び D_2 は、各々独立して、飽和炭化水素基を表す。

D_3 は、窒素原子とともに、環を形成する、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子で構成される基を表す。

t は 1 ~ 10 の整数を表す。

Z は、水素原子、飽和炭化水素基、又は、下記基を表す。

【化 1 0 3】



式中、 X_1 は、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X_2 は、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は $-CH_2(O-A1k)_n-$ で表される基を表す。A1k はアルキレン基を表す。n は 1 ~ 50 の整数を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

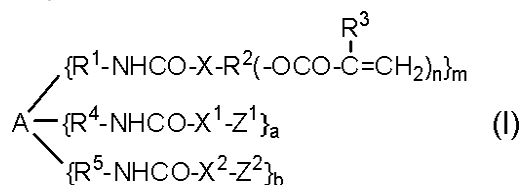
k は、1 ~ 10 の整数を表す。

< 4 > 前記エチレン性不飽和化合物 (i i) が、ウレタン基、ウレア基、チオウレタン基からなる群より選ばれる基を少なくとも 1 つ有することを特徴とする < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 5 > 前記エチレン性不飽和化合物 (i i) が、質量平均分子量 1000 ~ 10000 のオリゴマーであることを特徴とする < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 6 > 前記エチレン性不飽和化合物 (i i) が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする < 1 > に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 1 0 4】



式中、A は下記 a) 又は b) の基を表す：

a) 2 ~ 6 価である、1 以上のエーテル、エステル又はアミド結合を含んでもよい炭化水素残基；

b) 2 又は 3 価のウレア残基；

X , X^1 , X^2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 又は $-NR-$ を表し、R はアルキル基を表し、

R^1 , R^4 , R^5 は、それぞれ独立して、2 価の炭化水素残基を表し、 R^2 は 2 ~ 6 価の直鎖状又は分岐状の炭化水素残基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。

Z^1 は、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を表す。

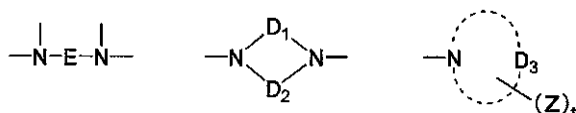
Z^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、

< 7 > 前記感光層が、更に、(i i ') 下記式で表される基からなる群より選択される基を少なくとも1つ有するエチレン性不飽和化合物であって、前記エチレン性不飽和化合物(i i)とは異なるエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の平版印刷版の作製方法。

10



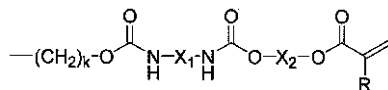
【化 1 0 6】



20

30

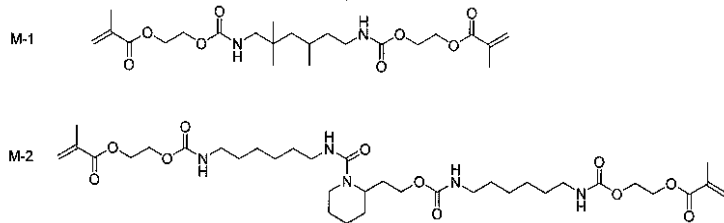
【化 1 0 7】



40

< 9 > 前記エチレン性不飽和化合物 (i i ') が、下記化合物 M - 1 又は M - 2 であることを特徴とする < 7 > に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 1 0 8】



< 1 0 > 前記バインダーポリマー (i) が、ポリビニルブチラールであることを特徴とする < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

10

< 1 1 > 前記バインダーポリマー (i) が、ポリビニルブチラールと (メタ) アクリル系重合体とを含有する混合物からなることを特徴とする < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 1 2 > 前記現像液が、水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを含有することを特徴とする < 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 1 3 > 前記水溶性のアミン化合物が、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、N - ヒドロキシエチルモルホリン、及び、4 - ジメチルアミノピリジンの群から選択される少なくとも 1 種の有機アミン化合物であることを特徴とする < 1 2 > に記載の平版印刷版の作製方法。

20

< 1 4 > 前記現像液が、0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 質量 % の有機溶剤を含有することを特徴とする < 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

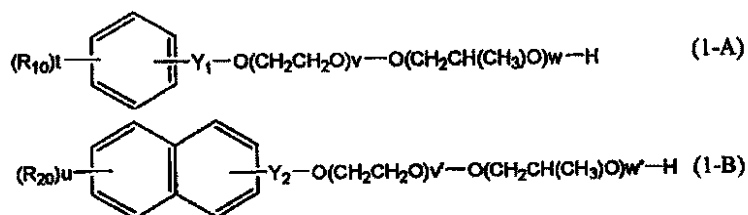
< 1 5 > 前記有機溶剤が、炭素数 6 ~ 2 0 のアルコールからなる群より選ばれる有機溶剤であることを特徴とする < 1 4 > に記載の平版印刷版の作製方法。

< 1 6 > 前記現像液が、ノニオン系の界面活性剤を含有することを特徴とする < 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

< 1 7 > 前記ノニオン系界面活性剤が、下記一般式 (I - A) 又は (I - B) で表される界面活性剤であることを特徴とする < 1 6 > に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 1 0 9】

30



上記式中、R₁₀ 及び R₂₀ は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。t、u は、それぞれ独立して、1 又は 2 を表す。Y₁、Y₂ は、それぞれ独立して、単結合又はアルキレン基を表す。v、w は、それぞれ独立して、0 ~ 1 0 0 の整数を表す。但し、v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、v 及び w のいずれか他方は 1 ではない。v、w は、それぞれ独立して、0 ~ 1 0 0 の整数を表す。但し、v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、v 及び w のいずれか他方は 1 ではない。

40

t が 2 を表し R₁₀ が有機基であるとき、R₁₀ は同一でも異なってもよく R₁₀ が一緒になって環を構成していてもよく、また、u が 2 を表し R₂₀ が有機基であるとき、R₂₀ は同一でも異なってもよく R₂₀ が一緒になって環を構成していてもよい。

本発明は、上記 < 1 > ~ < 1 7 > に記載の平版印刷版の作製方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

50

(B) pH 2 ~ 11 の現像液を用いて前記平版印刷版原版の非露光部の感光層及び保護層を一浴で除去する現像工程、
を有する平版印刷版の作製方法。

〔２〕 前記エチレン性不飽和化合物（ｉｉ）のlog P値が、- 1 . 0 0以上3 . 5 0以下であることを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作製方法。

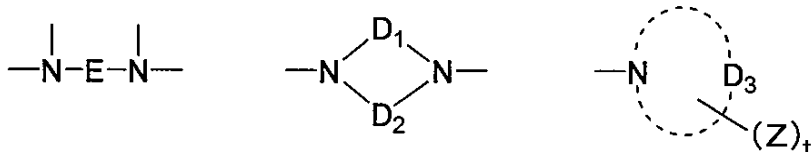
〔 3 〕 前記エチレン性不飽和化合物（ i i ）が、下記式のいずれかで表される基を含有する化合物であることを特徴とする上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の平版印刷版の作製方法。

【化 1】



〔４〕 前記エチレン性不飽和化合物（ｉｉ）が、下記式のいずれかで表される基を有する化合物であることを特徴とする上記〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の平版印刷版の作製方法。

【化 2】

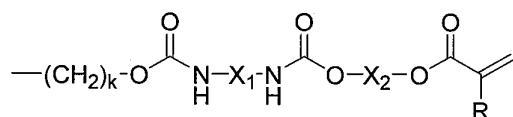


E は、(a) 2 価の飽和炭化水素基、(b) 環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子を 2 個まで有していてもよい、脂環式基、(c) アリール基、又は、(d) 複素環式芳香族基を表す。

D₃ は、窒素原子とともに、環を形成する炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及硫黄原子からなる群から選択される原子で構成される基を表す。

Zは、水素原子、飽和炭化水素基、又は、下記基を表す。

【化 3】



X₁ は、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X_2 は、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は $-CH_2(O-Alk)_n-$ で表される基を表す。Alk はアルキレン構造を表す。n は 1 ~ 50 の整数を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

k は、1 ~ 10 の整数を表す。

【0018】

〔5〕 前記エチレン性不飽和化合物 (ii) が、ウレタン基、ウレア基、チオウレタン基からなる群より選ばれる基を少なくとも 1 つ有することを特徴とする上記〔1〕~〔4〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

【0019】

〔6〕 前記エチレン性不飽和化合物 (ii) が、質量平均分子量 1000 ~ 10000 のオリゴマーであることを特徴とする上記〔1〕~〔5〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

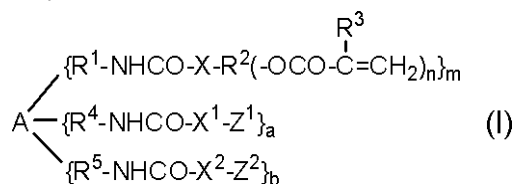
10

【0020】

〔7〕 エチレン性不飽和化合物 (ii) が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする上記〔1〕に記載の平版印刷版の作製方法。

【0021】

【化 4】



20

【0022】

式中、A は下記 a) 又は b) の基を表す：

a) 2 ~ 6 価である 1 以上のエーテル、エステル又はアミド結合を含んでもよい炭化水素残基；

b) 2 又は 3 価のウレア残基；

X , X^1 , X^2 はそれぞれ独立して $-O-$ 又は $-NR-$ を表し、R はアルキル基を表し、

R^1 , R^4 , R^5 は、それぞれ独立して、2 価の炭化水素残基を表し、 R^2 は 2 ~ 6 価の直鎖状又は分岐状の炭化水素残基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。

30

Z^1 は、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を表す。

Z^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はアリール基、アルコキシ基、フルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基、シリコン基からなる群から選択される少なくとも一つの疎水性基を表す。

n, m 及び a は、それぞれ独立して、1 ~ 5 の整数を表す。b は 0 ~ 5 の整数を表す。但し、 $2 \leq m + a + b \leq 6$ 、及び、 $1 \leq a + b \leq 5$ を満たす。

【0023】

〔8〕 前記感光層が、更に、(ii') 下記式で表される基からなる群より選択される基を少なくとも 1 つ有するエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする上記〔1〕又は〔2〕に記載の平版印刷版の作製方法。

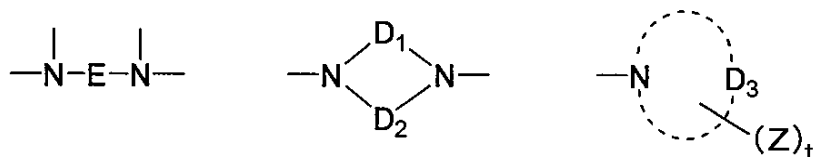
40

【0024】

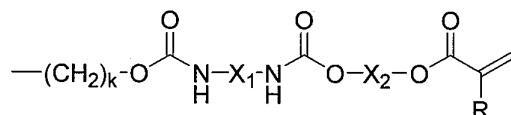
【化 5】



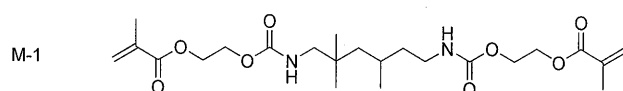
【化 6】



【化 7】



【化 8】



M-2

CC(=C)OC(=O)OCCOC(=O)NCCCCCCNC(=O)N1CCCCC1CCOC(=O)NCCCCCCNC(=O)N2CCCCC2CCOC(=O)NCCCCCCNC(=O)N3CCCCC3CCOC(=O)C(=C)C

50

〔 1 2 〕 前記バインダーポリマー (i) が、ポリビニルブチラールと (メタ) アクリル系重合体を含有する混合物からなることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

【 0 0 3 4 】

〔 1 3 〕 前記現像液が、水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを含有することを特徴とする上記〔 1 〕～〔 1 2 〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

【 0 0 3 5 】

〔 1 4 〕 前記水溶性のアミン化合物が、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、N - ヒドロキシエチルモルホリン、及び、4 - ジメチルアミノピリジンの群から選択される少なくとも 1 種の有機アミン化合物であることを特徴とする上記〔 1 3 〕に記載の平版印刷版の作製方法。

10

【 0 0 3 6 】

〔 1 5 〕 前記現像液が、0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 質量%の有機溶剤を含有することを特徴とする上記〔 1 〕～〔 1 4 〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

【 0 0 3 7 】

〔 1 6 〕 前記有機溶剤が、炭素数 6 ~ 2 0 のアルコールからなる群より選ばれる有機溶剤であることを特徴とする上記〔 1 5 〕に記載の平版印刷版の作製方法。

【 0 0 3 8 】

〔 1 7 〕 前記現像液が、ノニオン系の界面活性剤を含有することを特徴とする上記〔 1 〕～〔 1 6 〕のいずれか 1 つに記載の平版印刷版の作製方法。

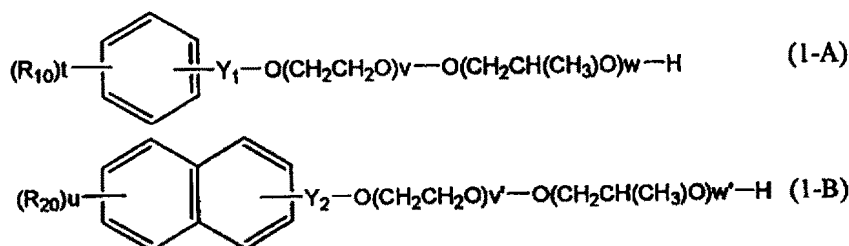
20

【 0 0 3 9 】

〔 1 8 〕 前記ノニオン系界面活性剤が、下記一般式 (I - A) 又は (I - B) で表される界面活性剤であることを特徴とする上記 (1 7) に記載の平版印刷版の作製方法。

【 0 0 4 0 】

【 化 9 】



30

【 0 0 4 1 】

(上記式中、 R_{10} 及び R_{20} は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。 t 、 u は、それぞれ独立して、1 又は 2 を表す。 Y_1 、 Y_2 は、それぞれ独立して、単結合又はアルキレン基を表す。 v 、 w は、それぞれ独立して、0 ~ 1 0 0 の整数を表す。但し、 v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、 v 及び w のいずれか他方は 1 ではない。 v' 、 w' は、それぞれ独立して、0 ~ 1 0 0 の整数を表す。但し、 v' と w' は同時に 0 ではなく、また v' 及び w' のいずれか一方が 0 である場合には、 v' 及び w' のいずれか他方は 1 ではない)。

40

t が 2 を表し R_{10} が有機基であるとき、 R_{10} は同一でも異なってもよく R_{10} が一緒になって環を構成していてもよく、また、 u が 2 を表し R_{20} が有機基であるとき、 R_{20} は同一でも異なってもよく R_{20} が一緒になって環を構成していてもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 2 】

本発明によれば、現像性、感度、着肉性に優れるとともに、耐刷性、網点再現性に優れ、現像液における現像カスの生成が少なく処理性に優れた平版印刷版の製造方法を提供す

50

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 3 】

【図 1】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】

【 0 0 4 4 】

本発明の平版印刷版の製版方法は、(A)親水性支持体、(i)バインダーポリマーと(i i)酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を有するエチレン性不飽和化合物と(i i i)重合開始剤とを含有する感光層、及び、保護層を、この順で有する平版印刷版原版を画像露光する露光工程、及び、(B)pH2~11の現像液を用いて前記平版印刷版原版の非露光部の感光層及び保護層を一浴で除去する現像工程、を有することを特徴とする。

10

【 0 0 4 5 】

本発明の作用機構は明確ではないが、以下のことが推測される。エチレン性不飽和化合物は、平版印刷版原版の現像性、感度、及び、平版印刷版の耐刷性に大きく関与している。エチレン性不飽和化合物の親水性を上げると、現像性、現像カス分散性は向上するが、感度、耐刷性は低下してしまう。これは、画像部への現像液浸透性の向上及びバインダーポリマーとの相溶性に起因すると推測される。

従来、エチレン性不飽和化合物としては、耐刷性の観点から疎水的な(メタ)アクリロイル化合物が好適に用いられていた。これらの化合物は、塩基性が高い現像液(例えばpH=12程度など)では、エチレン性不飽和化合物のエステル連結部等が一部例えば加水分解し、親水的になるため、現像処理時に現像カスが少ないと考えられる。一方、低アルカリ現像系においては、疎水的なエチレン性不飽和化合物では、この加水分解反応等が進行しにくいいため、分散可溶化できず現像カスとなりやすいものと推測される。

20

本発明では、特定の親水基を有するエチレン性不飽和化合物を用いることにより現像液中にてエチレン性不飽和化合物を分散することなどができ、他の性能とともに、現像カスを抑制できたものと推測する。また、露光時の光反応性、光硬化性が向上すると考えられる光酸化性基や凝集力が強いユニットと考えられるウレタン基、ウレア基、チオウレタン基、また、ウレタンオリゴマーを、親水性ユニットと同時に併用することにより、現像カス抑制と耐刷性との両立がより可能となったものと推測する。

30

【 0 0 4 6 】

(平版印刷版原版)

本発明に用いられる平版印刷版原版、特に光重合性平版印刷版原版について、その構成を順次説明する。

【 0 0 4 7 】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状な親水性支持体であればよい。特に、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。アルミニウム板表面の粗面化处理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化处理、電気化学的粗面化处理(電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理)、化学的粗面化处理(化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理)が挙げられる。これらの処理については、特開2007-206217の段落番号〔0241〕~〔0245〕に記載された方法を好ましく用いることができる。

40

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2μmであるのが好ましい。この範囲内で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

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であるのが好ましい。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0.1~0.6mmであるのが好ましく、0.15~0.4mmである

50

のがより好ましく、0.2～0.3mmであるのが更に好ましい。

【0048】

〔支持体親水化処理、下塗り層〕

本発明の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ことが好ましい。また、支持体と感光層との間に下塗り層を設けることも好適である。

【0049】

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。

10

【0050】

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、感光層との密着性を向上させる為に、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。又、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、特開2005-125749、特開2006-239867、特開2006-215263号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。

20

【0051】

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、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～30mg/m²であるのがより好ましい。

【0052】

〔バックコート層〕

30

本発明に使用される平版印刷版原版は、必要に応じて、支持体の裏面にバックコート層を設けることができ、例えば、支持体に表面処理を施した後又は下塗り層を形成させた後にバックコート層を設けることができる。

バックコート層としては、例えば、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有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0053】

40

〔感光層〕

感光層は、(i)バインダーポリマーと(ii)酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を有するエチレン性不飽和化合物と(iii)重合開始剤とを含有する。

【0054】

〔(i)バインダーポリマー〕

バインダーポリマーとしては、感光層成分を支持体上に担持可能であり、現像液により除去可能であるものが用いられる。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、(メタ)アク

50

リル系重合体、ポリウレタン、ポリビニルブチラールが好ましく用いられる。なお、異なる複数の樹脂を混合して使用してもよく、ポリビニルブチラールと（メタ）アクリル系重合体を含有する混合物が好ましい。

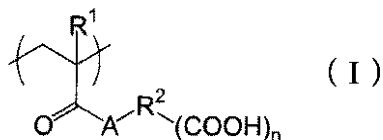
【 0 0 5 5 】

本発明において、「（メタ）アクリル系重合体」とは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル（アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステル、など）、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことを言う。「ポリウレタン」とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とヒドロキシ基を2つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーのことをいう。「ポリビニルブチラール」は、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを鹸化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応（アセタール化反応）させて合成されるポリマーのことを言い、更に、残存したヒドロキシ基と酸基等有する化合物を反応させ方法等により、酸基等を導入したポリマーも含まれる。

本発明における（メタ）アクリル系重合体の好適な一例としては、酸基を含有する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましい。酸基を含有する繰り返し単位としては、（メタ）アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式（I）で表されるものが好ましく用いられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 7 】

（一般式（I）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は単結合又は $n + 1$ 価の連結基を表す。A は酸素原子又は $-NR^3-$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。n は 1 ~ 5 の整数を表す。）

【 0 0 5 8 】

一般式（I）における R^2 で表される連結基は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子からなる群から選択される 1 種以上の原子から構成されることが好ましく、 R^2 で表される連結基を構成する原子の原子数は好ましくは 1 ~ 80 である。具体的には、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基などが挙げられ、これらの 2 価の基がアミド結合や、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合の何れかで複数連結された構造を有していてもよい。 R^2 としては、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、又は、アルキレン基及び置換アルキレン基の少なくとも一方がアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合及びエステル結合の少なくともいずれかによって複数連結された構造であることが好ましく、単結合、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 5 の置換アルキレン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、又は、炭素数 1 ~ 5 の置換アルキレンがアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合及びエステル結合の少なくともいずれかによって複数連結された構造であることが特に好ましく、単結合、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン、炭素数 1 ~ 3 の置換アルキレン、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン、又は、炭素数 1 ~ 3 の置換アルキレンがアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合及びエステル結合の少なくともいずれかによって複数連結された構造であることが最も好ましい。

上記置換アルキレン基及び置換アリーレン基における置換基としては、水素原子を除く 1 価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子（- F、- Br、- Cl、- I）、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基及びその共役塩基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0059】

R³ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基が特に好ましく、水素原子又はメチル基が最も好ましい。n は 1 ~ 3 であることが好ましく、1 又は 2 であることが特に好ましく、1 であることが最も好ましい。

10

【0060】

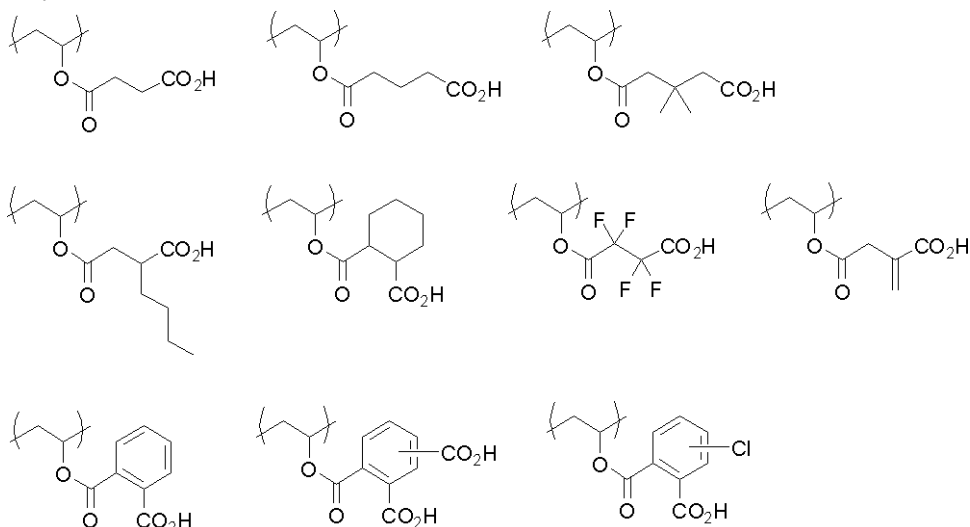
（メタ）アクリル系重合体を構成する全繰り返し単位に占めるカルボン酸基を有する繰り返し単位の割合（モル％）は、現像性の観点から、1 ~ 70 モル％が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1 ~ 50 モル％がより好ましく、1 ~ 30 モル％が特に好ましい。

【0061】

上記カルボン酸基含有単位の好ましい具体例としては、下記の例が挙げられる。

【0062】

【化 1 1】



20

30

【0063】

本発明に用いられる（メタ）アクリル系重合体は更に架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。

40

【0064】

バインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0065】

50

(メタ)アクリル系重合体中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.01 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 0.05 ~ 9.0 mmol、最も好ましくは 0.1 ~ 8.0 mmol である。

【0066】

本発明に用いられる(メタ)アクリル系重合体は、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、(メタ)アクリル酸アルキル又はアラルキルエステルの重合単位、(メタ)アクリルアミド又はその誘導体の重合単位、 γ -ヒドロキシメチルアクリレートの重合単位、スチレン誘導体の重合単位を有していてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 2 ~ 8 の
10 前述の置換基を有するアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。(メタ)アクリルアミド誘導体としては、N-イソプロピルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-(4-メトキシカルボニルフェニル)メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、モルホリノアクリルアミド等が挙げられる。 γ -ヒドロキシメチルアクリレートとしては、 γ -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシメチルアクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。スチレン誘導体としては、スチレン、4-*tert*-ブチルスチレン等が挙げられる。

【0067】

本発明におけるポリウレタンの好適な一例としては、特開 2007-187836 号公報の段落番号【0038】~【0039】、特開 2008-276155 号公報の段落番号【0040】~【0041】、特開 2005-250438 号公報の段落番号【0042】~【0043】、特開 2005-250158 号公報の段落番号【0044】~【0045】に記載のポリウレタンを挙げることが出来る。
20

【0068】

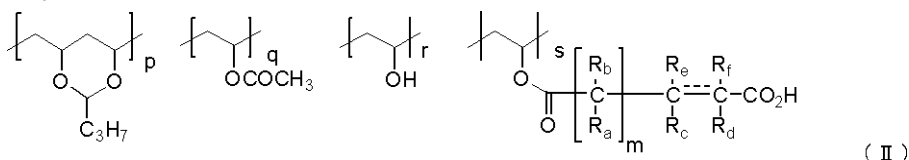
本発明におけるポリビニルブチラルの好適な一例としては、特開 2001-75279 号公報の段落番号【0047】~【0048】に記載のポリビニルブチラルを挙げることができる。

【0069】

また、例えば、下記のような酸基を導入したポリビニルブチラルも好ましく用いられる。
30

【0070】

【化 12】



【0071】

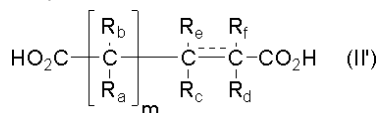
一般式(II)において、各繰返し単位の好ましい比率は、 $p/q/r/s = 50 - 78 \text{ mol\%} / 1 - 5 \text{ mol\%} / 5 - 28 \text{ mol\%} / 5 - 20 \text{ mol\%}$ の範囲である。 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ はそれぞれ独立に置換基を有してもよい一価の置換基あるいは単結合であり、 m は 0 ~ 1 の整数である。 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ の好ましい置換基としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール基が挙げられる。更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などの直鎖アルキル基、カルボン酸が置換したアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、カルボン酸が置換したフェニル基が挙げられる。 R_c 及び R_d, R_e 及び R_f はそれぞれ環構造を形成することができる。 R_c と R_e の結合する炭素原子及び R_d と R_f の結合する炭素原子間の結合は、単結合、二重結合又は芳香族性二重結合であり、二重結合又は芳香族性二重結合の場合、 $R_c - R_d$ 又は $R_e - R_f$ 又は $R_c - R_f$ 又は $R_e - R_d$ はそれぞれ結合して単結合を形成する。
40
50

【 0 0 7 2 】

一般式 (I I) で表されるポリビニルブチラールは、例えば、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを鹸化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとを酸性条件下で反応 (アセタール化反応) させて合成されるポリマーのヒドロキシ基に対して、下記一般式 (I I ') で表される化合物を公知の手法に従って反応させることによって得ることができる。なお、一般式 (I I ') の各基及び m の定義は、一般式 (I I) と同様である。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 7 4 】

更に、本発明におけるバインダーポリマーの好適な一例である、酸基を含有するポリマーの酸基は、塩基性化合物で中和されていても良く、特に、アミノ基、アミジン基、グアニジン基等の塩基性窒素を含有する化合物で中和されていることが好ましい。更に、塩基性窒素を含有する化合物がエチレン性不飽和基を有することも好ましい。具体的な化合物としては、WO 2 0 0 7 / 0 5 7 4 4 2 公報記載の化合物が挙げられる。

更に、塩基性化合物として、塩基性窒素を含有する化合物やアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属の 4 級アンモニウム塩などが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

20

バインダーポリマーは、質量平均分子量が 5 0 0 0 以上であるのが好ましく、1 万 ~ 3 0 万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が 1 0 0 0 以上であるのが好ましく、2 0 0 0 ~ 2 5 万であるのがより好ましい。多分散度 (質量平均分子量 / 数平均分子量) は、1 . 1 ~ 1 0 であるのが好ましい。

バインダーポリマーは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、感光層の全固形分に対して、5 ~ 7 5 質量 % が好ましく、1 0 ~ 7 0 質量 % がより好ましく、1 0 ~ 6 0 質量 % であるのが更に好ましい。

【 0 0 7 6 】

((i i) 酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を有するエチレン性不飽和化合物)

30

本発明において、感光層に使用される重合性化合物 (「付加重合性化合物」ともいう。) として、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を有するエチレン性不飽和化合物 (以降、エチレン性不飽和化合物 (i i) ともいう) を含有する。

エチレン性不飽和化合物 (i i) は、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有し、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を有する化合物から選ばれる。

【 0 0 7 7 】

酸基及びその塩の少なくとも一方の好ましい具体例としては、カルボン酸及びその塩の少なくとも一方、スルホン酸及びその塩の少なくとも一方、ホスホン酸及びその塩の少なくとも一方、リン酸及びその塩の少なくとも一方が挙げられ、その塩構造の具体例としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、硼素塩、亜鉛塩が挙げられ、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩が最も好ましい。

40

【 0 0 7 8 】

オニウム塩の具体例としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられ、アンモニウム塩が好ましい。また、オニウム塩の対イオンの具体例としては、ハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン等が挙げら

50

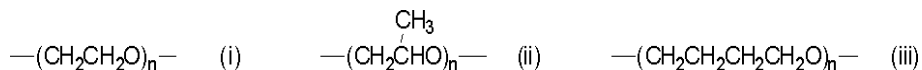
れ、ハロゲン化物イオンが好ましい。

【0079】

ポリアルキレンオキシ基の好ましい具体例としては、下記式(i)で表わされるポリ(エチレンオキシ)基、下記式(ii)で表わされるポリ(プロピレンオキシ)基、下記式(iii)で表わされるポリ(ブチレンオキシ)基、及びその組み合わせが挙げられ、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基が更に好ましく、ポリ(エチレンオキシ)基が最も好ましい。

【0080】

【化14】



10

【0081】

一般式(i)～(iii)中、nは2以上の整数を表す。また、混合物の場合、nは平均値を示す。nは、2～20が好ましく、カス分散性と耐刷性の観点から2～11が更に好ましく、網点再現性の観点から3～8が最も好ましい。

親水基として、現像性、耐刷性、網点再現性の観点から、特にポリアルキレンオキシ基が好ましく、ポリエチレンオキシ基が最も好ましい。

【0082】

エチレン性不飽和化合物(ii)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)のエステル類、アミド類が挙げられる。これらの中でも、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の少なくとも一方を有する化合物が好ましい。

20

【0083】

カス分散性、耐刷性、網点再現性の観点から、エチレン性不飽和化合物(ii)のlog P値は、好ましくは-1.00以上3.50以下であり、更に好ましくは0.00以上3.50以下であり、特に好ましくは1.00以上3.00以下である。

【0084】

ここで、log P値とは、分配係数P(Partition Coefficient)の常用対数を意味し、ある有機化合物が油(ここでは1-オクタノール)と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、数字が大きいほど疎水性の化合物であることを示し、数字が小さいほど親水性の化合物であることを示すため、化合物の親疎水性を表す指標として用いることができる。このため、数字が大きくなるほどカス分散性の観点からは不利であり、数字が小さくなるほど耐刷性の観点から不利である。

30

【0085】

$$\log P = \log (\text{Coil} / \text{Cwater})$$

Coil = 油相中のモル濃度

Cwater = 水相中のモル濃度

【0086】

log P値は、多くの医薬品の生理活性や生物濃縮の可能性などを知る上で重要な指標の一つとして用いられており、一般的に、フラスコ振盪法やHPLC法による実測、また、計算による予測が可能である。計算による予測の方法としては、当業者の中で最も汎用的な化学構造式描画・解析アプリケーションの一つであるCambridgeSoft社の“ChemBioDraw ultra ver. 11”や、BioByte社の“Bio-Loom version 5”、WEB上に無料で公開されている“ALOGPS 2.1 Program”及び“SPARC On Line Calculator”等のプログラムを使用して予測することができる。

40

【0087】

また、エチレン性不飽和化合物(ii)は、光硬化性、耐刷性の観点から、下記式で表される基からなる群より選択される基(以下、光酸化性基(A)とも言う)を少なくとも

50

1つ有する化合物であることが好ましい。

【0088】

【化15】



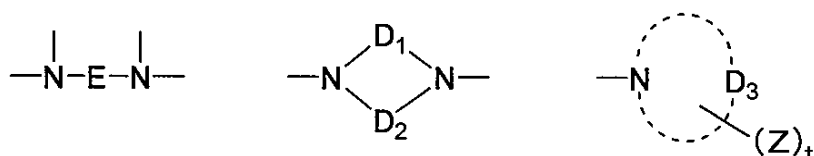
【0089】

10

更に、光酸化性基（A）は、下記式で表される基からなる群より選択される少なくとも1つであるが好ましい。

【0090】

【化16】



20

【0091】

Eは、（a）2価の飽和炭化水素基、（b）環員として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子を2個まで有していてもよい、脂環式基、（c）アリーレン基、又は、（d）複素環式芳香族基を表す。

【0092】

Eとしての2価の飽和炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、好ましくは、炭素数2～12の飽和炭化水素基であり、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基及びオクチレン基等を挙げることができる。

Eとしての脂環式基の環は、5～7員環であることが好ましく、脂環式基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基及びシクロヘプチレン基等を挙げることができる。

30

Eとしてのアリーレン基は、好ましくは炭素数6～12のアリーレン基であり、具体的には、フェニレン基、トリレン基及びナフチレン基等を挙げることができる。

Eとしての複素環式芳香族基は、好ましくは炭素数5～10であり、具体的には、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピリジン等を挙げることができる。

【0093】

D₁及びD₂は、各々独立して、飽和炭化水素基を表す。

D₃は、窒素原子とともに、環を形成する炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選択される原子で構成される基を表す。

【0094】

40

D₁及びD₂としての飽和炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、好ましくは、炭素数1～5の飽和炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を挙げることができる。

また、窒素原子とともにD₃が形成する環は、5若しくは6員環であることが好ましい。

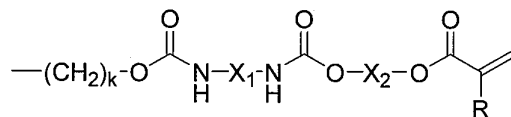
【0095】

tは1～10の整数を表す。

Zは、水素原子、飽和炭化水素基、又は、下記基を表す。

【0096】

【化 17】



【0097】

X_1 は、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X_2 は、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は $\text{---CH}_2(\text{O---Alk})_n\text{---}$ で表される基を表す。Alk はアルキレン基を表す。n は 1 ~ 50 の整数を表す。

R は、水素原子又はメチル基を表す。

k は、1 ~ 10 の整数を表す。

10

【0098】

Z としての飽和炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 3 の飽和炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基を挙げることができる。

t は 1 ~ 10 の整数を表し、より好ましくは 1 ~ 5 の整数を表し、更に好ましくは 1 ~ 3 の整数を表す。

【0099】

X_1 としての飽和炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、好ましくは、炭素数 6 ~ 26 の飽和炭化水素基であり、具体的には、n - ヘキシレン基、i - ヘキシレン基、t - ヘキシレン基、n - ヘプチレン基、i - ヘプチレン基、t - ヘプチレン基、n - オクチレン基、i - オクチレン基、t - オクチレン基、n - ノニレン基、i - ノニレン基、t - ノニレン基、n - デシレン基、i - デシレン基、t - デシレン基、n - ウンデシレン基、i - ウンデシレン基、n - ドデシレン基、i - ドデシレン基、n - トリデシレン基、i - トリデシレン基、n - テトラデシレン基、i - テトラデシレン基、n - ペンタデシレン基、i - ペンタデシレン基、n - ヘキサデシレン基、i - ヘキサデシレン基、n - ヘプタデシレン基、i - ヘプタデシレン基、n - オクタデシレン基、i - オクタデシレン基、n - ノナデシレン基、i - ノナデシレン基等を挙げることができる。

20

【0100】

X_2 としての飽和炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、好ましくは、炭素数 2 ~ 9 の飽和炭化水素基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基、トリメチルヘキサメチレン等を挙げることができる。

30

【0101】

X_1 及び X_2 としての芳香族炭化水素基は、好ましくは、炭素数 6 ~ 24 であり、具体例としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等を挙げることができる。

【0102】

Alk のアルキレン基は、エチレン基、プロピレン基 (n - プロピレン基、i - プロピレン基) 又はブチレン基であることが好ましく、エチレン基であることがより好ましい。

n は 10 ~ 40 の整数が好ましく、20 ~ 30 の整数がより好ましい。

【0103】

k は、1 ~ 10 の整数を表し、より好ましくは 1 ~ 5 の整数を表し、更に好ましくは 2 ~ 4 の整数を表す。

40

【0104】

また、エチレン性不飽和化合物 (ii) は、耐刷性の観点からウレタン基、ウレア基又はチオウレタン基を有する化合物であることが好ましい。これらの基は凝集エネルギーが高く、光照射後の硬化膜強度を高めることができる。

エチレン性不飽和化合物 (ii) は、質量平均分子量 1000 ~ 10000 のオリゴマーであることが耐刷性の観点から更に好ましい。

【0105】

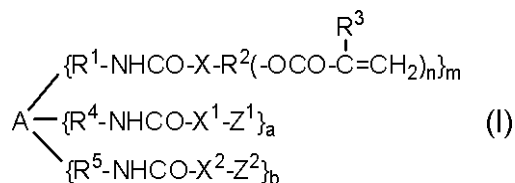
また、エチレン性不飽和化合物 (ii) は、カス分散性、耐刷性の観点から、下記一般

50

式 (I) で表わされる化合物であることが更に好ましい。

【0106】

【化18】



【0107】

式中、Aは下記a)又はb)の基を表す：

a) 2～6価である、1以上のエーテル、エステル又はアミド結合を含んでもよい炭化水素残基（好ましくは炭素数5～25）；

b) 2又は3価のウレア残基；

X, X¹, X²はそれぞれ独立して-O-又は-NR-を表し、Rはアルキル基（好ましくは炭素数1～12のアルキル基）を表し、

R¹, R⁴, R⁵は、それぞれ独立して、2価の炭化水素残基（好ましくは炭素数1～25）を表し、R²は2～6価の直鎖状又は分岐状の炭化水素残基（好ましくは炭素数2～18）を表し、R³は水素原子又はメチル基を表す。

【0108】

Z¹は、酸基及びその塩の少なくとも一方、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基からなる群から選択される親水基を表す。ここで、酸基及びその塩、オニウム塩、及び、ポリアルキレンオキシ基の各具体例は、前記したものと同様である。

Z²は、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシ基、フルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基、及び、シリコン基からなる群から選択される少なくとも一つの疎水性基を表す。

【0109】

ここで、Z²としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシ基、フルオロアルキル基及びパーフルオロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、その場合、該置換基は4個以上の炭素原子を有することが好ましい。

【0110】

n, m及びaは、それぞれ独立して、1～5の整数を表す。bは、0～5の整数を表す。但し、2 ≤ m + a + b ≤ 6、及び、1 ≤ a + b ≤ 5を満たす。

【0111】

一般式(I)で表わされる化合物は、単独であっても、2種以上の混合物であってもよいが、2種以上の混合物であることが好ましい。一般式(I)で表わされる化合物が2種以上の混合物である場合、該混合物100g中のメタ（アクリレート）基の量は好ましくは0.1～0.8molであり、更に好ましくは0.15～0.6molである。

【0112】

以下、エチレン性不飽和化合物(ii)の具体例M-9～M-72を挙げるが、これらに限定されるものではない。なお、付記している場合のCLogP値は、“ChemBioDraw Ultra ver. 11”又は“Bio-Loom version 5”を用いて算出したLogP値である。

また、化合物M-50～M-62は、“NCO”の欄に記載のイソシアネート化合物と“親水基”の欄に記載の親水性化合物とを（“その他”の欄にBDの記載があるものは、BDも共重合成分として加え）、表中に記載の数値比（モル比）で縮合して形成されたウレタンオリゴマーを表す。なお、最終的に得られるオリゴマーにおいて、“末端基”の欄に記載のオリゴマーの末端を形成するモノマーの量は、“NCO”及び“親水基”の欄に記載の化合物の量と比較して非常に少ないことから、表中に数値（モル比）は記載しなかった。

10

20

30

40

50

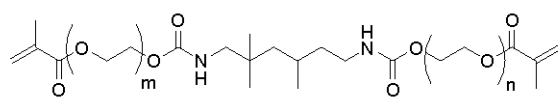
【 0 1 1 3 】

【 化 1 9 】

M-9

M-10

M-11



m+n=10 CLogP: 3.83

m+n=18 CLogP: 2.75

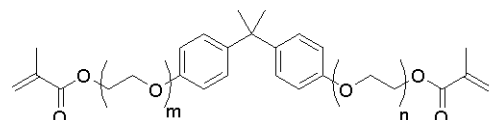
m+n=30 CLogP: 1.12

M-12 m+n=20 CLogP: 3.44

M-13 m+n=26 CLogP: 2.62

M-14

M-15



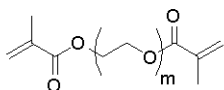
m+n = 20 CLogP: 4.40

m+n = 33 CLogP: 2.64

M-16

M-17

M-18



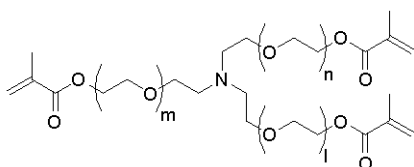
m = 1 CLogP: 1.74

m = 4 CLogP: 1.27

m = 8 CLogP: 0.65

M-19

M-20

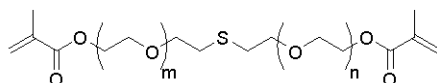


m + n + l = 15 CLogP: 2.76

m + n + l = 21 CLogP: 1.95

M-21

M-22



m + n = 4 CLogP: 2.6632

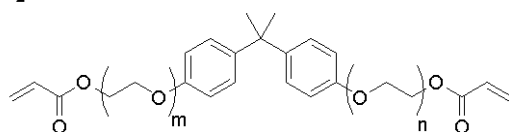
m + n = 8 CLogP: 2.1208

【 0 1 1 4 】

【 化 2 0 】

M-23

M-24

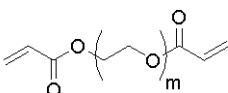


m+n = 20 CLogP: 3.79

m+n = 33 CLogP: 2.02

M-25

M-26



m = 1 CLogP: 1.36

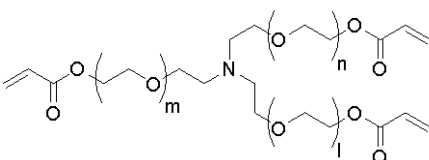
m = 4 CLogP: 1.15

m = 8 CLogP: 0.61

M-27

M-28

M-29

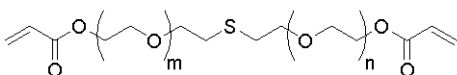


m + n + l = 15 CLogP: 1.83

m + n + l = 21 CLogP: 1.02

M-30

M-31



m + n = 4 CLogP: 2.05

m + n = 8 CLogP: 1.50

【 0 1 1 5 】

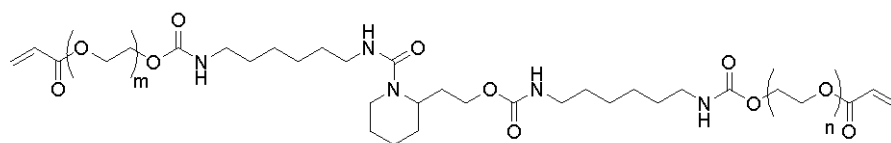
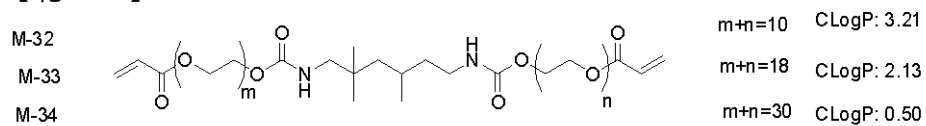
10

20

30

40

【化 2 1】



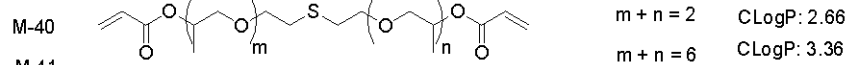
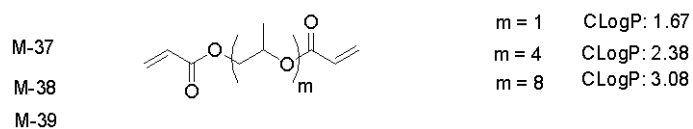
M-35

 $m+n=20$ CLogP: 2.82

M-36

 $m+n=26$ CLogP: 2.00

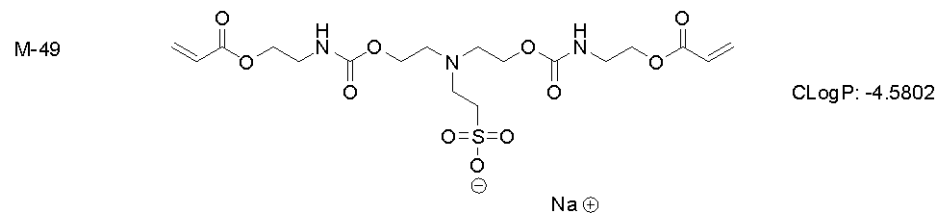
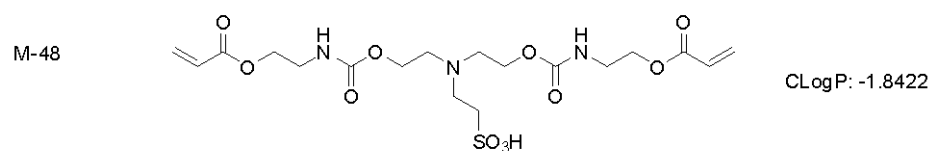
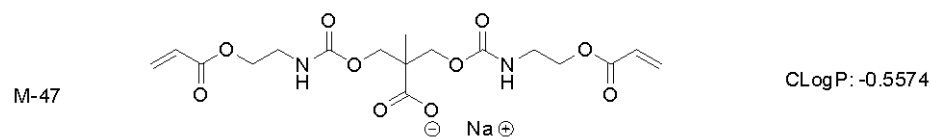
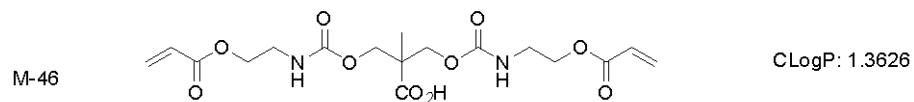
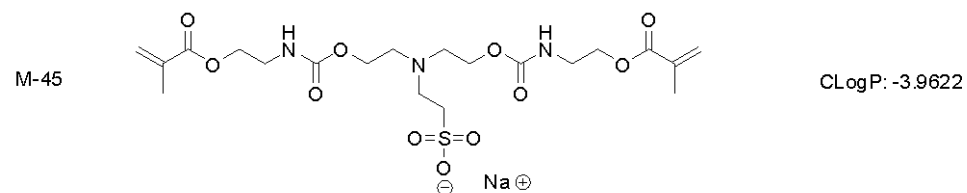
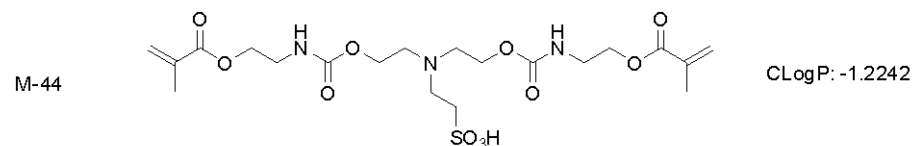
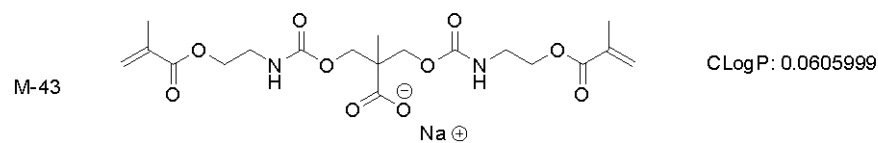
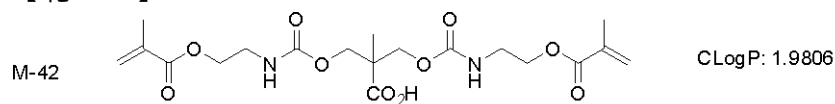
10



20

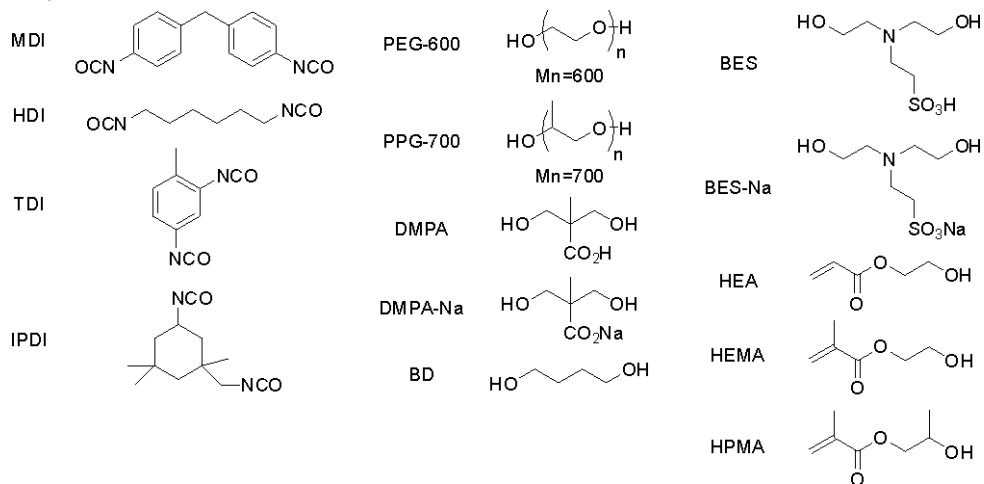
【 0 1 1 6 】

【化 2 2】



【 0 1 1 7 】

【化 2 3】



10

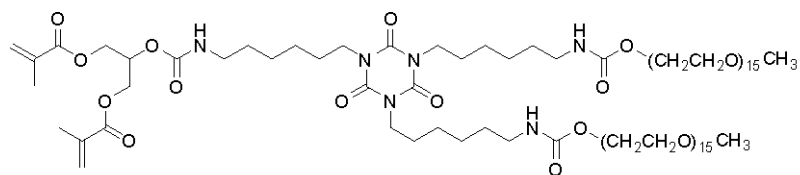
	NCO	親水基	その他	末端基	Mw
M-50	HDI 50	PEG-600 50		HEA	5000
M-51	HDI 50	PEG-600 50		HEMA	5000
M-52	HDI 50	PEG-600 50		HEMA	2000
M-53	HDI 50	PEG-600 50		HEMA	10000
M-54	HDI 50	PEG-600 50		HPMA	5000
M-55	MDI 50	PEG-600 50		HEMA	5000
M-56	IPDI 50	PEG-600 50		HEMA	5000
M-57	TDI 50	PEG-600 50		HEMA	5000
M-58	HDI 50	PPG-700 50		HEMA	5000
M-59	HDI 50	DMPA 15	BD 35	HEMA	5000
M-60	HDI 50	DMPA-Na 7	BD 43	HEMA	5000
M-61	HDI 50	BES 5	BD 45	HEMA	5000
M-62	HDI 50	BES-Na 5	BD 45	HEMA	5000

30

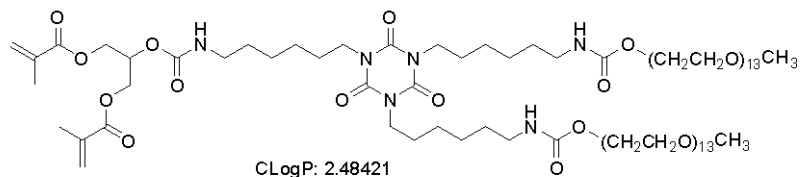
【 0 1 1 8 】

【化 2 4】

M-63

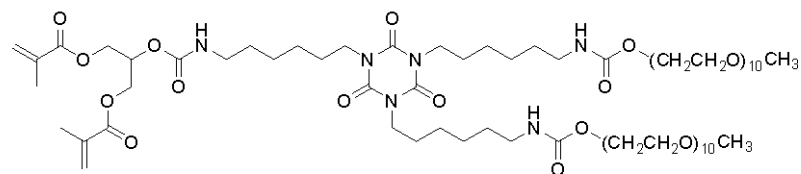


M-64



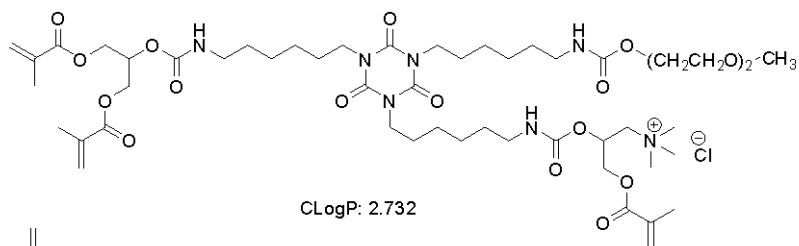
CLogP: 2.48421

M-65



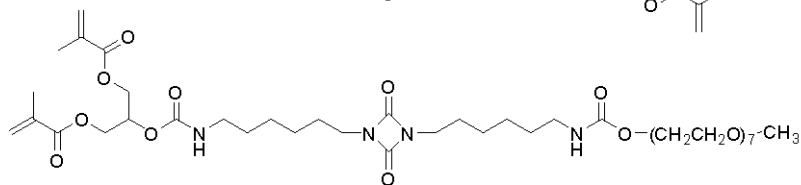
CLogP: 3.2978

M-66



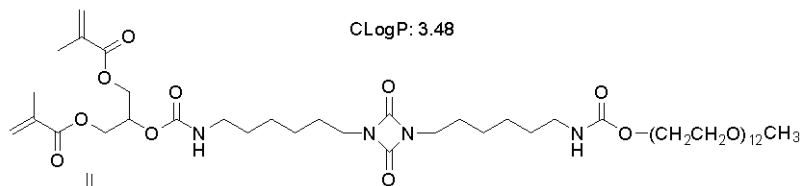
CLogP: 2.732

M-67



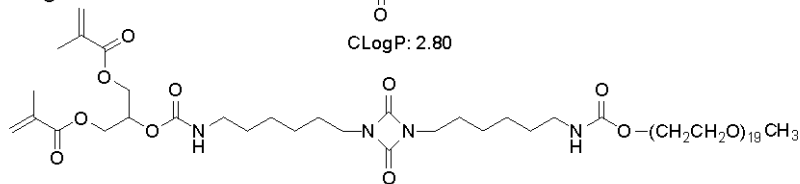
CLogP: 3.48

M-68



CLogP: 2.80

M-69



CLogP: 1.72

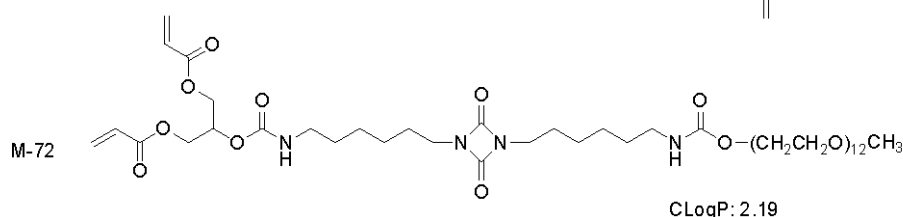
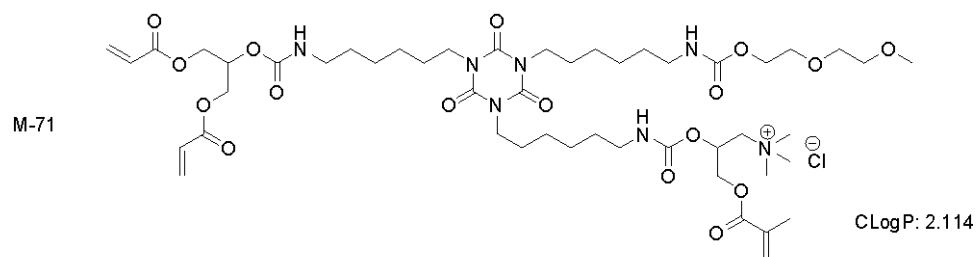
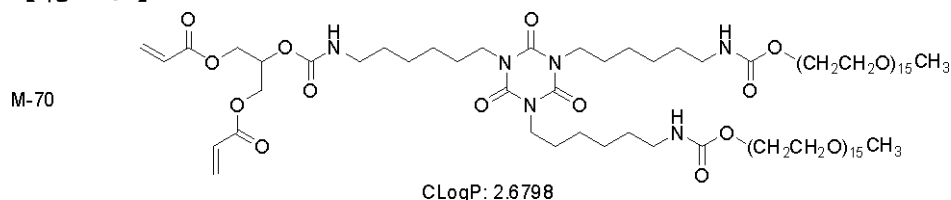
【 0 1 1 9 】

10

20

30

【化 25】



【0120】

エチレン性不飽和化合物 (ii) は、単独で用いても2種以上併用してもよい。

エチレン性不飽和化合物 (ii) の含有量は、感光層の全固形分に対して、一般的には20～90質量%、好ましくは30～80質量%である。

【0121】

(他のエチレン性不飽和化合物)

また、重合性化合物として、エチレン性不飽和化合物 (ii) 以外のエチレン性不飽和化合物 (以下、単に、“他のエチレン性不飽和化合物”とも言う) を併用してもよい。

エチレン性不飽和化合物 (ii) 以外に添加することのできるエチレン性不飽和化合物の例としては、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) 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若しくはアミド類と、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、前記求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類若しくはアミド類と、単官能若しくは多官能のカルボン酸と、の脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、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、ハロゲン基、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又はアミド類と、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。

これらの中でも、エチレン性不飽和化合物は、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の少なくとも一方を有することが好ましい。

【0122】

脂肪族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

10

20

30

40

50

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、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサン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、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0123】

10

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、ヘキサン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ある。

20

【0124】

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ある。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ある。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ある。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ある。

30

【0125】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報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。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0126】

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類である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ことができる。

40

【0127】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、の各号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを反応させたエポキシアクリレート類等の多官能の

50

アクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の各号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。具体的には、NKオリゴ U-4HA、U-4H、U-6HA、U-6ELH、U-108A、U-1084A、U-200AX、U-122A、U-340A、U-324A、UA-100(新中村化学工業(株)製)、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I(共栄社化学(株)製)、アートレジン UN-9200A、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、SH-380G、SH-500、SH-9832(根上工業(株)製)、PLEX6661-O(独・Degussa社製)等を挙げるができる。

【0128】

これらの重合性化合物について、その構造、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。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましくない場合がある。また、感光層中の他の成分(例えば、バインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させ得ることがある。また、支持体や後述の保護層(オーバーコート層)等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じ得る。

【0129】

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る。

【0130】

また、他のエチレン性不飽和化合物は、単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0131】

他のエチレン性不飽和化合物を使用する場合、その添加量は、エチレン性不飽和化合物(ii)に対して、一般的に10~200質量%であり、50~150質量%が好ましい。

【0132】

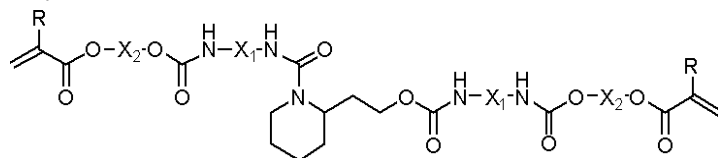
なお、他のエチレン性不飽和化合物として、現像カス及び耐刷性の観点から、特に上記した光酸化性基(A)の少なくとも一つを有するエチレン性不飽和化合物(ii')を用いること好ましい。光酸化性基(A)として好ましいものは前記したものと同様である。

【0133】

エチレン性不飽和化合物(ii')の好ましい化合物として、下記式の化合物を挙げるができる。

【0134】

【化 26】



【0135】

X_1 は、各々独立に、飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

X_2 は、各々独立に、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又は $-CH_2(O-Alk)_n-$ で表される基を表す。Alk はアルキレン基を表す。n は 1 ~ 50 の整数を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

10

【0136】

X_1 、 X_2 及び Alk の具体例は、上記光酸化性基 (A) における基 Z において説明した X_1 、 X_2 及び Alk の具体例と同様である。また、n の定義及び好ましい範囲は、上記光酸化性基 (A) における n で説明したものと同様である。

【0137】

エチレン性不飽和化合物 (ii') の添加量は、エチレン性不飽和化合物 (ii) に対して、一般的に 10 ~ 200 質量%であり、50 ~ 150 質量%が好ましい。

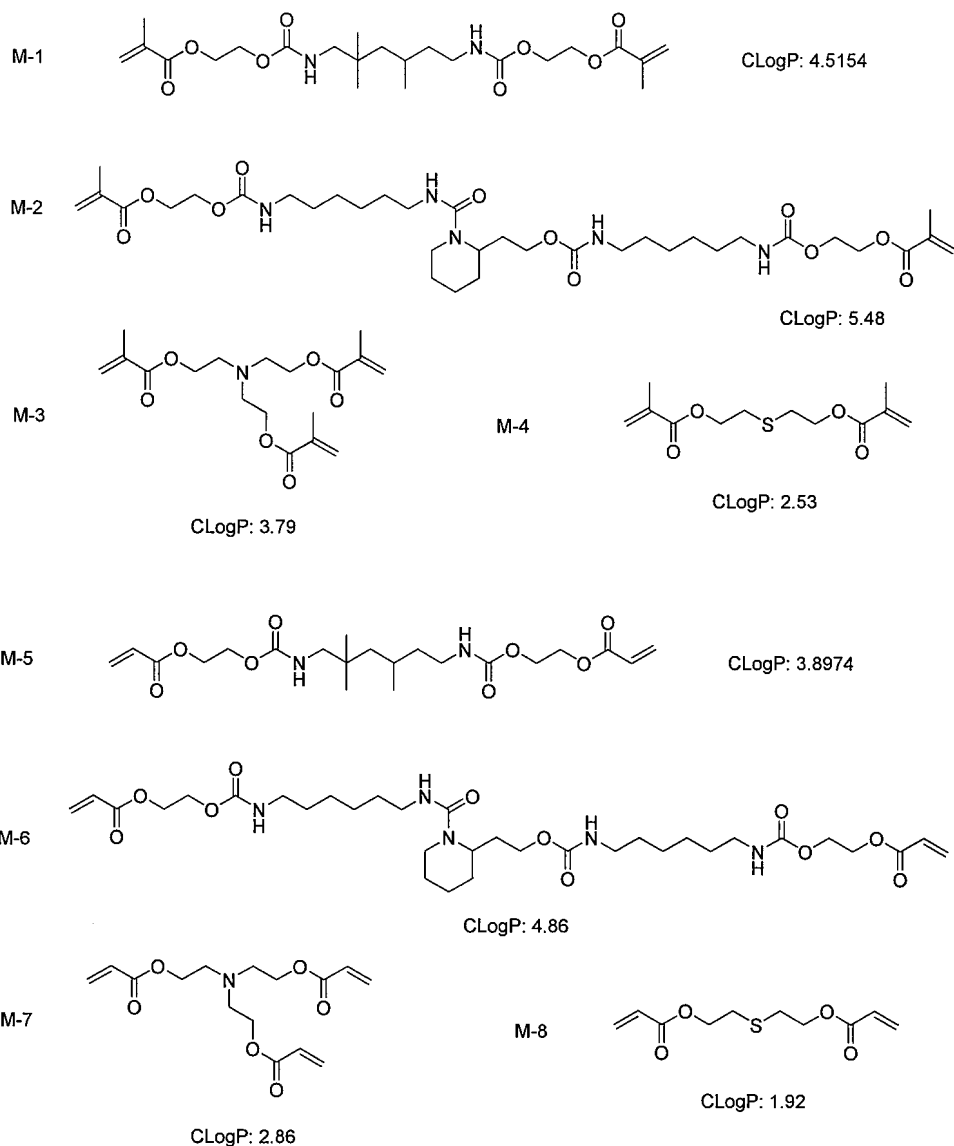
【0138】

エチレン性不飽和化合物 (ii') の好ましい具体例として、以下に、化合物 M-1 ~ M-8 を挙げるが、これらに限定されるものではない。なお、付記している CLogP 値は、“ChemBioDraw ultra ver. 11” 又は “Bio-Loom version 5” を用いて算出した LogP 値である。

20

【0139】

【化 27】



【0140】

また、上記エチレン性不飽和化合物 (i i) を含む全ての重合性化合物及びバインダーポリマーの合計の含有量は、感光層の全固形分に対して、90質量%以下であることが好ましい。90質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～80質量%である。

【0141】

本発明においては、平版印刷版原版の感光層中の重合性化合物とバインダーポリマーの割合を調節することにより、現像液の感光層への浸透性がより向上し、現像性が更に向上する。即ち、感光層中の上記エチレン性不飽和化合物 (i i) を含む全ての重合性化合物／バインダーポリマーの質量比は、1.2以上が好ましく、より好ましくは1.25～4.5、最も好ましくは、1.5～4である。

【0142】

〔重合開始剤〕

本発明の感光層には重合開始剤 (以下、開始剤化合物とも称する) を含有する。本発明においては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

【0143】

本発明における開始剤化合物としては、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

10

20

30

40

50

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、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、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からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリアルビイミダゾール系化合物が好ましい。上記の重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

【0144】

ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号の各公報に記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(ο-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(ο-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(ο,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(ο-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(ο,ο-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(ο-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(ο-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(ο-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化合物は、300～450nm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。

【0145】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリアルヨードニウム塩、トリアリアルスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750～1400nm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。

【0146】

その他の重合開始剤としては、特開2007-206217号公報の段落番号〔0071〕～〔0129〕に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0147】

重合開始剤は、単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

感光層中の重合開始剤の使用量は、感光層の全固形分の質量に対し、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～15質量%である。更に好ましくは1.0質量%～10質量%である。

【0148】

(増感色素)

本発明の感光層は、増感色素を含有することが好ましい。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する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、300～450nm又は750～1400nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0149】

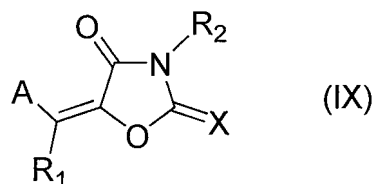
300～450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、スチリル類、オキサゾール類等を挙げるることができる。

【0150】

300nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0151】

【化 2 8】



【 0 1 5 2】

(一般式 (IX) 中、A 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 は酸素原子、硫黄原子又は N - (R₃) をあらわす。R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、A と R₁、及び、R₂ と R₃ 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。)

10

【 0 1 5 3】

一般式 (IX) について更に詳しく説明する。R₁、R₂ 及び R₃ 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、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【 0 1 5 4】

A 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、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としては、一般式 (IX) 中の R₁、R₂ 及び R₃ で記載したものと同様のものが挙げられる。

20

【 0 1 5 5】

このような増感色素の具体例としては特開 2007 - 58170 号公報の段落番号 [0047] ~ [0053]、特開 2007 - 93866 号公報の段落番号 [0036] ~ [0037]、特開 2007 - 72816 号公報の段落番号 [0042] ~ [0047] に記載の化合物が好ましく用いられる。

【 0 1 5 6】

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

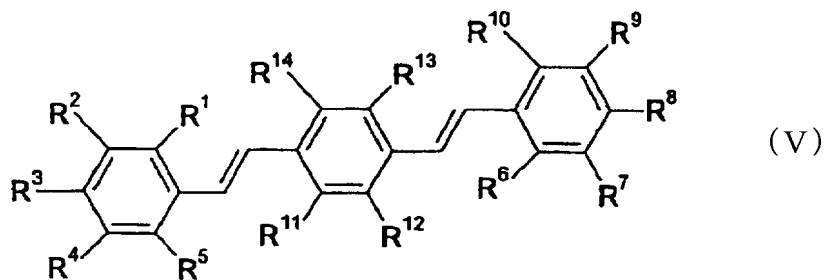
30

【 0 1 5 7】

更に、下記一般式 (V) ~ (VI) で示される増感色素も用いることができる。

【 0 1 5 8】

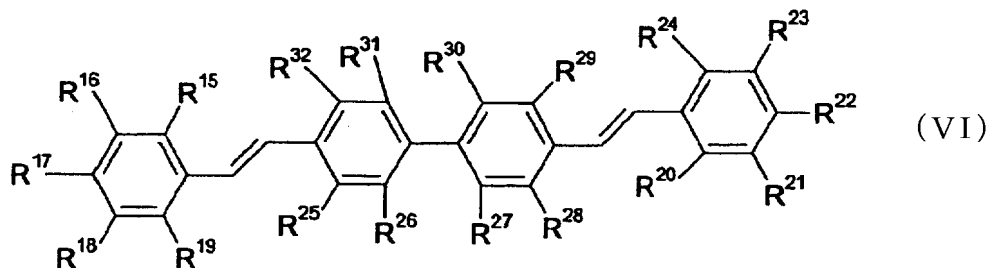
【化 2 9】



40

【 0 1 5 9】

【化 3 0】



【0160】

10

式(V)中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

式(VI)中、 $R^{15} \sim R^{32}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

【0161】

このような増感色素の具体例としては、欧州特許出願公開第1349006号やWO2005/029187に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0162】

20

続いて、本発明にて好適に用いられる750～1400nm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。

【0163】

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。

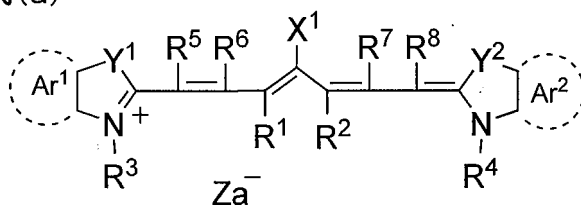
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式(a)で示されるシアニン色素が挙げられる。

30

【0164】

【化 3 1】

一般式(a)



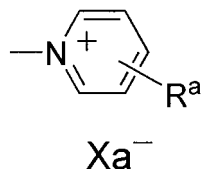
40

【0165】

一般式(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、 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原子数1～12の炭化水素基を示す。

【0166】

【化 3 2】



【0167】

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、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

10

【0168】

R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R¹ 及び R² は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましい。また R¹ と R² 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。

【0169】

Ar¹、Ar² 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示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y² は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 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。R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 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⁻ は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z_a⁻ は必要ない。好ましい Z_a⁻ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、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、及び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、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

30

【0170】

好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017] ~ [0019] に記載の化合物、特開 2002-023360 号公報の段落番号 [0016] ~ [0021]、特開 2002-040638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載の化合物、好ましくは特開 2002-278057 号公報の段落番号 [0034] ~ [0041]、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0080] ~ [0086] に記載の化合物、最も好ましくは特開 2007-90850 号公報の段落番号 [0035] ~ [0043] に記載の化合物が挙げられる。

40

【0171】

また特開平 5-5005 号公報の段落番号 [0008] ~ [0009]、特開 2001-222101 号公報の段落番号 [0022] ~ [0025] に記載の化合物も好ましく使用することが出来る。

【0172】

また、これらの赤外線吸収染料は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外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 [0072] ~ [0076] に記載の化合物が好ましい。

50

【0173】

これら増感色素の添加量は、感光層の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、更に好ましくは0.1～20質量部、最も好ましくは0.2～10質量部の範囲である。

【0174】

<その他の感光層成分>

感光層は、連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤とは、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義される。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。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、若しくは、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。

10

本発明の感光層には、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）を好ましく用いることができる。

連鎖移動剤の好ましい添加量は、感光層の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.01～20質量部、更に好ましくは1～10質量部、最も好ましくは1～5質量部の範囲である。

【0175】

本発明の感光層には、更に、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性と耐刷性両立の為にマイクロカプセル、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、感光層の製造中又は保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体などの疎水性低分子化合物、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機微粒子、有機微粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上の為に共増感剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開2007-206217号公報の段落番号〔0161〕～〔0215〕に記載の化合物、特表2005-509192号公報の段落番号〔0067〕、特開2004-310000号公報の段落番号〔0023〕～〔0026〕及び〔0059〕～〔0066〕に記載の化合物を使用することができる。界面活性剤については、後述の現像液に添加してもよい界面活性剤を使用することもできる。

20

30

【0176】

<感光層の形成>

本発明の感光層は、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、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、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、 γ -ブチラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

40

【0177】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、0.3～3.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0178】

<保護層>

本発明の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、感光層上に保護層（酸素遮断層）が設けられる。保護層に使用できる材料としては

50

、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事が、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。

【 0 1 7 9 】

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良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。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 6 9 . 0 ~ 1 0 0 モル % 加水分解され、重合繰返し単位が 3 0 0 から 2 4 0 0 の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製の P V A - 1 0 2、P V A - 1 0 3、P V A - 1 0 5、P V A - 1 1 0、P V A - 1 1 7、P V A - 1 1 7 H、P V A - 1 2 0、P V A - 1 2 4、P V A - 1 2 4 H、P V A - C S、P V A - C S T、P V A - H C、P V A - 2 0 3、P V A - 2 0 4、P V A - 2 0 5、P V A - 2 1 0、P V A - 2 1 7、P V A - 2 2 0、P V A - 2 2 4、P V A - 2 3 5、P V A - 2 1 7 E E、P V A - 2 1 7 E、P V A - 2 2 0 E、P V A - 2 2 4 E、P V A - 4 0 3、P V A - 4 0 5、P V A - 4 2 0、P V A - 4 2 4 H、P V A - 5 0 5、P V A - 6 1 7、P V A - 6 1 3、P V A - 7 0 6、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 2 0 ~ 9 5 質量 %、より好ましくは、3 0 ~ 9 0 質量 % である。

【 0 1 8 0 】

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 2 0 0 5 - 2 5 0 2 1 6 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 5 9 1 3 7 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。

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 3 . 5 ~ 8 0 質量 %、好ましくは 1 0 ~ 6 0 質量 %、更に好ましくは 1 5 ~ 3 0 質量 % である。

【 0 1 8 1 】

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ポリマーに対して数質量 % 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ポリマーに対して数質量 % 添加することができる。

【 0 1 8 2 】

更に、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光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 2 0 0 5 - 1 1 9 2 7 3 号公報記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

【 0 1 8 3 】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0 . 0 5 ~ 1 0 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 ~ 5 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 ~ 5 g / m ² の範囲であることが更に好ましい。

【 0 1 8 4 】

〔 製版方法 〕

本発明における平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製する。現像処理としては、本発明においては、pHが2～11の現像液にて現像する方法が用いられる。

【 0 1 8 5 】

また、本発明の平版印刷版の作製方法においては、現像工程は、上記現像液を用いて平版印刷版原版の非露光部の感光層及び保護層を一浴で除去すること（一浴現像処理という）により行われる。ここで、一浴現像処理とは、現像のために通常必要な処理を一浴で同時に行うことを意味する。即ち、通常の処理工程においては、前水洗により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗でアルカリを除去し、ガム引き処理を行うのに対して、本発明においては、上記現像液を用いて、実質的には、現像とガム引きを一浴で同時に行う。従って、後水洗は必要とせず、一浴現像処理を行ったのち、乾燥（自然乾燥を含む）を行うことができる。更に、保護層の除去も現像処理と同時に行うことができるので、前水洗も必要としない。現像処理の後、スクイズローラー等を用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。本発明の平版印刷版の作製方法は、現像処理前のみならず現像処理後においても印刷工程の間までの間に水洗工程を行うことなく印刷版が作製されることが特徴である。なお本発明における、印刷工程とは、平版印刷版を印刷機に取り付けるところからを指す。

本発明における平版印刷版原版の現像は、常法に従って、0～60℃、好ましくは15～40℃程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を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。

【 0 1 8 6 】

本発明において用いられる現像液は、pHが2～11の水溶液である。水を主成分（水を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、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性高分子化合物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。

【 0 1 8 7 】

本発明の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アルキルスルホン酸塩類、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-アルキル-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。

【 0 1 8 8 】

本発明の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。

【 0 1 8 9 】

本発明の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サイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトール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。この中でも、芳香環とエチレンオキサイ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サイド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

【 0 1 9 0 】

両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、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。

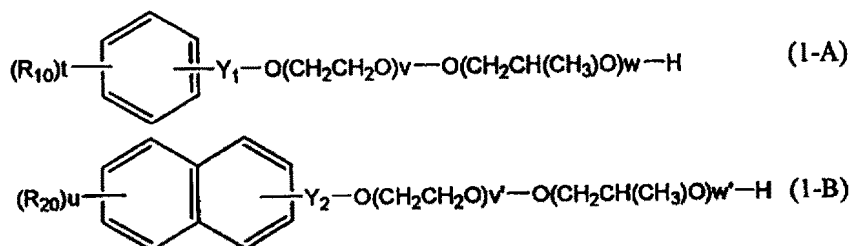
特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例は、特開 2 0 0 8 - 2 0 3 3 5 9 号の段落番号 [0 2 5 6] の式 (2) で示される化合物、特開 2 0 0 8 - 2 7 6 1 6 6 号の段落番号 [0 0 2 8] の式 (I)、式 (I I)、式 (V I) で示される化合物など特開 2 0 0 8 - 2 7 6 1 6 6 号の段落番号 [0 0 2 8] ~ [0 0 5 2] 等に記載されているもの、特開 2 0 0 9 - 4 7 9 2 7 号の段落番号 [0 0 2 2] ~ [0 0 2 9] で示される化合物を用いることができる。更に好ましい態様としては、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液、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ノオキシド等が挙げられる。

【 0 1 9 1 】

特に、下記一般式 (I - A) 又は (I - B) で表されるノニオン系界面活性剤が好ましい。

【 0 1 9 2 】

【 化 3 3 】



【 0 1 9 3 】

(上記式中、 R_{10} 、 R_{20} は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。t、u は、それぞれ独立して、1 又は 2 を表す。 Y_1 、 Y_2 はそれぞれ独立して、単結合又は

10

20

30

40

50

アルキレン基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基）を表す。v、w は、それぞれ独立して、0 ~ 100 の整数を表す。但し、v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、v 及び w のいずれか他方は 1 ではない。v、w は、それぞれ独立して、0 ~ 100 の整数を表す。但し v と w は同時に 0 ではなく、また v 及び w のいずれか一方が 0 である場合には、v 及び w のいずれか他方は 1 ではない）。

t が 2 を表し R_{10} が有機基であるとき、 R_{10} は同一でも異なってもよく R_{10} が一緒になって環を構成していてもよく、また、u が 2 を表し R_{20} が有機基であるとき、 R_{20} は同一でも異なってもよく R_{20} が一緒になって環を構成していてもよい。

v、v' は 0 ~ 40 が好ましく、2 ~ 20 がより好ましい。

10

w、w' は 0 ~ 20 が好ましく、0 ~ 10 がより好ましい。

【0194】

R_{10} 、 R_{20} としての有機基は、炭素数が 1 ~ 100 であることが好ましく、具体例としては、飽和でも不飽和でも直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基など、その他に、アルコキシ基、アリーロキシ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、N, N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N, N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などがある。上記アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

20

【0195】

好ましい R_{10} 、 R_{20} としては、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基又はアシルアミノ基、繰り返し単位数 5 ~ 20 程度のポリオキシアルキレン鎖、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、繰り返し単位数 5 ~ 20 程度のポリオキシアルキレン鎖が結合しているアリール基などがある。

30

【0196】

一般式 (1 - A) 及び (1 - B) の化合物において、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は好ましくは 3 ~ 50、より好ましくは 5 ~ 30 である。ポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数は好ましくは 0 ~ 10、より好ましくは 0 ~ 5 である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部はランダムでもブロックの共重合体でもよい。

一般式 (1 - A) で表される化合物としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

40

一般式 (1 - B) で表される化合物としては、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルナフチルエーテル等が挙げられる。

【0197】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明の現像液に使用するノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophile - Lipophile Balance) 値が、6 以上であることが好ましく、8 以上であることがより好ましい。

50

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。

本発明の現像液に使用する界面活性剤としては、抑泡性の観点から、ノニオン性界面活性剤が特に好適である。

【0198】

本発明の現像液に使用する界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、又はその組み合わせからなる群より選ばれる界面活性剤が特に好適である。

【0199】

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。

10

【0200】

また、本発明の現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、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、ポリビニルスルホン酸及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

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。

20

【0201】

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。

【0202】

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 ~ 20質量%が好ましく、より好ましくは0.5 ~ 10質量%である。

30

【0203】

本発明で使用する現像液には、更にpH緩衝剤を含ませることができる。

本発明のpH緩衝剤としては、pH2 ~ 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。

40

【0204】

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。

【0205】

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

50

酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、現像液中、 $0.05 \sim 5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.07 \sim 2 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

【0206】

pH緩衝剤として(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を採用するのが好ましい。すなわち、pH2～11の現像液は、水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを含有することが好ましい。水溶性のアミン化合物としては、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、N-ヒドロキシエチルモルホリンなどのアルキルアミン類、及び、4-ジメチルアミノピリジンなどの芳香族アミン類を挙げることができる。

水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンの添加量は、現像液中、 $0.5 \sim 20$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 15$ 質量%がより好ましく、 $1 \sim 12$ 質量%が特に好ましい。

【0207】

また、本発明の現像液には、有機溶剤を含有しても良い。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、トリクレジルフォスフェート、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。

【0208】

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。

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、pH2～11の現像液が、 $0.001 \sim 2.0$ 質量%の有機溶剤を含有することが好ましく、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。

前記有機溶剤として、炭素数6～20のアルコールからなる群より選ばれる有機溶剤が好ましい。

【0209】

本発明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号の段落番号【0266】～【0270】に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【0210】

現像液の温度は、通常 60 以下、好ましくは 15 ~ 40 程度である。

【0211】

上記の現像液は、露光されたネガ型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。

【0212】

本発明における pH 2 ~ 11 の水溶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。

10

更に自動処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラー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。

【0213】

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、該感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。

更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱若しくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は 150 以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は 100 ~ 500 の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

20

【0214】

上記の現像処理に先立って、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

望ましい光源の波長は 300 nm から 450 nm 又は 750 nm から 1400 nm の波長が好ましく用いられる。300 nm から 450 nm の場合は、この領域に吸収極大を有する増感色素を感光層に有する平版印刷版原版が用いられ、750 nm から 1400 nm の場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含有する平版印刷版原版が用いられる。300 nm から 450 nm の光源としては、半導体レーザーが好適である。750 nm から 1400 nm 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。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。

30

【実施例】

【0215】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例 1 ~ 4、23 ~ 28 及び 48 ~ 51 は「参考例」と読み替えるものとする。

40

【0216】

<実施例 1 ~ 22、比較例 1 ~ 2 >

〔平版印刷版原版 1 の作製〕

厚さ 0.3 mm のアルミニウム板（材質 JIS A1050）を 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液に 60 で 25 秒間浸漬してエッチングし、流水で水洗後、20 質量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて 1 質量%硝酸水溶液中で 300 クーロン / dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続いて 1 質量%水酸化ナトリウム水溶液中に 40 で 5 秒間浸漬後 30 質量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60 で 40 秒間デスマット処理した後、20 質量%硫酸水溶液中、電流密度 2 A / dm^2 の条件で陽極酸化皮膜の厚さが 2.7 g / m^2 になるように、2 分間陽極酸化処

50

理した。その後、珪酸ナトリウム 1 質量% 水溶液にて 20 で 10 秒処理した。このようにして得た支持体の中心線平均粗さ (Ra) を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.25 μm (JIS B0601 による Ra 表示) であった。

更に、下記下塗り液 (1) をバー塗布した後、80、10 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が 15 mg/m^2 になるよう塗布し、下塗り層を有する支持体を作製した。

【0217】

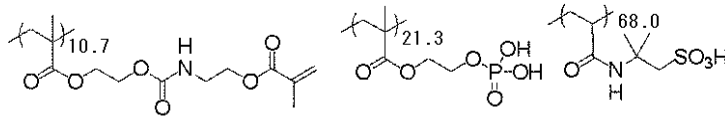
<下塗り液 (1)>

・下記下塗り化合物 (1)	0.017 g
・メタノール	9.00 g
・水	1.00 g

10

【0218】

【化34】



下塗り化合物(1) 質量平均分子量：88000
(繰返し単位の比はモル比)

【0219】

20

上記の下塗り層を付与したアルミニウム支持体上に、下記組成の感光層塗布液 1 をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.1 g/m^2 の感光層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液 1 を、乾燥塗布量が 0.95 g/m^2 となるようにバーを用いて塗布した後、125、70 秒で間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版を作製した。

【0220】

感光層塗布液 1

・下記バインダーポリマー (B-1)	0.50 g
・表 1 記載のエチレン性不飽和化合物 (ii)	表 1 の添加量
・表 1 記載のその他のエチレン性不飽和化合物	表 1 の添加量
・下記重合開始剤 (I-1)	0.08 g
・下記増感色素 (D-1)	0.06 g
・下記連鎖移動剤 (S-1)	0.07 g
・フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g

30

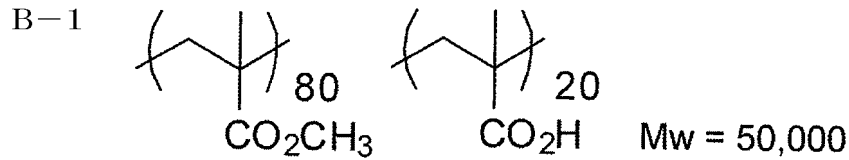
(顔料：15 質量部、分散剤としてアリルメタクリレート/メタクリル酸 (モル比：80/20) 共重合体 (質量平均分子量：6 万)：10 質量部、溶剤としてシクロヘキサノン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ-2-プロパノール = 15 質量部/20 質量部/40 質量部)

・熱重合禁止剤	0.01 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム	
・下記フッ素系界面活性剤 (F-1) (質量平均分子量：1 万)	0.001 g
・ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物 ((株) ADEKA 製プルロニック L44)	0.04 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.5 g
・メチルエチルケトン	8.0 g

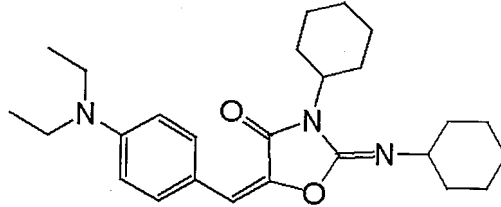
40

【0221】

【化 3 5】

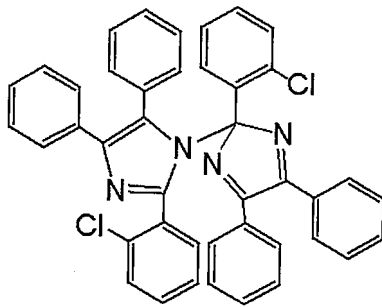


D-1



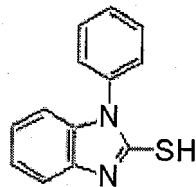
10

I-1



20

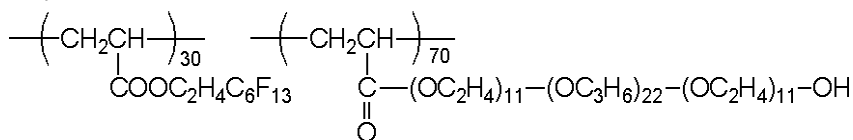
S-1



30

【0 2 2 2】

【化 3 6】



F-1

【0 2 2 3】

保護層塗布液 1

・ポリビニルアルコール (PVA-105 (株)クラレ製、ケン化度 98 モル%、重合度 500)	40 g	40
・ポリビニルピロリドン (質量平均分子量: 5 万)	5 g	
・ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル (1 / 1)、質量平均分子量: 7 万)	0.5 g	
・界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)	0.5 g	
・水	950 g	

【0 2 2 4】

〔露光、現像及び印刷〕

前記の平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd 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 405 nm ± 10 nm 発光 / 出力 30 mW を搭載) により画像露光を実施

50

した。画像描画は、解像度2438dpiで、富士フイルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、50%の平網を、版面露光量0.05mJ/cm²で実施した。

次いで、下記組成の現像液1を用い、図1に示す構造の自動現像処理機にて、プレヒート部での版面到達温度が100となるヒーター設定、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た。

ここで、自動現像処理機100は、機枠202により外形が形成されたチャンバーからなり、平版印刷版原版の搬送路11の搬送方向(矢印A)に沿って連続して形成された前加熱(プレヒート)部200、現像部300及び乾燥部400を有している。

前加熱部200は、搬入口212及び搬出口218を有する加熱室208を有し、その内部には串型ローラー210とヒーター214と循環ファン216とが配置されている。

【0225】

現像部300は、外板パネル310により前加熱部200と仕切られており、外板パネル310にはスリット状挿入口312が設けられている。

現像部300の内部には、現像液で満たされている現像槽308を有する処理タンク306と、平版印刷版原版を処理タンク306内部へ案内する挿入ローラー対304が設けられている。現像槽308の上部は遮蔽蓋324で覆われている。

【0226】

現像槽308の内部には、搬送方向上流側から順に、ガイドローラー344及びガイド部材342、液中ローラー対316、ブラシローラー対322、ブラシローラー対326、搬出ローラー対318が並設されている。現像槽308内部に搬送された平版印刷版原版は、現像液中に浸漬され、回転するブラシローラー対322、326の間を通過することにより非画像部が除去される。

ブラシローラー対322、326の下部には、スプレーパイプ330が設けられている。スプレーパイプ330はポンプ(不図示)が接続されており、ポンプによって吸引された現像槽308内の現像液がスプレーパイプ330から現像槽308内へ噴出するようになっている。

【0227】

現像槽308側壁には、第1の循環用配管C1の上端部に形成されたオーバーフロー口51が設けられており、超過分の現像液がオーバーフロー口51に流入し、第1の循環用配管C1を通過して現像部300の外部に設けられた外部タンク50に排出される。

外部タンク50は第2の循環用配管C2が接続され、第2の循環用配管C2中には、フィルター部54及び現像液供給ポンプ55が設けられている。現像液供給ポンプ55によって、現像液が外部タンク50から現像槽308へ供給される。また、外部タンク50内には上限液レベル計52、下限液レベル計53が設けられている。

現像槽308は、第3の循環用配管C3を介して補充用水タンク71に接続されている。第3の循環用配管C3中には水補充ポンプ72が設けられており、この水補充ポンプ72によって補充用水タンク71中に貯留される水が現像槽308へ供給される。

液中ローラー対316の上流側には液温センサ336が設置されており、搬出ローラー対318の上流側には液面レベル計338が設置されている。

【0228】

現像300と乾燥部400との間に配置された仕切り板332にはスリット状挿通口334が設けられている。また、現像部300と乾燥部400との間の通路にはシャッター(不図示)が設けられ、平版印刷版原版11が通路を通過していないとき、通路はシャッターにより閉じられている。

乾燥部400は、支持ローラー402、ダクト410、412、搬送ローラー対406、ダクト410、412、搬送ローラー対408がこの順に設けられている。ダクト410、412の先端にはスリット孔414が設けられている。また、乾燥部400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400には排出口404が設けられ、乾燥手段により乾燥された平版印刷版は排出口404から排出される

10

20

30

40

50

。

【 0 2 2 9 】

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 μm、毛の長さ 17 mm）を植え込んだ外径 50 mm のブラシローラを 2 本有し、搬送方向と同一方向に回転させた。処理液の温度は 30 であつた。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は 80 であつた。

【 0 2 3 0 】

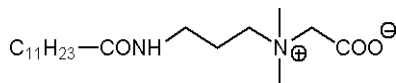
現像液 1

・界面活性剤 - 1（川研ファインケミカル（株）製：ソフタゾリン L P B - R）	15 g	
・界面活性剤 - 2（川研ファインケミカル（株）製：ソフタゾリン L A O）	4 g	10
・1 - フェノキシ - 2 - プロパノール	4 g	
・1 - オクタノール	3 g	
・キレート剤 エチレンジアミンコハク酸 トリナトリウム （InnoSpec specialty chemicals 社製：オクタクエスト E 30）	0.68 g	
・2 - ブロモ - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 ジオール	0.025 g	
・2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン	0.025 g	
・シリコーン系消泡剤（GE 東芝シリコーン（株）社製：T S A 7 3 9）	0.15 g	
・グルコン酸ナトリウム	1.5 g	
・炭酸ナトリウム	1.06 g	20
・炭酸水素ナトリウム	0.52 g	
・水	77.04 g	

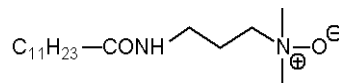
* 上記組成の現像液に、水酸化ナトリウム、及びリン酸を添加し、pH を 9.80 に調整した。

【 0 2 3 1 】

【 化 3 7 】



ソフタゾリン L P B - R



ソフタゾリン L A O

30

【 0 2 3 2 】

次いで、平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水（E U - 3（富士フイルム（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 T R A N S - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時 6000 枚の印刷速度で印刷を行った。

【 0 2 3 3 】

〔 評価 〕

上記平版印刷版原版について、現像性、感度、耐刷性、着肉性、処理性、網点再現性を下記のように評価した。結果を表 1 に示す。

< 現像性 >

40

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、現像性とした。現像性評価は、比較例 1 を基準（1.0）として以下のように定義した相対現像性で表している。相対現像性の数値が大きい程、高現像性であり、性能が良好であることを示す。

相対現像性 = （対象原版の搬送速度） / （基準原版の搬送速度）

< 感度 >

上記の通り 100 枚印刷を行って、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて 500 枚の印刷を行った。合計 600 枚目の印刷物において、画像部のインキ濃度にムラがない露光量を感度として計測した。感度評価は、比較例 1 を基準

50

(1 . 0) として以下のように定義した相対感度で表している。相対感度の数値が大きい程、高感度であり、性能が良好であることを表す。

相対感度 = (基準原版の露光量 / 対象原版の露光量)

< 耐刷性 >

印刷枚数を増やしていくと徐々に感光層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。同一露光量 ($90 \mu\text{J} / \text{cm}^2$) で露光した印刷版において、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、耐刷性を評価した。耐刷性評価は、比較例 1 を基準 (1 . 0) として以下のように定義した相対耐刷性で表している。相対耐刷性の数字が大きい程、耐刷性が高いことを表している。

10

相対耐刷性 = (対象原版の耐刷性) / (基準原版の耐刷性)

【 0 2 3 4 】

< 着肉性 >

平版印刷版を上記の通り印刷を行い、100枚目の印刷物において、画像のインキ濃度を評価した。画像部にインキ濃度のムラが無い場合： 、画像部にインキ濃度ムラがわずかにある場合： 、画像部にインキ濃度ムラがかなりある、又はインキが乗らず画像が得られない場合： x として評価した。

< 処理性 >

上記の通り、自動現像処理機で、平版印刷版原版を 500 m^2 現像処理した際に、自動現像機の槽壁に付着したカスの発生状況を観察した。評価基準は以下の通りとした。

20

：カスの発生がない

：ごくわずかにカスの発生がある

：カスの発生があるが許容レベル

x：カス発生が顕著

< 網点再現性 >

上記の通り1,000枚印刷を行って、印刷前と後での平版印刷版上の50%網点面積の変化が1%未満であるものを「 」、1%以上2%未満であるものを「 」、2%以上3%未満であるものを「 」、3%以上であるものを「 x 」として評価した。

【 0 2 3 5 】

【表 1】

表1	実施例	エチレン性不飽和化合物 (ii)	その他の エチレン性不飽和化合物	現像性	感度	耐刷性	着肉性	処理性	網点再現性
	実施例 1	M-14 (0.90g)	なし	1.0	1.0	0.8	○	△	△
	実施例 2	M-15 (0.90g)	なし	1.2	0.9	0.8	○	○	△
	実施例 3	M-17 (0.90g)	なし	1.5	0.8	0.7	○	○	△
	実施例 4	M-18 (0.90g)	なし	1.7	0.7	0.7	○	○	△
	実施例 5	M-9 (0.90g)	なし	1.1	1.0	1.0	○	△	○
	実施例 6	M-10 (0.90g)	なし	1.2	0.9	1.0	○	○	○
	実施例 7	M-11 (0.90g)	なし	1.5	0.8	1.0	○	○	○
	実施例 8	M-19 (0.90g)	なし	1.1	1.0	1.2	○	○	○
	実施例 9	M-20 (0.90g)	なし	1.3	1.0	1.2	○	○	○
	実施例 10	M-56 (0.90g)	なし	0.9	1.0	1.0	○	○	○
	実施例 11	M-59 (0.90g)	なし	1.0	1.0	1.0	○	○	○
	実施例 12	M-66 (0.90g)	なし	1.0	1.0	1.1	○	○	○
	実施例 13	M-67 (0.90g)	なし	0.9	1.0	1.2	○	△	○
	実施例 14	M-68 (0.90g)	なし	1.0	1.0	1.2	○	○	○
	実施例 15	M-69 (0.90g)	なし	1.1	1.0	1.0	○	○	○
	実施例 16	M-18 (0.40g)	M-1 (0.50g)	1.1	0.9	0.9	○	○	△
	実施例 17	M-18 (0.70g)	M-2 (0.20g)	1.1	0.9	0.8	○	○	△
	実施例 18	M-18 (0.40g)	M-2 (0.50g)	1.0	0.9	1.2	○	○	○
	実施例 19	M-18 (0.20g)	M-2 (0.70g)	0.9	1.0	1.3	○	△	○
	実施例 20	M-18 (0.40g)	M-3 (0.50g)	1.0	1.0	1.1	○	○	○
	実施例 21	M-11 (0.40g)	M-2 (0.50g)	1.1	1.0	1.1	○	○	○
	実施例 22	M-20 (0.40g)	M-2 (0.50g)	1.1	1.0	1.1	○	○	○
	比較例 1	なし	M-1 (0.90g)	1.0	1.0	1.0	○	×	△
	比較例 2	なし	M-2 (0.90g)	0.9	1.1	1.1	○	×	△

【 0 2 3 6 】

表 1 に示すように、本発明の親水基を有するエチレン性不飽和化合物 (i i) を用いることにより、処理性が格段に向上することが分かる。また、実施例 5 ~ 9、12 ~ 15 に

10

20

30

40

50

示すように、酸化性基を更に有する親水性基を有するエチレン性不飽和化合物を用いると、耐刷性だけでなく、網点再現性も更に向上することが分かった。この網点再現性の更なる良化については、予想外の結果であった。更に実施例 16 ~ 22 に示すように、光酸化性基を有するエチレン性不飽和化合物を別途添加した場合にも、同様の効果が見られた。

【0237】

< 実施例 23 ~ 47、比較例 3 ~ 6 >

〔平版印刷版原版 2 の作製〕

< 支持体 2 の作製 >

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板（材質 1050，調質 H16）を 65 に保たれた 5 質量％水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25 に保たれた 10 質量％塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3 質量％の塩酸水溶液中で、25、電流密度 100 A/dm² の条件下に交流電流により 60 秒間、電解粗面化を行った後、60 に保たれた 5 質量％水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15 質量％硫酸水溶液溶液中で、25、電流密度 10 A/dm²、電圧 15 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、更に 1 質量％ポリビニルホスホン酸水溶液を用いて 75 で親水化処理を行って支持体を作製した。その表面粗さを測定したところ、0.44 μm（JIS B0601 による Ra 表示）であった。

【0238】

< 感光層 2 の形成 >

前記支持体 2 上に、下記組成の感光層塗布液（2）をバー塗布した後、90、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.3 g/m² の感光層を形成した。

【0239】

< 感光層塗布液（2） >

・ 下記バインダーポリマー（1）（質量平均分子量：5 万）	表 2 の添加量
・ 下記バインダーポリマー（2）（質量平均分子量：8 万）	表 2 の添加量
・ 表 2 記載のエチレン性不飽和化合物（ii）	表 2 の添加量
・ 表 2 記載のその他のエチレン性不飽和化合物	表 2 の添加量
・ 下記増感色素（1）	0.03 g
・ 下記増感色素（2）	0.015 g
・ 下記増感色素（3）	0.015 g
・ 前記重合開始剤（I-1）	0.13 g
・ 連鎖移動剤：メルカプトベンゾチアゾール	0.01 g
・ フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g

（顔料：15 質量部、分散剤（アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（質量平均分子量：6 万、共重合モル比：83/17））：10 質量部、シクロヘキサノン：15 質量部）

・ 熱重合禁止剤	0.01 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩	
・ 前記フッ素系界面活性剤（F-1）（質量平均分子量：1 万）	0.001 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	3.5 g
・ メチルエチルケトン	8.0 g

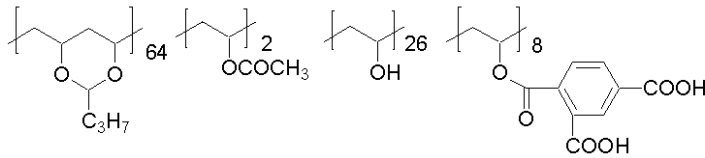
【0240】

【化 3 8】



バインダーポリマー (1)

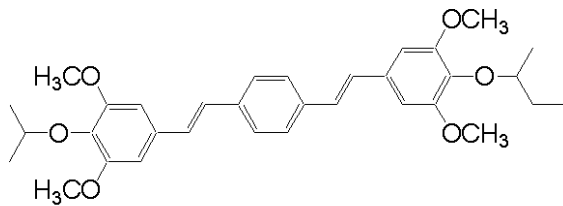
(酸価=85mg KOH/g)



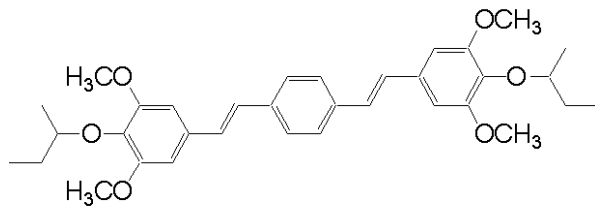
バインダーポリマー (2) (酸価=66mg KOH/g)

【 0 2 4 1】

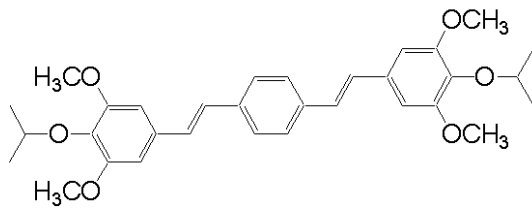
【化 3 9】



増感色素 (1)



増感色素 (2)



増感色素 (3)

【 0 2 4 2】

< 保護層 2 の形成 >

前記感光層 2 上に、下記組成よりなる保護層塗布液 (2) を、乾燥塗布量が 1.2 g/m^2 となるようにバーを用いて塗布した後、125、70 秒で間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版 2 を得た。

【 0 2 4 3】

保護層塗布液 (2)

・ PVA - 205

0.658 g

(部分加水分解ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、鹸化度=86.5-89.5モル%、粘度=4.6-5.4 mPa·s (20、4質量%水溶液中))

- ・ P V A - 1 0 5 0 . 1 4 2 g
- (完全加水分解ポリビニルアルコール、クラレ (株) 製、鹸化度 = 9 8 . 0 - 9 9 . 0 モル %、粘度 = 5 . 2 - 6 . 0 m P a ・ s (2 0 、 4 質 量 % 水 溶 液 中))
- ・ ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル (1 / 1)) (質 量 平 均 分 子 量 : 7 万) 0 . 0 0 1 g
- ・ 界面活性剤 (エマレックス 7 1 0 、日本エマルジョン (株) 製) 0 . 0 0 2 g
- ・ 水 1 3 g

【 0 2 4 4 】

〔 露光、現像及び印刷 〕

前記の平版印刷版原版を、 F U J I F I L M E l e c t r o n i c I m a g i n g L t d 製 V i o l e t 半 導 体 レーザープレートセッター V x 9 6 0 0 (I n G a N 系半 導 体 レーザー 4 0 5 n m ± 1 0 n m 発 光 / 出 力 3 0 m W を 搭 載) に よ り 画 像 露 光 を 実 施 した。画像描画は、解像度 2 4 3 8 d p i で、富士フイルム (株) 製 F M スクリーン (T A F F E T A 2 0) を 用 い、 5 0 % の 平 網 を、版面露光量 0 . 0 5 m J / c m ² で 実 施 した。

10

次いで、下記組成の現像液 2 を 用 い、図 1 に 示 す 構 造 の 自 動 現 像 処 理 機 に て、プレヒートでの版面到達温度が 1 0 0 となるヒーター設定、現像液中への浸漬時間 (現像時間) が、 2 0 秒 となる搬送速度にて現像処理を実施した。

【 0 2 4 5 】

次いで、現像後の平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に 取 り 付 け、湿し水 (E U - 3 (富 士 写 真 フ ィ ル ム (株) 製 エ ッ チ 液) / 水 / イ ソ プ ロ ピ ル ア ル コ ー ル = 1 / 8 9 / 1 0 (容 量 比)) と T R A N S - G (N) 墨 インキ (大 日 本 イ ン キ 化 学 工 業 (株) 製) と を 用 い、毎 時 6 0 0 0 枚 の 印 刷 速 度 で 印 刷 を 行 っ た。

20

【 0 2 4 6 】

< 現像液 2 >

- 水 8 8 . 6 g
- ノニオン系界面活性剤 (W - 1) 2 . 4 g
- ノニオン系界面活性剤 (W - 2) 2 . 4 g
- ノニオン系界面活性剤 (エマレックス 7 1 0 、日本エマルジョン (株) 製) 1 . 0 g
- フェノキシプロパノール 1 . 0 g
- オクタノール 0 . 6 g
- N - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン 1 . 0 g
- トリエタノールアミン 0 . 5 g
- グルコン酸ナトリウム 1 . 0 g
- クエン酸 3 ナトリウム 0 . 5 g
- エチレンジアミンテトラアセテート 4 ナトリウム塩 0 . 0 5 g
- ポリスチレンスルホン酸 (V e r s a T L 7 7 (3 0 質 量 % 溶 液) 、 A l c o c h e m i c a l 社 製) 1 . 0 g

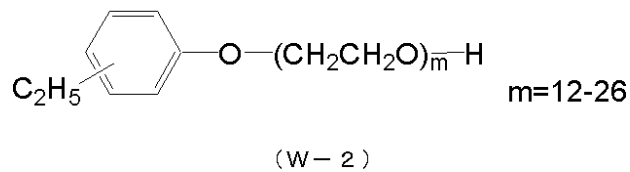
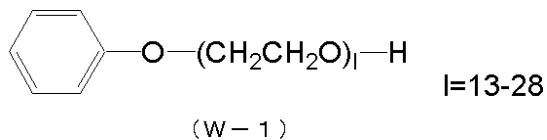
30

* 上記組成の現像液に、リン酸を添加し、pH を 7 . 0 に調整した。

40

【 0 2 4 7 】

【化 4 0】



10

【 0 2 4 8 】

〔 評価 〕

上記平版印刷版原版について、現像性、感度、耐刷性、着肉性、処理性、網点再現性を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。現像性、感度、耐刷性評価は、比較例 3 を基準（ 1 . 0 ）として上記のように定義した相対現像性で表している。

【 0 2 4 9 】

【表 2】

表 2	エチレン性不飽和化合物 (ii)	その他の エチレン性不飽和化合物	バンダー	現像性	感度	耐刷性	着肉性	処理性	網点再現性
実施例 23	M-15 (0.90g)	なし	(1) (0.34g)	1.0	1.0	0.7	○	○	△
実施例 24	M-15 (0.90g)	なし	(2) (0.34g)	1.0	1.1	0.8	○	○	○
実施例 25	M-15 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.2	0.9	0.9	○	○	◎
実施例 26	M-14 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.0	1.0	○	△	○
実施例 27	M-17 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.5	0.9	0.8	○	○	◎
実施例 28	M-18 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.7	0.8	0.8	○	○	◎
実施例 29	M-12 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.1	1.1	○	△	◎
実施例 30	M-13 (0.90g)	なし	(1) (0.34g)	1.1	1.0	0.9	○	○	△
実施例 31	M-13 (0.90g)	なし	(2) (0.34g)	1.1	1.1	1.0	○	○	○
実施例 32	M-13 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	1.0	1.1	○	○	◎
実施例 33	M-21 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	1.0	1.2	○	○	◎
実施例 34	M-22 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.3	1.0	1.2	○	○	◎
実施例 35	M-54 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.0	1.0	○	○	◎
実施例 36	M-57 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	1.0	1.0	○	○	◎
実施例 37	M-64 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	0.9	1.1	1.1	○	○	◎
実施例 38	M-65 (0.90g)	なし	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	0.8	1.1	1.2	○	△	◎
実施例 39	M-18 (0.40g)	M-1 (0.50g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	0.9	0.9	○	○	○
実施例 40	M-18 (0.70g)	M-2 (0.20g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	0.9	0.8	○	○	○
実施例 41	M-18 (0.40g)	M-2 (0.50g)	(1) (0.34g)	1.0	1.0	0.9	○	○	△
実施例 42	M-18 (0.40g)	M-2 (0.50g)	(2) (0.34g)	1.0	1.0	1.0	○	○	○
実施例 43	M-18 (0.40g)	M-2 (0.50g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.0	1.1	○	○	◎
実施例 44	M-18 (0.20g)	M-2 (0.70g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	0.9	1.0	1.3	○	△	◎
実施例 45	M-18 (0.40g)	M-3 (0.50g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	1.0	1.1	○	○	◎
実施例 46	M-11 (0.40g)	M-2 (0.50g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.1	1.0	1.1	○	○	◎
実施例 47	M-22 (0.40g)	M-2 (0.50g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.1	1.1	○	○	◎
比較例 3	なし	M-1 (0.90g)	(1) (0.34g)	1.0	1.0	1.0	○	×	△
比較例 4	なし	M-1 (0.90g)	(2) (0.34g)	1.0	1.0	1.0	○	×	△
比較例 5	なし	M-1 (0.90g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	1.0	1.0	1.0	○	×	△
比較例 6	なし	M-2 (0.90g)	(1) (0.04g) + (2) (0.30g)	0.9	1.1	1.1	○	×	△

【 0 2 5 0 】

表 2 に示すように、感光層 2 及び現像液 2 の組み合わせにおいても、本発明の親水基を

10

20

30

40

50

有するエチレン性不飽和化合物 (i i) を用いることにより、処理性が格段に向上することが分かる。前述した表 1 の結果と同様、光酸化性基を更に有する親水性基を有するエチレン性不飽和化合物を用いると、耐刷性だけでなく、網点再現性が更に向上することが分かった。更に、親水基を有するエチレン性不飽和化合物及び光酸化性基を有するエチレン性不飽和化合物を別途添加した場合にも、同様の効果が見られた。

【 0 2 5 1 】

< 実施例 4 8 ~ 7 1、及び、比較例 7 ~ 8 >

[支持体の作製]

実施例 1 と同様の方法で、支持体を作製した。

【 0 2 5 2 】

10

[感光層の形成]

下記感光層用塗布液 3 を調製し、上記のように形成された支持体上にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて 1 0 0 で 6 0 秒間行った。乾燥後の被覆量は 1.4 g/m^2 であった。

【 0 2 5 3 】

(感光層塗布液 3)

・赤外線吸収剤 (I R - 1)	0 . 0 3 0 g	
・重合開始剤 A (I - 2)	0 . 0 6 9 g	
・重合開始剤 B (I - 3)	0 . 0 9 4 g	
・前記メルカプト化合物 (S - 1)	0 . 0 2 0 g	20
・表 3 記載の親水性基を有するエチレン性不飽和化合物 (i i)	表 3 の添加量	
・表 3 記載のその他のエチレン性不飽和化合物	表 3 の添加量	
・バインダーポリマー A (B - 3) (M w = 1 1 万)	0 . 2 5 0 g	
・バインダーポリマー B (B - 4) (M w = 1 0 万)	0 . 2 0 0 g	
・バインダーポリマー C (B - 5) (M w = 1 2 万)	0 . 1 5 0 g	
・添加剤 (T - 1)	0 . 0 8 0 g	
・重合禁止剤 (Q - 1)	0 . 0 0 1 2 g	
・エチルバイオレット (E V - 1)	0 . 0 2 1 g	
・フッ素系界面活性剤	0 . 0 0 8 1 g	

(メガファック F - 7 8 0 - F、大日本インキ化学工業 (株)、メチルイソブチルケトン (M I B K) 3 0 質量 % 溶液)

30

・メチルエチルケトン	5 . 8 8 6 g
・メタノール	2 . 7 3 3 g
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	5 . 8 8 6 g

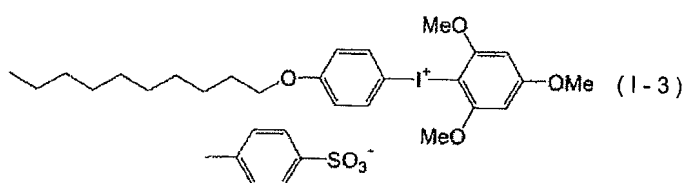
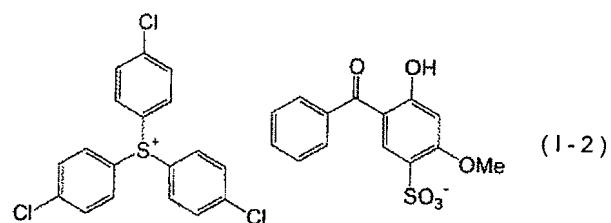
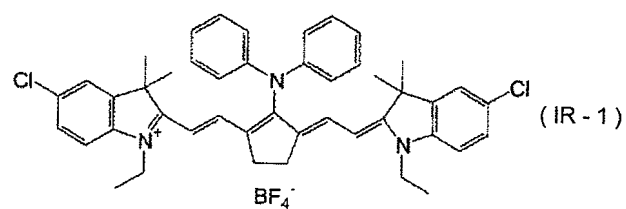
【 0 2 5 4 】

なお、上記感光層塗布液 3 に用いた、赤外線吸収剤 (I R - 1)、重合開始剤 A (I - 2)、重合開始剤 B (I - 3)、バインダーポリマー A (B - 3)、バインダーポリマー B (B - 4)、バインダーポリマー C (B - 5)、添加剤 (T - 1)、重合禁止剤 (Q - 1)、及びエチルバイオレット (E V - 1) の構造を以下に示す。

【 0 2 5 5 】

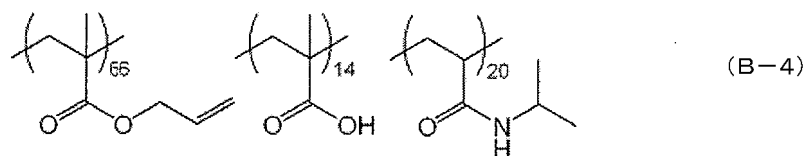
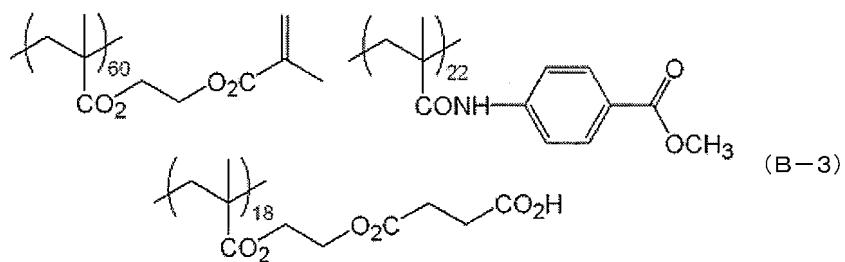
40

【化 4 1】



【 0 2 5 6 】

【化 4 2】



【 0 2 5 7 】

$$\begin{array}{cc} \left(\text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right)_n & \left(\text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right)_n \\ 40 & 10 \end{array}$$

$$\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COOH} \right)_n$$
 26

$$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$$
 10

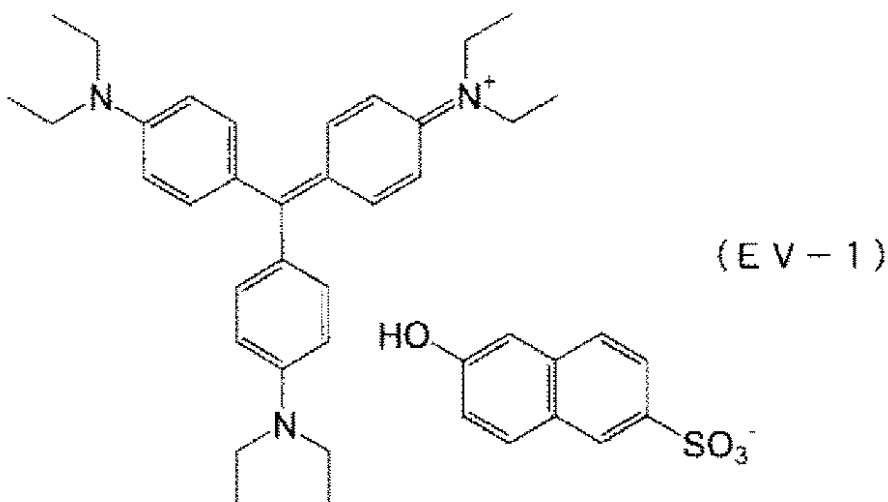
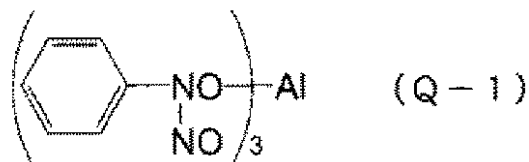
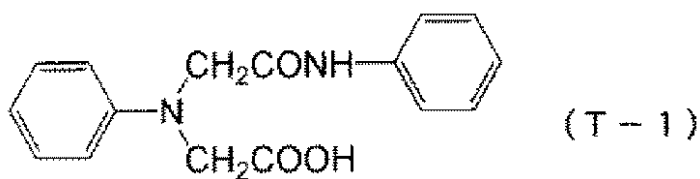
$$\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \right)_n$$
 13

$$\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$$
 1

$$\text{M}_w = 1000$$

$$(n \text{ の 平均 値: } 17)$$

【化 4 4】



[保護層の形成]

【 0 2 6 0 】

〔露光、現像及び印刷〕

得られた平版印刷版原版を、露光、現像処理、乾燥の各工程順に処理した。

赤外線半導体レーザー（Creo社製Trendsetter3244VX：水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載）にて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2,400dpi、網点面積率50%の条件で画像様露光を行った。次いで、30秒以内に100、30秒間のプレヒートを行った後、実施例1と同様に、前述した現像液1を各々使い、図1に示す構造の自動現像処理装置にて現像処理を実施した。

得られた平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水 (E U - 3 (富士フイルム (株) 製エッチ液) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 8 9 / 1 0 (容量比)) と T R A N S - G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、毎時 6 , 0 0 0 枚の印刷速度で印刷を行った。

【 0 2 6 1 】

〔 評価 〕

得られた平版印刷版を用い、実施例 1 と同様の方法で、現像性、感度、耐刷性、現像力、網点再現性を評価した。現像性、感度、耐刷性評価は、比較例 7 を基準 (1 . 0) とし、相対現像性で表している。

【 0 2 6 2 】

【表 3】

表3

	エチレン性不飽和化合物(ii)	その他の エチレン性不飽和化合物	現像性	感度	耐刷性	着肉性	処理性	網点再現性
実施例48	M-23 (0.90g)	なし	0.9	1.0	0.8	○	△	△
実施例49	M-24 (0.90g)	なし	1.1	0.9	0.8	○	○	△
実施例50	M-26 (0.90g)	なし	1.4	0.8	0.7	○	○	△
実施例51	M-27 (0.90g)	なし	1.6	0.7	0.7	○	○	△
実施例52	M-32 (0.90g)	なし	1.1	1.0	1.1	○	△	○
実施例53	M-33 (0.90g)	なし	1.2	0.9	1.0	○	○	○
実施例54	M-34 (0.90g)	なし	1.5	0.8	0.9	○	○	○
実施例55	M-35 (0.90g)	なし	1.2	0.9	1.3	○	○	○
実施例56	M-36 (0.90g)	なし	1.3	0.9	1.2	○	○	○
実施例57	M-30 (0.90g)	なし	1.1	1.0	1.1	○	○	○
実施例58	M-31 (0.90g)	なし	1.3	1.0	1.1	○	○	○
実施例59	M-56 (0.90g)	なし	0.9	1.1	1.1	○	○	○
実施例60	M-59 (0.90g)	なし	1.0	1.1	1.0	○	○	○
実施例61	M-66 (0.90g)	なし	0.9	1.0	1.1	○	○	○
実施例62	M-67 (0.90g)	なし	0.8	1.1	1.2	○	△	○
実施例63	M-68 (0.90g)	なし	0.9	1.0	1.2	○	○	○
実施例64	M-69 (0.90g)	なし	1.0	1.0	1.0	○	○	○
実施例65	M-26 (0.40g)	M-5 (0.50g)	1.0	0.9	0.9	○	○	△
実施例66	M-26 (0.70g)	M-6 (0.20g)	1.0	0.9	0.8	○	○	△
実施例67	M-26 (0.40g)	M-6 (0.50g)	0.9	0.9	1.2	○	○	○
実施例68	M-26 (0.20g)	M-6 (0.70g)	0.8	1.0	1.3	○	△	○
実施例69	M-26 (0.40g)	M-8 (0.50g)	0.9	1.0	1.1	○	○	○
実施例70	M-34 (0.40g)	M-6 (0.50g)	1.0	1.0	1.1	○	○	○
実施例71	M-28 (0.40g)	M-6 (0.50g)	1.0	1.0	1.1	○	○	○
比較例7	なし	M-5 (0.90g)	1.0	1.0	1.0	○	×	△
比較例8	なし	M-6 (0.90g)	0.9	1.1	1.1	○	×	△

【 0 2 6 3 】

表3に示すように、感光層3及び現像液1の組み合わせにおいても、本発明の親水基を有するエチレン性不飽和化合物(i i)を用いることにより、処理性が格段に向上するこ

10

20

30

40

50

とが分かる。前述した表 1 の結果と同様、光酸化性基を更に有する親水性基を有するエチレン性不飽和化合物を用いると、耐刷性だけでなく、網点再現性が更に向上することが分かった。更に、光酸化性基を有するエチレン性不飽和化合物を別途添加した場合にも、同様の効果が見られた。

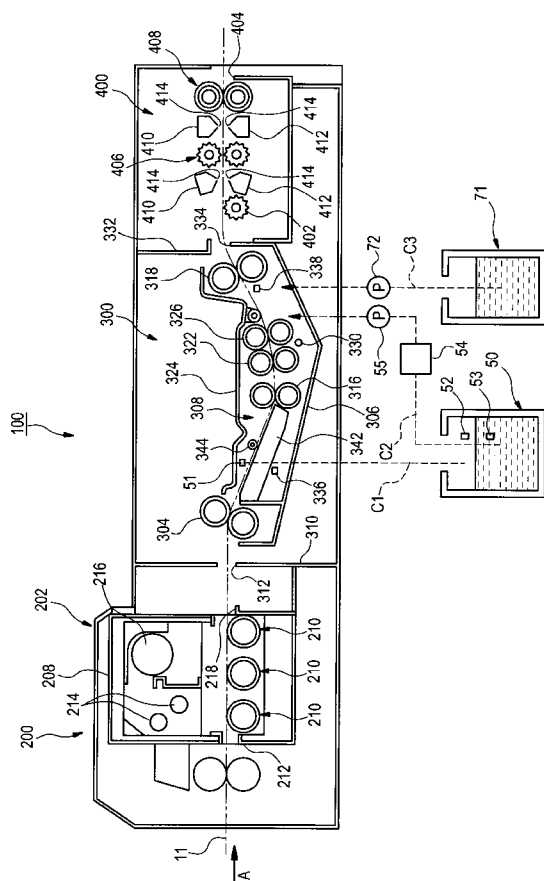
【符号の説明】

【 0 2 6 4 】

1 1 : 平版印刷版原版の搬送路	
1 0 0 : 自動現像処理機	
2 0 0 : 前加熱（プレヒート）部	
3 0 0 : 現像部	10
4 0 0 : 乾燥部	
2 0 2 : 機枠	
2 0 8 : 加熱室	
2 1 0 : 串型ローラー	
2 1 2 : 搬入口	
2 1 4 : ヒーター	
2 1 6 : 循環ファン	
2 1 8 : 搬出口	
3 0 4 : 挿入ローラー対	
3 0 6 : 処理タンク	20
3 0 8 : 現像槽	
3 1 0 : 外板パネル	
3 1 2 : スリット状挿入口	
3 1 6 : 液中ローラー対	
3 1 8 : 搬出ローラー対	
3 2 2 : ブラシローラー対	
3 2 4 : 遮蔽蓋	
3 2 6 : ブラシローラー対	
3 3 0 : スプレーパイプ	
3 3 4 : スリット状挿通口	30
3 3 6 : 液温センサー	
3 3 8 : 液面レベル計	
3 3 2 : 仕切り板	
3 4 2 : ガイド部材	
3 4 4 : ガイドローラー	
4 0 2 : 支持ローラー	
4 0 4 : 排出口	
4 0 6 : 搬送ローラー対	
4 0 8 : 搬送ローラー対	
4 1 0 : ダクト	40
4 1 2 : ダクト	
4 1 4 : スリット孔	
5 0 : 外部タンク	
5 1 : オーバーフロー口	
5 2 : 上限液レベル計	
5 3 : 下限液レベル計	
5 4 : フィルター部	
5 5 : 現像液供給ポンプ	
C 1 : 第 1 の循環用配管	
C 2 : 第 2 の循環用配管	50

- 7 1 : 補充用水タンク
7 2 : 水補充ポンプ
C 3 : 第 3 の循環用配管

【 図 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2010 - 055021 (JP, A)
特開 2009 - 237168 (JP, A)
特開 2010 - 026006 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F	7 / 0 2 7
G 0 3 F	7 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 3 3
G 0 3 F	7 / 3 2