(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/129127 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053617

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-043518 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿部　純也(ABE Junya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

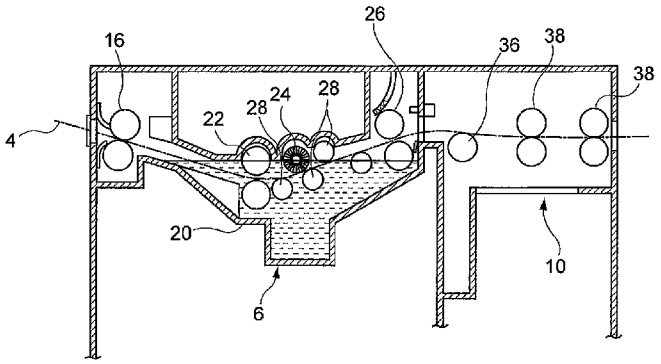
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

(54) 発明の名称 : 平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Provided are: a lithographic printing plate exhibiting excellent plate durability, chemical resistance, scratch resistance and impression properties while maintaining dirt resistance; and a method for producing the lithographic printing plate. A lithographic printing plate original having a support body and a photosensitive layer on the support body, wherein the photosensitive layer contains: (A) a polymerizable compound; (B) a polymerization initiator; (C) a polyvinyl acetal resin having one or more hydroxyl groups; (D) a cross-linking agent capable of cross-linking by reacting with a hydroxyl group and/or an acid group in the polyvinyl acetal; and (E) a (meth)acrylic resin.

(57) 要約:　耐汚れ性を維持しながら耐刷性、耐薬品性、耐傷性、着肉性に優れる平版印刷版および平版印刷版の製造方法の提供。　支持体と、該支持体上に感光層を有し、該感光層が（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含む平版印刷版原版である。

WO 2013/129127 A1

明　細　書

発明の名称 ： 平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コンピューター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および平版印刷版の製造方法、特に簡易処理に適した平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 波長３００ｎｍ～１２００ｎｍの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー、半導体レーザー、ガスレーザーは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザーはコンピューター等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザー光に感応する記録材料については種々研究されており、代表的なものとして、第一に、画像記録波長７６０ｎｍ以上の赤外線レーザーで記録可能な材料として特許文献１に記載のポジ型記録材料、特許文献２に記載の酸触媒架橋型のネガ型記録材料等がある。第二に、３００ｎｍ～７００ｎｍの紫外光または可視光レーザー対応型の記録材料として特許文献３および特許文献４に記載されているラジカル重合型のネガ型記録材料等がある。

[0003] また、従来の平版印刷版原版（以下、ＰＳ版ともいう）では、画像露光の後、強アルカリ性水溶液を用いて非画像部を溶解除去する工程（現像処理）が不可欠であり、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程も必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のＰＳ版の大きな検討課題となっている。前記のデジタル処理によって製版工程の前半（画像露光）が簡素化されても、後半（現像処理）が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不充分である。

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっており

、環境への配慮からも、より中性域に近い現像液での処理や廃液の低減が課題として挙げられている。特に湿式の後処理は、簡素化するか、乾式処理に変更することが望ましい。

[0004] このような観点から、処理工程を簡略化する方法として、現像とガム液処理を同時に行う１液処理あるいは１浴処理による方法がある。すなわち、前水洗工程を行わずに印刷版原版を画像露光後、保護層の除去、非画像部の除去、ガム液処理を１液あるいは１浴で同時に行い、後水洗工程を行わずに乾燥し、印刷工程に入る簡易現像方式である。このような簡易現像に適した平版印刷版原版は、後水洗工程を省略するため、強アルカリ性でない処理液に可溶な感光層を有し、しかも非画像部の耐汚れ性を良化するために、親水性の支持体表面が必要とされる。しかしながら従来のＰＳ版では、このような要求を満たしながら高い耐刷性、耐薬品性を実現することは実質的に不可能であった。

[0005] また処理工程を簡易化する方法の一つに、露光済みの平版印刷版原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、平版印刷版原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な画像形成層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。しかしながら、従来のＰＳ版では、このような要求を充分に満足することは、実質的に不可能であった。

そこで、このような要求を満足するために、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献７参照）。その製版に際しては、赤外線レーザーで画像露光して、光熱変換により生じた熱で熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて画像形成した後、印刷機の

シリンダー上に版を取り付け、湿し水およびインキの少なくともいずれかを供給することにより機上現像される。この平版印刷版原版は画像記録域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

[0006] しかし、熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて形成する画像は、強度が不充分で、平版印刷版としての耐刷性に問題がある。

また、熱可塑性微粒子に代えて、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献８～１３参照）。このような提案にかかる平版印刷版原版では、重合性化合物の反応により形成されるポリマー画像が微粒子の融着により形成される画像よりも強度に優れているという利点がある。

また、重合性化合物は反応性が高いため、マイクロカプセルを用いて隔離しておく方法が多く提案されている。そして、マイクロカプセルのシェルには、熱分解性のポリマーを使用することが提案されている。

[0007] しかしながら、上記特許文献７～１３に記載の従来の平版印刷版原版では、レーザー露光により形成される画像の耐刷性が十分ではなく、更なる改良が求められている。即ち、これら簡易処理型の平版印刷版原版においては、親水性の高い表面を有する支持体を使用しており、その結果、印刷中の湿し水により画像部が支持体から剥離しやすく十分な耐刷性が得られなかった。逆に、支持体表面を疎水性にすると、印刷中に非画像部にもインクが付着するようになり、印刷汚れが発生してしまう。このように、耐刷性と耐汚れ性の両立は極めて難しく、耐汚れ性が良好であり、且つ充分な耐刷性を有する機上現像型の平版印刷版原版はこれまでに知られていない。

[0008] これに対し、支持体表面との密着性を高めた親水性層を設け、耐刷性と耐汚れ性をともに改善しようとした平板印刷版原版が知られている。例えば、特許文献１４には、支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有する平版印刷版用支持体が開示されている。特許文献１５、１６には、アルミニウム支持体またはシリケート処理されたアルミニウム支持体上に、当該支持体表面に直接若し

くは架橋構造を有する構成成分を介して化学結合し得る反応性基を有する親水性ポリマーが化学結合してなる親水性表面を備える平版印刷版用支持体が開示されている。特許文献１７には、支持体上に、重合開始剤、重合性化合物、および水またはアルカリ水溶液に溶解あるいは膨潤するバインダーポリマーを含有する感光層を有し、感光層またはその他の層に、エチレン性不飽和結合を少なくとも１つ有する繰り返し単位と支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも１つ有する繰り返し単位とを含む共重合体を含有する平版印刷版原版が開示されている。特許文献１８には、支持体上に、該支持体表面と直接化学結合しうる反応性基、および、該支持体表面と架橋構造を介して化学結合しうる反応性基のうちの少なくとも１種の反応性基と、正電荷および負電荷を有する部分構造と、を有する親水性ポリマーが前記支持体表面に化学結合してなる親水性層と、画像形成層と、をこの順で有することを特徴とする平版印刷版原版が開示されている。

[0009] 一方、近年では、耐刷性と耐汚れ性をともに改善することことに加え、耐薬品性、耐傷性が平版印刷版を製造してから時間が経過した後に印刷を行ったときの、印刷工程における平版印刷版の取扱い容易性の観点から求められてきている。また、すり出し後の印刷物をより安定的に得るために、着肉性も求められてきている。そのため、耐刷性と耐汚れ性に加え、耐薬品性、耐傷性、着肉性についても改善し、高いレベルでバランスをとることが求められてきている。これらは１浴処理、機上現像では現像後の版面保護工程が無いため非常に困難である。

[0010] これらバランスをとるべく、画像部にポリビニルブチラール、アクリルバインダーを使用した平版印刷版が提案されている（例えば特許文献１９）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：米国特許４７０８９２５号明細書

特許文献2：特開平８－２７６５５８号公報

特許文献3：米国特許２８５０４４５号明細書

特許文献4：特公昭４４－２０１８９号公報

特許文献7：日本国特許２９３８３９７号明細書

特許文献8：特開２０００－２１１２６２号公報

特許文献9：特開２００１－２７７７４０号公報

特許文献10：特開２００２－２９１６２号公報

特許文献11：特開２００２－４６３６１号公報

特許文献12：特開２００２－１３７５６２号公報

特許文献13：特開２００２－３２６４７０号公報

特許文献14：特開２００１－１６６４９１号公報

特許文献15：特開２００３－６３１６６号公報

特許文献16：特開２００４－２７６６０３号公報

特許文献17：特開２００８－２１３１７７号公報

特許文献18：特開２００７－１１８５７９号公報

特許文献19：特表２００９－５１６２２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] このような状況のもと、本発明者らが、特許文献１９に記載の平版印刷版原版を検討したところ、耐刷性／耐傷性がいまだ不十分であることがわかった。特に、平版印刷版を製造してから湿し水の原液が画像部に接触すると、薬品の侵食により画像部が抜け落ちてしまい、全く耐刷性が出なくなるという問題を有していることがわかった。

[0013] 耐刷性や耐薬品性が低下した原因として、従来の平版印刷版で使用される感光層のバインダーの強度不足が要因の１つであることがわかった。さらにバインダーの強度（膜強度）を高めて改良しようとすると、現像液に溶解せず画像形成が困難になるという問題も有していた。

[0014] 従って、本発明が解決しようとする課題は、耐刷性、耐薬品性、耐傷性、耐薬品性、耐汚れ性、および着肉性に優れる平版印刷版を提供できる平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは鋭意検討した結果、感光層に少なくとも（Ｃ）１つの水酸基を有するポリビニルアセタールを含む樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、および（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を併用することにより、ポリビニルアセタールを含む樹脂が架橋により膜強度および耐刷性が向上し、さらに（メタ）アクリル樹脂を含むことで、架橋後のブレンドポリマーの構造が変化し、膜表面の物性に起因する耐薬品性、耐傷性、および着肉性が向上すると考えられる。すなわち、以下の構成の平版印刷版原版および平版印刷版の作製方法を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

[0016] 前記課題を解決するための手段は、下記［１］の手段であり、好ましくは、下記[２]～［２１］の手段である。

［１］ 支持体と、該支持体上に感光層を有し、該感光層が（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含む平版印刷版原版。

［２］ 前記（Ｃ）ポリビニルアセタール樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂である［１］の平版印刷版原版。

［３］ 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤のうち、エチレン性不飽和結合を有する重合性基を含む化合物の割合が１ｍｏｌ％以下である［１］又は［２］の平版印刷版原版。

［４］ 前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基または酸基を有するポリビニルアセタール樹脂を構成する構成単位のうち、エチレン性不飽和結合を有する構成単位の割合が１ｍｏｌ％以下である、［１］～［３］のいずれかの平版印刷版原版。

［５］ 前記（Ａ）重合性化合物が、ウレタン結合を有する［１］～［４］

のいずれかの平版印刷版原版。

［６］　前記（Ａ）重合性化合物が、ウレア結合を有する［１］～［５］のいずれかの平版印刷版原版。

［７］　前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂が、変性されたポリビニルブチラールである［１］～［６］のいずれかの平版印刷版原版。

［８］　前記変性されたポリビニルアセタール樹脂が、トリメリット酸で変性されたポリビニルブチラールである［７］の平版印刷版原版。

［９］　前記支持体が、リン酸基を含んだポリマーで処理されたものである、［１］～［８］のいずれかの平版印刷版原版。

［１０］　前記支持体が、またはポリビニルホスホン酸で処理されたものである、［１］～［８］のいずれかの平版印刷版原版。

［１１］　前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、アルデヒド基を有する化合物、ヒドロキシ基またはメチロール基を有する化合物、フェノール樹脂（ノボラック型またはレゾール型）、メラミン樹脂、ビニルスルホン基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、エポキシ樹脂、カルボン酸を有する化合物、無水カルボン酸を有する化合物、イソシアネート基を有する化合物、ボラン、ホウ酸、リン酸、リン酸エステル化合物、金属アルコキシド、アルコキシシラン、またはこれらを併せ持つ化合物からなる群より選ばれる［１］～［１０］のいずれかの平版印刷版原版。

［１２］　前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、脱水縮合、エステル化、トランスエステル化およびキレート化のいずれかの反応によって、架橋結合を形成する、［１］～［１１］のいずれかの平版印刷版原版。

［１３］　前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、フェノール樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、およびノボラック型エポキシ樹脂の少なくとも１

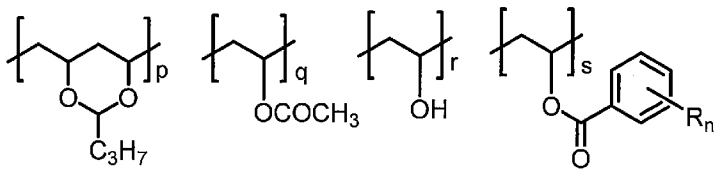
つから選択される［１］～［１２］のいずれかの平版印刷版原版。

［１４］　前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤の重量平均分子量（Ｍｗ）が５０００以上である［１］～［１３］のいずれかの平版印刷版原版。

［１５］　前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、アセタール樹脂の添加量に対して７０重量％以下である［１］～［１４］のいずれかの平版印刷版原版。

［１６］　前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂が、以下の構造で表されるポリビニルブチラール樹脂である［１］～［１５］のいずれかの平版印刷版原版。

[化1]



（式中、ｐは、１０～９０ｍｏｌ％を表し、ｑは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｒは、１～４０ｍｏｌ％を表し、ｓは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｎは、０～５の整数を表す。Ｒは、水素原子、－ＣＯＯＨ、または－ＣＯＯＲ[1]（Ｒ[1]は、Ｎａ、Ｋ、炭素数１～８のアルキル基を表す。）を表す。）

［１７］　［１］～［１６］のいずれかの平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

露光した前記平版印刷版原版を、ｐＨが２～１４の現像液の存在下で、非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

［１８］　前記露光する工程で、露光後に前駆体を予備加熱装置内で８０℃以上の温度で加熱することを含む［１７］の平版印刷版原版。

［１９］　前記現像する工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含

む（但し、水洗工程を含まない）［１７］の平版印刷版の製造方法。

［２０］　前記現像液のｐＨを、２～１４に制御する工程を含む［１７］～［１９］のいずれかの平版印刷版の製造方法。

［２１］　［１］～［１６］のいずれかの平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、耐汚れ性を維持しながら耐刷性、耐薬品性、耐傷性、着肉性に優れる平版印刷版および平版印刷版の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]自動現像処理機の構造を示す説明図である。

[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

[0019] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書中、一般式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、当該基がさらに置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、一般式において、「Ｒはアルキル基、アリール基または複素環基を表す」との記載があれば、「Ｒは無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基または置換複素環基を表す」ことを意味する。また、本明細書中、（メタ）アクリルは、アクリルとメタクリルを共に含む概念を表す。

[0020] ［平版印刷版原版］

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版は、支持体と、該支持体上に感光層を有し、該感光層が（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基または酸基と反応し架橋することができる架橋剤、（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含んでなることを特徴とする。なお、前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂は特定ポリビニルブチラール樹脂、又は特定ＰＶＢ樹脂とも称する。また前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基または酸基と反応し架橋することができる架橋剤を以下架橋剤とも称する。

[0021] 本発明の平板印刷版原版は（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、および（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を感光層に含有することで、以下の理由により本発明の効果が発現できていると推測している。

感光層中の特定のポリビニルアセタール樹脂は、架橋点として水酸基または変性されることによって酸基を有する。露光による発熱／または露光後～現像前に行われる予備加熱が与えられることにより、特定のポリビニルアセタール樹脂中の水酸基／酸基が架橋剤と反応を起こし架橋することで、画像部では膜強度の向上が図られる。非画像部でも若干膜強度が向上するが、画像形成性／現像性に影響を及ぼす程度ではなく現像性／耐汚れ性に影響を及ぼすことなく耐刷性の向上を図ることができる。また特定のポリビニルアセタールが架橋することで、露光により硬化したモノマーとのポリマーブレンド状態が大きく変化する。これによりポリビニルアセタール樹脂とアクリル樹脂との相溶化がはかられ、感光層の上部がより疎水性に優れ、傷に強い表面状態となり、耐薬品性／耐傷性／着肉性に優れる平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法を提供することが可能になったと考えられる。

[0022] 本発明の平板印刷版原版は、コンピューター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であることが

好ましい。また、特に、ｐＨ２．０～１０．０以下の水溶液や印刷機上においても現像可能であることが好ましい。

[0023] 以下、本発明の平版印刷版原版の好ましい態様について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体と、該支持体上に設けられた感光層を含む。さらに、本発明の平版印刷版原版は、前記支持体の表面上に前記感光層を有する態様の他に、前記支持体と前記感光層との間に、中間層としての下塗り層が設けられていてもよい。さらに、本発明の平版印刷版原版は、他の構成層を有していてもよい。本発明では、支持体と中間層が互いに接していることが好ましく、支持体と、中間層と、感光層が該順に互いに接していることがより好ましい。しかしながら、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、支持体と中間層の間、中間層と感光層の間に、さらに中間層（下塗り層）が設けられていてもよい。本発明の平版印刷版原版は、前記感光層の前記支持体とは反対側の表面上に、保護層を含むことが好ましい。また、本発明の平版印刷版原版は、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る。

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する支持体、中間層、感光層、その他の層、保護層、バックコート層について順に説明し、本発明の平版印刷版原版を形成する方法を説明する。

[0024] 〔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、アルミニウム支持体が好ましい。

アルミニウム支持体の中でも、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施されたアルミニウム支持体が好ましい。この粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施されたアルミニウム支持体の詳細は特表２００９－５１６２２２号公報、および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載されており、参照することができる。

アルミニウム支持体の粗面化処理には酸が使用される。祖面化処理に使用

する酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩化水素を含んでなる酸などが挙げられ、好ましくは塩化水素を含んでなる酸である。また、例えば、塩化水素および酢酸の混合物も使用できる。

一方、電気化学的な粗面化処理、および電極電圧のような陽極酸化のパラメーターの間の関係は、酸電解質の性質と濃度、または消費電力、一方でＲａおよび陽極の重量（アルミニウム表面上で生成するAl_2O_3のｇ／m^2）から平版の性質を得ることはすでに知られており、より詳細は、例えばＡＴＢ Ｍｅｔａｌｌｕｒｇｉｅ Ｊｏｕｒｎａｌ，ｖｏｌｕｍｅ ４２ ｎｒ．１－２（２００２）ｐａｇ．６９に発表されたＦ．Ｒ．Ｍａｙｅｒｓによる論文“Ｍａｎａｇｅｍｅｎｔ ｏｆ Ｃｈａｎｇｅ ｉｎ ｔｈｅ Ａｌｕｍｉｎｉｕｍ Ｐｒｉｎｔｉｎｇ Ｉｎｄｕｓｔｒｙ”に見ることができる。

[0025] 陽極酸化処理が施されたアルミニウム支持体は、いわゆる後陽極酸化処理（ｐｏｓｔ－ａｎｏｄｉｃ ｔｒｅａｔｍｅｎｔ）にかけ、その表面の親水性の性質を改良してもよい。例えば、アルミニウム支持体の表面を例えば９５℃に上昇させた珪酸ナトリウム溶液で処理することにより珪酸で被覆処理するようにしてもよい。或いは、無機弗化物をさらに含有する燐酸塩溶液と共に酸化アルミニウム表面を処理する燐酸塩処理を行ってもよい。さらに、酸化アルミニウム表面をクエン酸またはクエン酸塩溶液に浸漬させてもよい。この処理は室温において行ってもよく、約３０～５０℃のわずかに高められた温度条件下において行うこともできる。さらに、重炭酸塩溶液とともに酸化アルミニウム表面を浸漬させてもよい。また、酸化アルミニウム表面は、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールの燐酸エステル類、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル類、およびスルホン化された脂肪族アルデヒドとの反応により生成するポリビニルアルコール類のアセタール類によっても処理できる。

[0026] 後陽極酸化処理は、ポリアクリル酸または少なくとも３０ｍｏｌ％のアクリル酸単量体単位を含んでなる重合体、例えばアライド・コロイズ（ＡＬＬ

ＩＥＤ　ＣＯＬＬＯＩＤＳ）から市販されているポリアクリル酸であるＧＬＡＳＣＯＬ　Ｅ１５の溶液を用いても行うことができる。

[0027] 粗面化処理されて陽極酸化されたアルミニウム支持体は、板のようなシート状材料であってもよく、例えば印刷機の印刷シリンダーの周りを動くスリーブのような円筒状部品であってもよい。

[0028] 粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理以外に、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）を施してもよい。これらの処理については、特開２００７－２０６２１７〔０２４１〕～〔０２４５〕に記載された方法を好ましく用いることができる。

[0029] 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であるのがより好ましく、０．２～０．３ｍｍであるのが更に好ましい。

[0030] 支持体は、親水性層（以下、ベース層ともいう）を有する柔軟性支持体であってもよい。柔軟性支持体は、例えば、紙、プラスチックフィルムまたはアルミニウムなどが挙げられる。プラスチックフィルムの好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられ、プラスチックフィルム支持体は不透明であってもよく、透明であってもよい。

[0031] ベース層は、好ましくは硬化剤、例えばホルムアルデヒド、グリオキサル、ポリイソシアネートまたは加水分解されたテトラーアルキルオルト珪酸エ

ステルで架橋結合された親水性結合剤から得られる架橋結合された親水性層である。後者が特に好ましい。親水性ベース層の厚さは０．２～２５μｍの範囲内で変動することができ、好ましくは１～１０μｍである。ベース層の好ましい態様のさらなる詳細は例えば欧州特許出願公開第１０２５９９２号明細書に見ることができる。

[0032] 〔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ったり、支持体と感光層との間に下塗り層を設けたりすることも好適である。

[0033] 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また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、リン酸基を含んだポリマー、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。

[0034] 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、さらに重合性基を含有することが好ましい。さらにエチレンオキシド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。特開平１０－２８２６７９号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平２－３０４４４１号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。

最も好ましい下塗り層としては、特開２００５－２３８８１６、特開２００５－１２５７４９、特開２００６－２３９８６７、特開２００６－２１５２６３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および親水性基を有する低分子又は高分子化合

物を含有するものが挙げられる。

[0035] 下塗り層の塗布量は、０．００１～１．５ｇ／m^2が好ましく、より好ましくは０．００３～１．０ｇ／m^2、さらに好ましくは０．００５～０．７ｇ／m^2であることが好ましい。

[0036] ＜中間層の形成方法＞

中間層は、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥する方法、又は、水、あるいは、メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物の濃度０．００５～１０重量％の溶液を種々の方法で塗布できる。

塗布方法は、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は０．０１～２０重量％、好ましくは０．０５～５重量％であり、浸漬温度は２０～９０℃、好ましくは２５～５０℃であり、浸漬時間は０．１秒～２０分、好ましくは２秒～１分である。

[0037] 〔バックコート層〕

支持体に表面処理を施した後または下塗り層を形成させた後、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または無機金属化合物を加水分解およ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、$Si(OCH_3)_4$、$Si(OC_2H_5)_4$、$Si(OC_3H_7)_4$、$Si(OC_4H_9)_4$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。

[0038] ＜感光層＞

本発明における感光層は、（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を有する。さらには増感剤、着色剤を有していても良い。またこれら以外のその他感光層成分を有していても良い。

[0039]（Ａ）重合性化合物

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、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或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、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或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。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。

[0040] 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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、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テトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（ＥＯ）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。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、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、エチレングリコ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、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。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0041] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのようなウレタン構造を有する化合物の具体例としては、例えば、特公昭４８－４１７０８号公報に記載されている１分子に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（Ａ）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

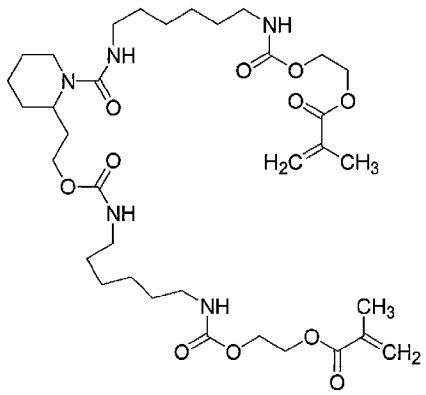
[0042] $CH_2=C(R^4)COOCH_2CH(R^5)OH$ （Ａ）

（ただし、R^4およびR^5は、ＨまたはCH_3を示す。）

[0043] また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0044] また、特表２００７－５０６１２５に記載の光ー酸化可能な重合性化合物も好適であり、少なくとも１個のウレア基および／または第三級アミノ基を含有する重合可能な化合物が特に好ましい。具体的には、下記の化合物が挙げられる。

[0045] [化2]



[0046] これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、好ましくは５～７５重量%、より好ましくは２５～７０重量%、さらに好ましくは３０～７０重量%、よりさらに好ましくは４０～７０重量%、特に好ましくは５０～７０重量%の範囲で使用される。

[0047] （Ｂ）重合開始剤

本発明の感光層は重合開始剤（以下、開始剤化合物とも称する）を含有することが好ましい。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。

[0048] 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、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリー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およ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、特にヘキサアリー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。

[0049] ヘキサアリールビイミダゾール系化合物としては、特公昭４５－３７３７７号、特公昭４４－８６５１６号、欧州特許２４６２９号、欧州特許１０７７９２号、米国特許４、４１０、６２１号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－ブロモフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラ（ｍ－メトキシフェニル）ビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ，ｏ′－ジクロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－ニトロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－メチルフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－トリフルオロフェニル）－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。

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物は、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。

[0050] 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。特にジアリールヨードニウム塩、トリアリー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。

[0051] 前記オニウム塩として、特開２０１２－０３１４００号公報の段落番号００４９の記載を参酌できる。

[0052] 上記の中でもより好ましいものとして、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。

[0053] 前記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、例えばアルキル基また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、さら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。

[0054] 前記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。

[0055] 前記アジニウム塩の例としては、１－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－シクロヘキシルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－クロロ－１－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－シアノピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、３，４－ジクロロ－１－（２－エチルヘキシルオキシ）ピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－ベンジルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－フェネチルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ｐ－トルエンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ペルフルオロブタンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ブロミド、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝テトラフルオロボラートが挙げられる。

これらオニウム塩は、７５０～１４００ｎｍの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

[0056] その他の重合開始剤としては、特開２００７－２０６２１７号公報〔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。

[0057] 本発明における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。

本発明における感光層中の重合開始剤の使用量は感光層全固形分の重量に対し、好ましくは０．０１～２０重量％、より好ましくは０．１～１５重量％である。さらに好ましくは１．０重量％～１０重量％である。

[0058] （Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂

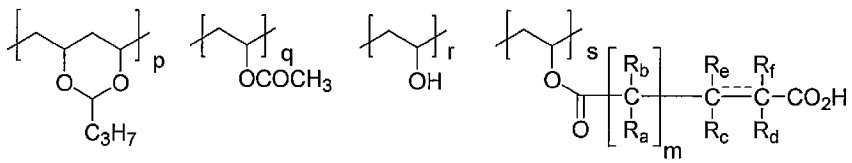
少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂（以下、バイ

ンダーポリマーともいう）は、バインダーとしての機能を有し、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その際に少なくとも１つの水酸基が残存している。さらに、残存した水酸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。

[0059] 本発明におけるポリビニルアセタール樹脂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く、（メタ）アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式（Ｉ）で表される少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルブチラール樹脂が好ましく用いられる。

[0060] 例えば、下記（ＩＩ）のような酸基を導入したポリビニルブチラール樹脂も好ましく用いられる。

[0061] [化3]



（Ⅱ）

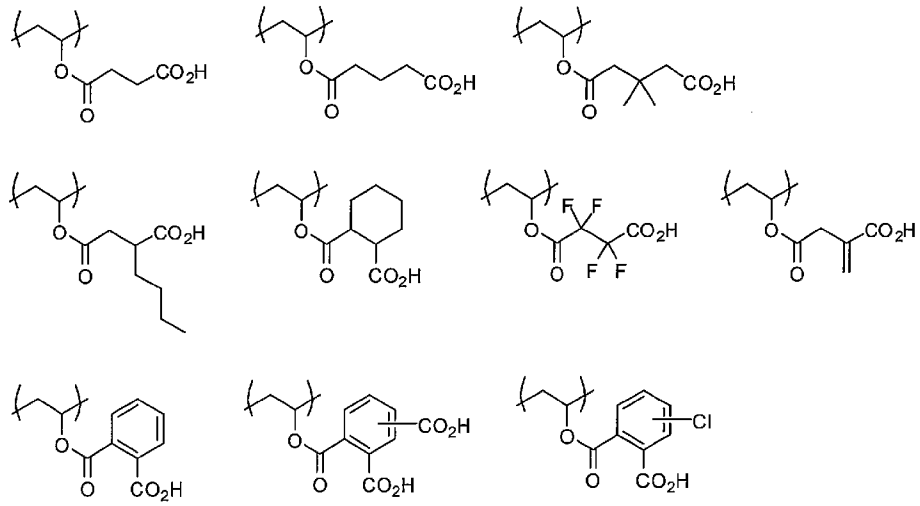
一般式（ＩＩ）において、各繰り返し単位の好ましい比率は、ｐ／ｑ／ｒ／ｓ＝５０－７８ｍｏｌ％／１－５ｍｏｌ％／５－２８ｍｏｌ％／５－２０ｍｏｌ％の範囲である。R^a，R^b，R^c，R^d，R^e，R^fはそれぞれ独立に置換基を有してもよい一価の置換基あるいは単結合であり、ｍは０～１の整数である。

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。さらに好ましくは、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およ

びR^{d}、R^{e}および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およびR^{d}とR^{f}の結合する炭素原子間の結合は、単結合または二重結合または芳香族性二重結合であり、二重結合または芳香族性二重結合の場合、R^{c}－R^{d}またはR^{e}－R^{f}またはR^{c}－R^{f}またはR^{e}－R^{d}はそれぞれ結合して単結合を形成する。

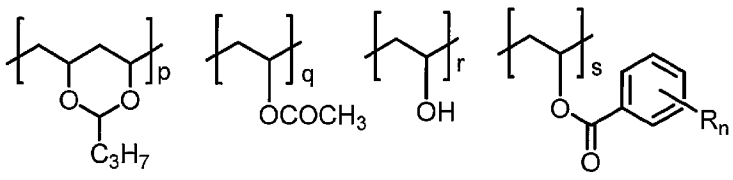
[0062] 上記カルボン酸基含有単位の好ましい具体例としては、下記の例が挙げられる。

[0063] [化4]



[0064] また、バインダーポリマーとしては、変性されたポリビニルブチラール、又はトリメリット酸で変性されたポリビニルブチラールであることが好ましい。また、バインダーポリマーとしては、以下のポリビニルブチラール樹脂であることがより好ましい。

[0065] [化5]



（式中、ｐは、１０～９０ｍｏｌ％を表し、ｑは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｒは、１～４０ｍｏｌ％を表し、ｓは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｎは、０～５の整数を表す。Ｒは、水素原子、－ＣＯＯＨ、または－ＣＯＯＲ^{1}（Ｒ^{1}

は、Ｎａ、Ｋ、炭素数１～８のアルキル基を表す。）を表す。）

[0066] ｐは、１０～９０ｍｏｌ％を表し、３０～９０ｍｏｌ％が好ましく、５０～９０ｍｏｌ％がより好ましく、５５～８５ｍｏｌ％が特に好ましい。

ｑは、０～２５ｍｏｌ％を表し、０～２０ｍｏｌ％が好ましく、０～１５ｍｏｌ％がより好ましく、０～１０ｍｏｌ％が特に好ましい。

ｒは、１～４０ｍｏｌ％を表し、１～３５ｍｏｌ％が好ましく、５～３５ｍｏｌ％がより好ましく、１０～３５ｍｏｌ％が特に好ましい。

ｓは、０～２５ｍｏｌ％を表し、０～２０ｍｏｌ％が好ましく、０～１５ｍｏｌ％が特に好ましい。

各繰り返し単位の好ましい比率は、ｐ／ｑ／ｒ／ｓ＝５０－７８ｍｏｌ％／１－５ｍｏｌ％／５－２８ｍｏｌ％／５－２０ｍｏｌ％の範囲である。

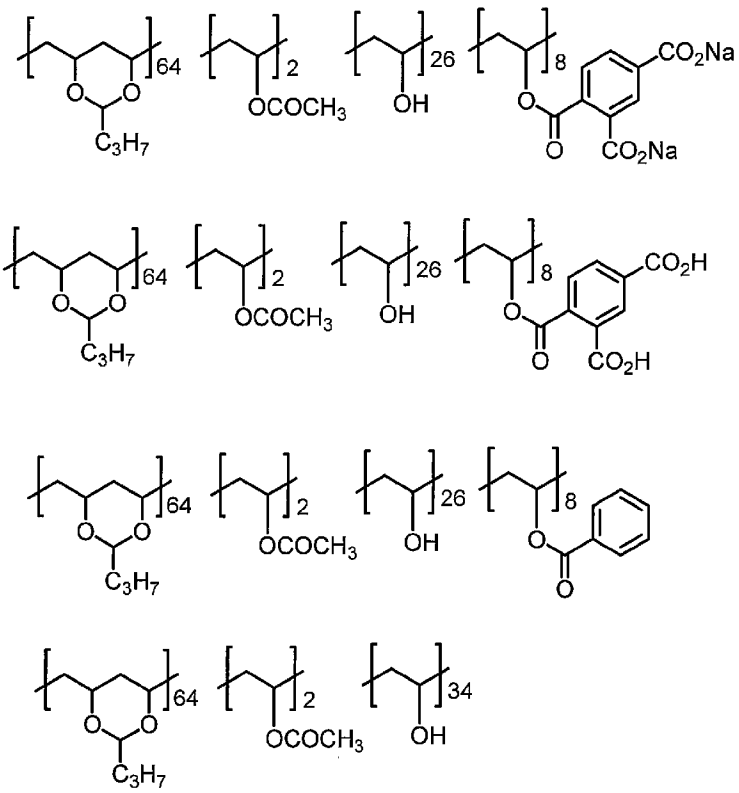
[0067] Ｒは、水素原子、－ＣＯＯＨ、または－ＣＯＯＲ[1]（Ｒ[1]は、Ｎａ、Ｋ、炭素数１～８のアルキル基を表す。）を表し、水素原子、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＮａが好ましい。

ｎは、０～５の整数を表し、０～２が好ましい。

[0068] バインダーポリマーの好ましい具体例としては、下記の例が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0069]

[化6]



[0070] バインダーポリマーは、重量平均分子量が５０００以上であるのが好ましく、１万～３０万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が１０００以上であるのが好ましく、２０００～２５万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、１．１～１０であるのが好ましい。

[0071] さらに、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。さらに、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、ＷＯ２００７／０５７４４２公報記載の化合物が挙げられる。

[0072] 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、５～８０重量％が好ましく、１０～６０重

量％がより好ましく、１０～４０重量％であるのが更に好ましい。また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、感光層の全固形分に対して、９０重量％以下であることが好ましい。９０重量％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６０～９０重量％である。

[0073] 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、感光層中の重合性化合物／バインダーポリマーの重量比は、１．２以上が好ましく、より好ましくは１．２５～４．５、特に好ましくは、２～４である。

[0074] 本発明では、バインダーポリマーを構成する構成単位のうち、エチレン性不飽和結合を有する構成単位の割合が、１ｍｏｌ％以下であることが好ましく、実質的に含まないことがより好ましい。実質的に含まないとは、例えば、本発明の効果に影響を与えないことをいう。

[0075] （Ｄ）架橋剤

（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤は、一般的にポリビニルブチラールの水酸基および／または酸基を反応点とし、他のポリビニルブチラール樹脂、または第二のバインダーポリマー、または（Ａ）重合性化合物を化学的に結合し、架橋する機能を有する。

[0076] 架橋剤はポリビニルブチラール中の水酸基および／または酸基と反応する性質を持っていれば特に限定されず、低分子化合物でも、オリゴマーでも、ポリマーでも良い。具体的な反応としては、脱水縮合／エステル化／トランスエステル化／キレート化などによる結合が挙げられる。具体的には、「ポバール、改訂新版、長野浩二ら、高分子刊行会、1970」、「架橋剤ハンドブック、山下晋三ら編、大成社、1981」などに記載の化合物を使用することができる。

[0077] さらに具体的には、

（１）アルデヒド類：アルデヒド基を有する化合物、両末端アルデヒド化ＰＶＡ、ジアルデヒドでんぷん、

（２）メチロール類：メチロール基を有する化合物（Ｎ、Ｎ’－ジメチロール尿素、Ｎ、Ｎ’、Ｎ’’－メチロールメラミン）、メラミン樹脂、

（３）活性化ビニル化合物：ビニルスルホン酸基を有する化合物、

（４）エポキシ類：エポキシ基を有する化合物、エポキシ樹脂、

（５）カルボン酸類：カルボン酸基を有する化合物、無水カルボン酸を有する化合物（無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸）、

（６）イソシアネート類：イソシアネート基を有する化合物、

（７）無機類：ボラン、ホウ酸、リン酸化合物、金属アルコキシド、特にチタン・ジルコニウム・アルミニウムのアルコキシド、アルコキシシラン、シランカップリング剤、

（８）フェノール樹脂（ノボラック型、レゾール型）、

（９）複数種の官能基を併せ持つ化合物、

またはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0078] 前記（２）メチロール類としては、メラミン樹脂が好ましい。メラミン樹脂は、特に限定されないが、例えばメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミン－フェノール共縮合樹脂、メチロール化メラミン－ユリア共縮合樹脂、メチロール化メラミン－エポキシ共縮合樹脂等の、トリアジン類とホルムアルデヒド類等を共縮合して得られる合成樹脂を用いることができる。

[0079] メラミン樹脂の市販品としては、例えば、三和ケミカル製のニカラックＭＸ－２７０、ＭＸ－２８０、ＭＸ－２９０、ＭＷ－３０ＨＭ、ＭＷ－３９０、ＭＷ－１００ＬＭ、ＭＸ－７５０ＬＭ、ＭＳ－１１、ＭＸ－４５、ＭＸ－４１０、ＢＬ－６０、ＢＸ－４０００、三井化学製のユーバン２０ＳＢ、２０ＳＥ６０、２１Ｒ、２２Ｒ、１２２、１２５、１２８、２２０、２２５、２２８、２８－６０、２０２０、１３２、６０Ｒ、６２、６２Ｅ、３６０、１６５、１６６－６０、１６９、２０６１、ブチル化尿素メラミン樹脂としてユーバン１３２、iso-ブチル化メラミン樹脂としてユーバン６０Ｒ、６２

、６２Ｅ、３６０、１６５、１６６－６０、１６９、２０６１、その他変性メラミン樹脂としてユーバン８０Ｓが挙げられる。

[0080] 前記（４）エポキシ類としては、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂は、特に限定されるものではなく平均して一分子内に２個以上のエポキシ基を有するものであれば良い。代表的なエポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＳ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＡＤ、テトラメチルビスフェノールＳ、テトラブロモビスフェノールＡ等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン等のその他の２価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４－（１－（４－（１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールＡノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールＡノボラック等をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、ｐ－オキシ安息香酸、β－オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、４，４－ジアミノジフェニルメタンやｍ－アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’、４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキサイド等が挙げられ、これら１種または２種以上の混合したものでも良い。

[0081] 前記（７）無機類としては、金属アルコキシド、シランカップリング剤、ホウ素、リン酸化合物が好ましい。金属アルコキシドとしては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラーｎーブチルチタネート、テトラキス（２ーエチルヘキソキシ）チタネート、テトラステアロイルチタネート、テトラオクチレングリコールチタン、ジヒドロキシービス（ラクテート）チタン、チタンラクテートアンモニウム塩、ジプロポキシービス（アセチルアセトナト）チタン、ジタンオクチレングリコレート、チタニウムエチルアセトアセテート、ジプロポキシチタンービス（ラクテート）、チタントリエタノールアミナート、ブチルチタネートダイマー、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、アルミニウムトリイソプロピレート、アニミニウムーｓｅｃーブチレート、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムオキシドイソプロピレート、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、三塩化ジルコニウム、ジルコニウムーｎーテトラプロピレート、ジルコニウムーｎーテトラブチレートなどが挙げられる。

[0082] シランカップリング剤、ホウ素、リン酸化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、βー（３，４ーエポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ボラン、トリエチルアミンークロルボラン、トリエチレンジアミンービスクロルボラン、ほう酸、リン酸、亜リン酸エチル、ピロりん酸、ビスフェノールＡ変性ポリりん酸、亜リン酸トリフェニルなどが挙げられる。

[0083] 前記（８）フェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール等のフェノール類、または糖蜜、リグニン、キシレン、ナフタレン、石油系芳香族炭化水素による変性フェノール類とホルマリン、パラホルムアルデヒド類とを適宜のモル比に配合し、触媒下で反応させたノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とを組み合わせたもの等が挙げられ、これらは単独もしくは２種以

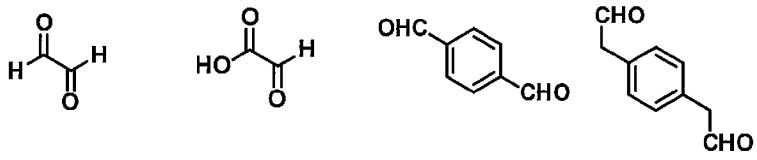
上混合して使用することができる。

[0084] これら架橋剤の中で、より好ましくはアルデヒド基を有する化合物、ヒドロキシ基またはメチロール基を有する化合物、フェノール樹脂（ノボラック型／レゾール型）、メラミン樹脂、２つ以上のエポキシ基を有する化合物、エポキシ樹脂、２つ以上のカルボン酸を有する化合物、無水カルボン酸を有する化合物、リン酸、リン酸エステル化合物、金属アルコキシドであり、特に好ましくは、２つ以上のエポキシ基を有する化合物、Ｎ、Ｎ‘ージメチロール尿素、Ｎ、Ｎ’、Ｎ‘’ーメチロールメラミン、フェノール樹脂（ノボラック型／レゾール型）、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、無水カルボン酸を有する化合物、最も好ましくは、フェノール樹脂（ノボラック型）、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、無水カルボン酸を有する化合物である。

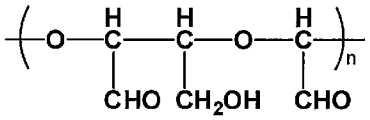
[0085] 以下に架橋剤の具体例を示すが、架橋剤はこの具体例に限定されるものではない。

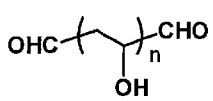
[0086] [化7]

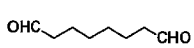
アルデヒド類



D-101 D-102 D-103 D-104







D-105 n=20
D-106 n=50
D-107 n=100

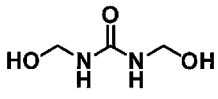
D-108 n=50
D-109 n=150
D-110 n=300

D-111

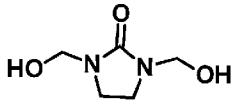
[0087]

[化8]

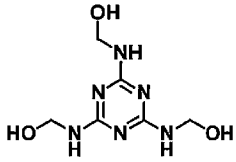
メチロール類



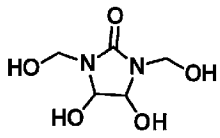
D-201



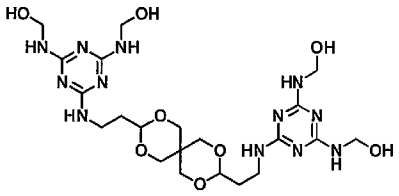
D-202



D-203



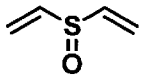
D-204



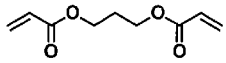
D-205

[0088] [化9]

活性化ビニル化合物



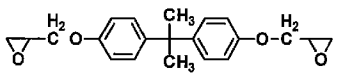
D-301



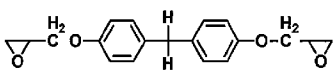
D-302

[0089] [化10]

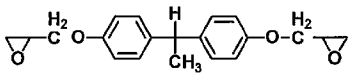
エポキシ化合物



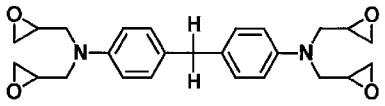
D-401



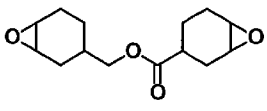
D-402



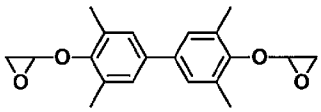
D-403



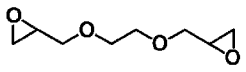
D-404



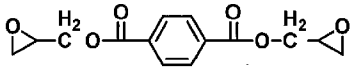
D-405



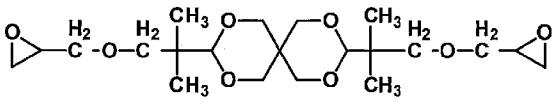
D-406



D-407



D-408

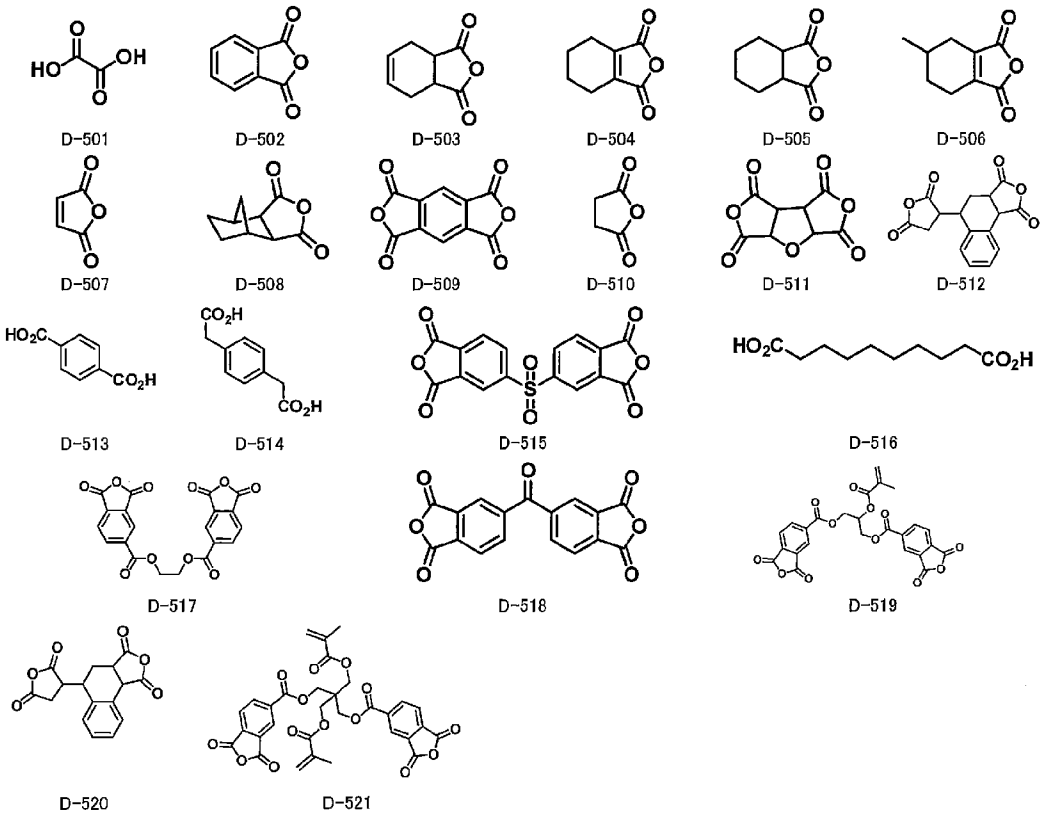


D-409

[0090]

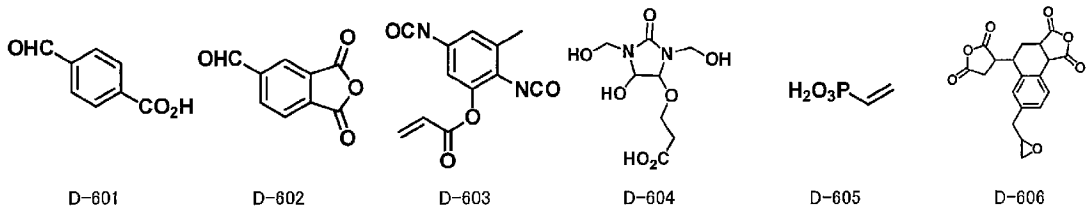
[化11]

カルボン酸類



[0091] [化12]

複数種の官能基を併せ持つ化合物



[0092] このため、本発明では、前記架橋剤のうち、エチレン性不飽和結合を有する重合性基を有する化合物が、１ｍｏｌ％以下であることが好ましく、実質的に含まないことがより好ましい。いかなる理由に拘泥するものでもないが、推測するに重合性基を有することでモノマーとの架橋が起きる。モノマーとの架橋により膜強度が高まり耐刷性能は向上するが、ポリマーブレンド構造変化が鈍化するため、現像性・耐薬品性・耐傷性が向上しないためである。なお、実質的に含まないとは、例えば、本発明の効果に影響を与えないこ

とをいう。

[0093] 架橋剤の分子量は、未露光（非硬化）部の現像性とのバランスから、また架橋剤は、架橋後のポリマーブレンド構造をより効果的に変化させることから、分子量が５０００以上であるのが好ましく、１万～３０万であるのがより好ましい。分子量は、ポリマーの場合は、重量平均分子量とする。架橋剤は２つ以上を併用しても良い。

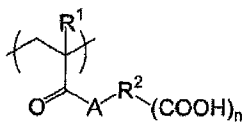
[0094] 架橋剤の添加量は、アセタール樹脂の添加量に対して７０重量％以下であることが好ましく、５０重量％以下であることがより好ましく、２５重量％以下であることが最も好ましい。架橋剤を添加しすぎると、ポリビニルブチラールとアクリル樹脂が本来持ちうるポリマー特性を失うことから好ましくない。

[0095] （Ｅ）（メタ）アクリル樹脂

本発明の感光層には、（Ｃ）ポリビニルアセタール樹脂以外にも、バインダーとして機能する（メタ）アクリル樹脂（第二のバインダーポリマー）を有する。第二の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。また第二のバインダーポリマーが前記（Ｄ）架橋剤の機能を果たしても良い。

[0096] 本発明における第二のバインダーポリマー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く、（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。

[0097] [化13]



（Ｉ）

[0098] （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。）

[0099] 一般式（Ｉ）におけるR^2で表される連結基は、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、そ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、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの２価の基がアミド結合やエステル結合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、置換アルキレンであることが好ましく、単結合、炭素数１～５のアルキレン、炭素数１～５の置換アルキレン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の置換アルキレンであることが最も好ましい。

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）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基、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。

[0100] R^3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。

[0101] 第二のバインダーポリマーの全共重合成分に占めるカルボン酸基を有する共重合成分の割合（ｍｏｌ％）は、現像性の観点から、１～７０ｍｏｌ％が好ましく、１～６０ｍｏｌ％がより好ましく、１～５０ｍｏｌ％がさらに好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、５～３０ｍｏｌ％がより好ましく、５～２５ｍｏｌ％が特に好ましい。

[0102] 本発明に用いられる第二のバインダーポリマーはさらに架橋性基を有していても良い。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。

[0103] 第二の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（重合開始ラジカルまた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また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。または、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。

[0104] 第二のバインダーポリマー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１ｇ当たり、好ましくは０．０１～１０．０ｍｍｏｌ、より好ましくは０．０５～５．０ｍｍｏｌ、最も好ましくは０．１～２．０ｍｍｏｌである。

[0105] 本発明に用いられる第二のバインダーポリマーは、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またはアラルキルエステル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。

[0106] 第二のバインダーポリマーは、重量平均分子量が５０００以上であるのが好ましく、１万～３０万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が１０００以上であるのが好ましく、２０００～２５万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、１．１～１０であるのが好ましい。

第二の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。第二の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、１～３０重量％が好ましく、１～２０重量％がより好ましく、１～１５重量％であるのが更に好ましく、１～１２重量％がよりさらに好ましく、１～１０重量％が特に好ましい。

[0107] 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第二の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、感光層中のラジカル重合性化合物／第二のバインダーポリマーの重量比は、１．２以上が好ましく、より好ましくは１．２５～４．５、特に好ましくは、２～４である。

[0108] 本発明においては、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂は、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂と第二のバインダーポリマーの合計量に対して、５０～９５重量％が好ましく、６０～９５重量％がより好ましく、６５～９５重量％が特に好ましい。

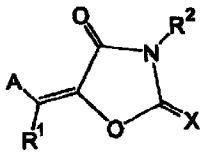
[0109] ＜増感色素＞

本発明における感光層は、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。

[0110] ３５０～４５０ｎｍ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、アントラセン類等を挙げることができる。

[0111] ３６０ｎｍ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。

[0112] [化14]



(IX)

[0113] （一般式（ＩＸ）中、Ａは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、Ｘは酸素原子、硫黄原子またはＮ－（R^3）をあらわす。R^1、R^2およびR^3は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、ＡとR^1およびR^2とR^3はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。）

[0114] 一般式（ＩＸ）について更に詳しく説明する。R^1、R^2およびR^3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、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換も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。

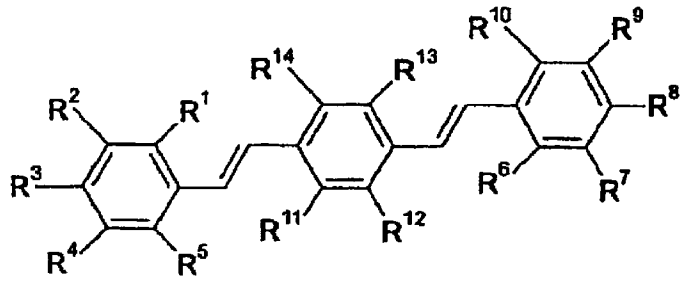
[0115] 次に、一般式（ＩＸ）におけるＡについて説明する。Ａは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式（ＩＸ）中のR^1、R^2およびR^3で記載したものと同様のものが挙げられる。

[0116] このような増感色素の具体例としては特開２００７－５８１７０号公報〔００４７〕～〔００５３〕に記載の化合物が好ましく用いられる。

[0117] さらに、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。

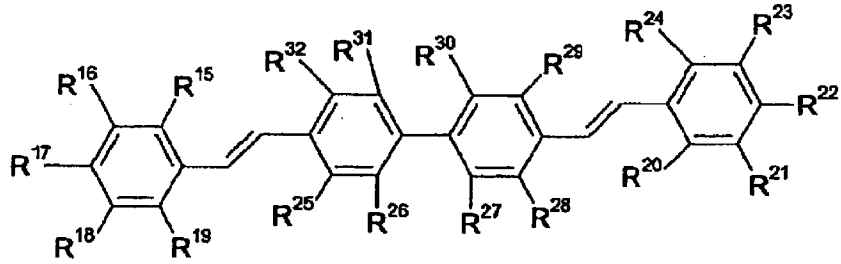
[0118]

[化15]



(V)

[0119] [化16]



(VI)

[0120] 式（Ｖ）中、R^1～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～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}～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}～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。

[0121] 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。

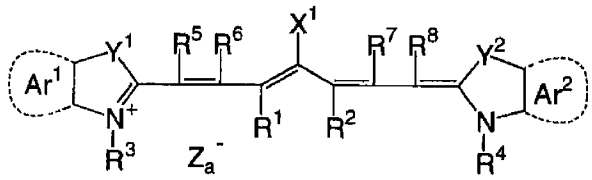
[0122] また、特開２００７－１７１４０６号公報、特開２００７－２０６２１６号公報、特開２００７－２０６２１７号公報、特開２００７－２２５７０１号公報、特開２００７－２２５７０２号公報、特開２００７－３１６５８２号公報、特開２００７－３２８２４３号公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

[0123] 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。

[0124] 染料としては、例えば、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、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。染料の具体例としては、特表２００９－５１６６０２号公報、英国特許第２１９２７９号公報に記載のものが挙げられる。

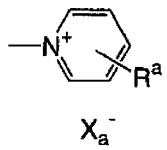
[0125] [化17]

一般式（ａ）



[0126] 一般式（ａ）中、X^1は、水素原子、ハロゲン原子、－ＮＰｈ$_2$、X^2－L^1または以下に示す基を表す。ここで、X^2は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、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）を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。Ｘａ－は後述するＺａ－と同様に定義され、Ｒａは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換また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。

[0127] [化18]



[0128] R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R^1およびR^2は、炭素原子数２個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、R^1とR^2とは互いに結合し、５員環または６員環を形成していることが特に好ましい。

[0129] Ar^1、Ar^2は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベ

ンゼン環およ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。Y^1、Y^2は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子または炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す。R^3、R^4は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、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。R^5、R^6、R^7およびR^8は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数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、Ｚａ－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Ｚａ－は必要ない。好ましいＺａ－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、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およ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、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。尚、対イオンとして、ハロゲンイオンを含有してないものが特に好ましい。

[0130] 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］に記載されたものを挙げることができる。

[0131] また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開２００２－２７８０５７号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

[0132] 顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、１９７７年刊）、「最新顔料応用技術」（ＣＭＣ出版、１９８６年刊）、「印刷インキ技術」ＣＭＣ出版、１９８４年刊）に記載されている顔料が利用できる。

[0133] これら増感色素の好ましい添加量は、感光層の全固形分１００重量部に対し、好ましくは０．０５～３０重量部、更に好ましくは０．１～２０重量部

、最も好ましくは０．２～１０重量部の範囲である。

[0134] ＜着色剤＞

本発明における感光層は、着色剤も含有していてもよい。着色剤は、染料または顔料であってもよい。着色剤については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の着色剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0135] 着色剤として使用する顔料としては、例えば有機顔料、無機顔料、カーボングラック、金属粉末顔料、蛍光顔料などが挙げられ、有機顔料が好ましい。

[0136] 有機顔料の具体例は、キナクリドン顔料、キナクリドンキノン顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンタンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリーレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチン顔料、およびアゾ顔料などが挙げられる。

[0137] 着色剤として使用可能な顔料の具体例は、特表２００９－５１６２２２号公報に記載のものが挙げられる。

[0138] 本発明においては、シアン顔料を包含する青色着色された顔料を使用することが好ましい。

[0139] 顔料は、顔料粒子の表面処理を行ってもよい。表面処理方法は、顔料の表面に樹脂をコーティングする方法、界面活性剤を塗布する方法、および反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネートなど）を結合させる方法などが挙げられる。表面処理をした顔料の具体例としては、国際公開第０２／０４２１０号パンフレットに記載された改質顔料であり、具体的には国際公開第０２／０４２１０号パンフレットに記載された青色着色された改質顔料を使用することが好ましい。

[0140] 顔料の粒径は、好ましくは１０μｍより小さく、より好ましくは５μｍより小さく、特に好ましくは３μｍより小さい。顔料の分散方法はインキまた

はトナーなどの製造に用いられる公知の分散方法を用いることができる。分散方法に使用する分散機械は、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、羽根車、分散器、ＫＤミル、コロイドミル、ダイナトロン、スリーーロールミルおよび加圧混練器などが挙げられる。詳細は“Ｌａｔｅｓｔ　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ”（ＣＭＣ　Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎｓ，ｐｕｂｌｉｓｈｅｄ　ｉｎ　１９８６）に記載されている。

[0141] 顔料としては、いわゆる自己分散性顔料を使用してもよい。自己分散性顔料の具体例は、国際公開第０２／０４２１０号パンフレットに記載のものが挙げられる。

[0142] 顔料の使用量は、０．００５ｇ／m^2～２ｇ／m^2であることが好ましく、０．００７ｇ／m^2～０．５ｇ／m^2であることがより好ましく、０．０１ｇ／m^2～０．２ｇ／m^2であることがさらに好ましく、０．０１ｇ／m^2～０．１ｇ／m^2であることが特に好ましい。

[0143] 着色剤は染料であってもよい。染料としては、既知の染料、例えば市販の染料または“Ｄｙｅ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ”（ｅｄｉｔｅｄ　ｂｙ　ｔｈｅ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ，ｐｕｂｌｉｓｈｅｄ　ｉｎ　１９７０）に記載された染料が挙げられる。染料の具体例は、例えば、アゾ染料、金属錯体塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルビオニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料などを包含する。フタロシアニン染料が挙げられる。これら染料は、有機染料を形成する塩であり、油溶性染料および塩基性染料であってもよい。

[0144] 染料の具体例としては、英国特許第２１９２７２９号明細書に記載のものが挙げられる。

[0145] 染料の使用量は、０．００５ｇ／m^2～２ｇ／m^2が好ましく、０．００７ｇ／m^2～０．５ｇ／m^2がより好ましく、０．０１ｇ／m^2～０．２ｇ／m^2がさらに好ましく、０．０１ｇ／m^2～０．１ｇ／m^2が特に好ましい。

[0146] ＜低分子親水性化合物＞

前記感光層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。

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

[0147] 本発明においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、ベタイン類から選ばれる少なくとも一つを含有させることが好ましい。

[0148] 前記有機スルホン酸塩の具体例としては、特開２００７－２７６４５４号公報の段落番号〔００２６〕～〔００３１〕、特開２００９－１５４５２５号公報の段落番号〔００２０〕～〔００４７〕に記載のものなどが挙げられる。

[0149] 前記有機硫酸塩の具体例としては、特開２００７－２７６４５４号公報の段落番号〔００３４〕～〔００３８〕に記載のものが挙げられる。

[0150] 前記ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が１～５である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、３－ヒドロキシ－４

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

[0151] 前記低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が感光層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、感光層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

[0152] 前記低分子親水性化合物の、前記感光層中の含有量は、前記感光層全固形分に対して０．５～２０重量％が好ましく、１～１５重量％がより好ましく、２～１０重量％がさらに好ましい。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。低分子親水性化合物は単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0153] （Ｈ）感脂化剤

前記感光層には、着肉性を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を含有させることができる。特に、保護層が無機質の層状化合物を含有する場合、感脂化剤は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

[0154] 好適なホスホニウム化合物としては、特開２００６－２９７９０７号公報及び特開２００７－５０６６０号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、１，４－ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン＝ジ（ヘキサフルオロホスファート）、１，７－ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン＝スルファート、１，９－ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン＝ナフタレン－２，７－ジスルホナートなどが挙げられる。

[0155] 前記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第４級アンモニウム塩類が挙げられる。またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。なかでも、第４級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム＝ｐ－トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、特開２００８－２８４８５８号公報の段落番号〔００２１〕～〔００３７〕、特開２００９－９０６４５号公報の段落番号〔００３０〕～〔００５７〕に記載の化合物などが挙げられる。

[0156] 前記アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートを共重合成分として５～８０ｍｏｌ％含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開２００９－２０８４５８号公報の段落番号〔００８９〕～〔０１０５〕に記載のポリマーが挙げられる。

[0157] 前記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度（単位：ｍｌ／ｇ）の値が、５～１２０の範囲のものが好ましく、１０～１１０の範囲のものがより好ましく、１５～１００の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量に換算すると、１００００～１５００００が好ましく、１７０００～１４００００がより好ましく、２００００～１３００００が特に好ましい。

[0158] ＜＜還元比粘度の測定方法＞＞

３０％ポリマー溶液３．３３ｇ（固形分として１ｇ）を、２０ｍｌのメスフラスコに秤量し、Ｎ－メチルピロリドンでメスアップする。この溶液を３０℃の恒温槽で３０分間静置し、ウベローデ還元粘度管（粘度計定数＝０．０１０ｃSt/s）に入れて３０℃にて流れ落ちる時間を測定する。なお測定は

同一サンプルで２回測定し、その平均値を算出する。同様にブランク（Ｎ－メチルピロリドンのみ）の場合も測定し、下記式から還元比粘度（ｍｌ／ｇ）を算出する。

[0159] [数1]

$$\text{還元比粘度（ml/g）} = \frac{\dfrac{\text{サンプル溶液の流出時間（秒）} - \text{ブランクの流出時間（秒）}}{\text{ブランクの流出時間（秒）}}}{\dfrac{3.33\,(\text{g}) \times \dfrac{30}{100}}{20\,(\text{ml})}}$$

[0160] アンモニウム基含有ポリマーの具体例としては、特開２０１１－２５１４３１号公報の段落番号０１７７に記載のものを採用できる。

[0161] 前記感脂化剤の含有量は、感光層の全固形分に対して０．０１～３０．０重量％が好ましく、０．１～１５．０重量％がより好ましく、１～５重量％がさらに好ましい。

[0162] （Ｉ）疎水化前駆体

前記感光層には、機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を含有させることができる。疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに前記感光層を疎水性に変換できる微粒子を意味する。微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、重合性基を有するポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル及びミクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくとも１つであることが好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びミクロゲルが好ましい。

[0163] 前記疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、１９９２年１月のＲｅｓｅａｒｃｈ Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ、Ｎｏ．３３３００３、特開平９－１２３３８７号公報、特開平９－１３１８５０号公報、特開平９－１７１２４９号公報、特開平９－１７１２５０号公報及び欧州特許第９３１６４７号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げることができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレートまたはメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマーまたはそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレンおよびアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

[0164] 本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は０．０１～２．０μｍが好ましい。

[0165] 本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0166] 本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、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、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル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）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基またはそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれら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、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基またはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基またはヒドロキシ基などを好適なものとして挙げることができる。

[0167] 本発明に用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開２００１－２７７７４０号公報、特開２００１－２７７７４２号公報に記載のごとく、感光層の構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、感光層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させること

もできる。さらに、マイクロカプセルを含有する感光層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0168] 本発明に用いられるミクロゲルは、その中または表面の少なくとも一方に、感光層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

[0169] 前記感光層の構成成分をマイクロカプセル化もしくはミクロゲル化するには、公知の方法が適用できる。

[0170] マイクロカプセルあるいはミクロゲルの平均粒径は、０．０１～３．０μｍが好ましく、０．０５～２．０μｍがさらに好ましく、０．１０～１．０μｍが特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0171] 前記疎水化前駆体の含有量は、前記感光層全固形分の５～９０重量％が好ましい。

[0172] ＜その他の感光層成分＞

感光層は、さらに連鎖移動剤を含有することが好ましい。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、もしくは、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。

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）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。

本発明の感光層には、さらに、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、例えば、特開２００７－２０６２１７号公報〔０１６１〕～〔０２１５〕に記載の化合物などを使用することができる。

以下、本発明に使用することができる焼出し剤および界面活性剤について

説明する。

[0173] ＜焼出し剤＞

本発明では、感光層に焼出し剤を含有させてもよい。焼出し剤は欧州特許出願公開第１４９１３５６号明細書１９および２０頁［０１１６］～［０１１９］、米国特許第２００５／８９７１号明細書１７頁［０１６８］～［０１７２］、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載されているような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましい焼出し剤としては、２００５年７月１日に出願された公開されていないＰＣＴ出願であるＰＣＴ／欧州特許第２００５／０５３１４１号明細書９頁１行～２０頁２７行に記載されている化合物である。２００５年６月２１日に出願された公開されていない欧州特許第０５１０５４４０．１号明細書５頁３２行～３２頁９行に記載されているようなＩＲ－染料がより好ましい。

[0174] ＜界面活性剤＞

本発明では、現像性の促進および塗布面状を向上させるため、界面活性剤を含有させてもよい。前記界面活性剤としては、重合体状および小分子状の両方の界面活性剤を使用でき、非イオン系界面活性剤が好ましい。非イオン系界面活性剤は、１つもしくはそれ以上のポリエーテル（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにエチレングリコールおよびプロピレングリコールの共重合体）セグメントを含有する重合体およびオリゴマー類；プロピレングリコールおよびエチレングリコールのブロック共重合体（プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのブロック共重合体とも称する）；エトキシル化されたまたはプロポキシル化されたアクリレートオリゴマー類；並びにポリエトキシル化されたアルキルフェノール類およびポリエトキシル化された脂肪アルコール類などが挙げられる。

また、界面活性剤については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の界面活性剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

非イオン系界面活性剤の前記感光層中の含有量は、好ましくは０．１～３０重量％であり、より好ましくは０．５～２０％であり、さらに好ましくは１～１５％である。

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。

[0175] ＜コントラスト＞

画像のコントラストは、露光部と非露光部との間の光学濃度の差によって定義され、コントラストはより高い方が好ましい。

[0176] コントラストは、露光部の光学濃度の増加、および／または非露光部の光学濃度の減少によって増加する。露光部の光学濃度は、露光部で残存する着色剤の減衰係数の量、および焼出し剤によって形成された色の強度により増加する。非露光部では、着色剤の量は可能な限り少ないことが好ましく、焼出し剤の量も可能な限り少ないことが好ましい。光学濃度は、何種類かのフィルター（例えば、シアン、マゼンタ、イエロー）を有する光学濃度計により反射率で測定できる。露光部および非露光部における光学濃度における差は、好ましくは少なくとも０．３、より好ましくは少なくとも０．４、最も好ましくは少なくとも０．５である。コントラスト値に関する具体的な上限はないが、一般的に、コントラストは３．０未満であり、２．０未満である。良好なコントラストを得るためには、着色剤の色の選択が重要であり、好ましい色はシアンまたは青色である。

コントラストについての詳細は、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載されており、参照することができる。

[0177] ＜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また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－ブチル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、単独また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重量％である。

[0178] 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／m^2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、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

[0179] ＜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）が設けられることが好ましい。保護層に使用できる材料としては例えば、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もっとも良好な結果を与える。

[0180] 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、およ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７１～１００ｍｏｌ％加水分解され、重合繰り返し単位が３００から２４００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ＰＶＡ－１０５、ＰＶＡ－１１０、ＰＶＡ－１１７、ＰＶＡ－１１７Ｈ、ＰＶＡ－１２０、ＰＶＡ－１２４、ＰＶＡ－１２４Ｈ、ＰＶＰＶＡ－ＣＳ、ＰＶＡ－ＣＳＴ、ＰＶＡ－ＨＣ、ＰＶＡ－２０３、ＰＶＡ－２０４、ＰＶＡ－２０５、ＰＶＡ－２１０、ＰＶＡ－２１７、ＰＶＡ－２２０、ＰＶＡ－２２４、ＰＶＡ－２１７ＥＥ、ＰＶＡ－２１７Ｅ、ＰＶＡ－２２０Ｅ、ＰＶＡ－２２４Ｅ、ＰＶＡ－４０５、ＰＶＡ－４２０、ＰＶＡ－６１３、Ｌ－

８等が挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が２０～９５重量%、より好ましくは、３０～９０重量%である。

[0181] 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。ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまた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３．５～８０重量%、好ましくは１０～６０重量%、さらに好ましくは１５～３０重量%である。

[0182] 保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数重量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数重量%添加することができる。

[0183] さらに、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、特開２００６－１０６７００号公報〔００１８〕～〔００２４〕に記載の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。

[0184] 保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、０．０５～１０ｇ／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、０．１～０．５ｇ／m^2の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、０．５～５ｇ／m^2の範囲であることがさらに好ましい。

[0185] 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。この様な加熱により、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。さらに、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、全面後加熱も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。

[0186] 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３００ｎｍから４５０ｎｍ又は７５０ｎｍから１４００ｎｍの波長が好ましく用いられる。３００ｎｍから４５０ｎｍ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、７５０ｎｍから１４００ｎｍ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。３００ｎｍから４５０ｎｍの光源としては、半導体レーザーが好適である。７５０ｎｍから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。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。

[0187] ［平版印刷版の製造方法］

本発明の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製造することができる。

本発明の平版印刷版の製造方法は、本発明の平版印刷版原版を、画像様に露光する露光工程と；露光した前記平版印刷版原版を、ｐＨが２～１４の現像液で現像する現像工程を含み；前記現像工程において、前記現像液の存在下、前記感光層の非露光部と前記保護層とを同時に除去する工程を含むことを特徴とする。

本発明の平版印刷版の製造方法は、前記感光層の前記支持体とは反対側の表面上に、保護層を形成する工程を含み；前記現像工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む（但し、水洗工程を含まない）、ことが好ましい

本発明の平版印刷版の製造方法の第二の態様は、本発明の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版の製造方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本発明の平版印刷版の製造方法によれば、本発明の平版印刷版原版は前記現像工程において水洗工程を含む場合も平板印刷版を製造することができる。

[0188] ＜露光工程＞

[0189] 本発明の平版印刷版の製造方法は、本発明の平版印刷版原版を、画像様に露光する露光工程を含む。本発明の平版印刷版原版は、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３００～４５０ｎｍ又は７５０～１４００ｎｍが好ましく用いられる。３００～４５０ｎｍの光源の場合は、この波長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好ましく用いられ、７５０～１４００ｎｍの光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を感光層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられる。３００～４５０ｎｍの光源としては、半導体レーザーが好適である。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／ｃｍ^{2}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。

[0190] ＜予備加熱＞

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。この様な加熱により、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。さらに、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、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。この予備加熱は１０分未満が好ましく、５分未満がより好ましく、１分未満がさらに好ましい。予備加熱は露光直後に、すなわち３０秒未満に行われることが特に好ましい。加熱を開始するまでの時間は特に制限されないが、露光後にできるだけ速やかに加熱するために、予備加熱装置に移して加熱を開始する。この加熱温度としては、８０℃～１５０℃が好ましく、５秒間～１分間にわたり行うことが好ましい。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。予備加熱装置には、加熱部品、例えばＩＲ－ランプ、ＵＶ－ランプ、加熱された空気、加熱された金属ロールなどを有する。予備加熱についての詳細は、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載されており、参照することができる。

[0191] ＜現像工程＞

現像処理は、（１）ｐＨが２～１４の現像液にて現像する方法（現像液処

理方式）、又は（２）印刷機上で、湿し水及び/又はインキを加えながら現像する方法（機上現像方式）で行うことができる。

[0192]（現像液処理方式）

現像液処理方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、ｐＨが２～１４の現像液により処理され、非露光部の感光層が除去されて平版印刷版が作製される。

高アルカリ性現像液（ｐＨ１２以上）を用いる現像処理においては、通常、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、乾燥工程で乾燥して平版印刷版が作製される。

本発明の第一の好ましい態様によれば、ｐＨが２～１４の現像液が使用される。この態様においては、現像液中に界面活性剤又は水溶性高分子化合物を含有させることが好ましく、これにより現像とガム液処理を同時に行うことが可能となる。よって後水洗工程は特に必要とせず、１液で現像－ガム液処理を行うことができる。

さらに、前水洗工程も特に必要とせず、保護層の除去も現像－ガム液処理と同時に行うことができる。本発明の平板印刷版の製造方法では、現像－ガム処理の後に、例えば、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去した後、乾燥を行うことが好ましい。

[0193] 本発明における平版印刷版原版の現像液処理は、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ことができる。

[0194] 前記現像液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部材を備えた自動現像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現像処理機が特に好ましい。また、自動現像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。さらに、自動現

像処理機は現像処理手段の前に、画像露光後の平版印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

[0195] 本発明の平版印刷版の作製方法に使用される自動現像処理機の１例について、図１を参照しながら簡単に説明する。

本発明の平版印刷版の作製方法に使用される自動現像処理機の１例をとしては、図１に記載のもが挙げられる。図１の自動現像処理機は、基本的に現像部６と乾燥部１０からなり、平版印刷版原版４は、現像槽２０で現像処理され、乾燥部１０で乾燥される。

図２に示す自動現像処理機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。

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] 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を通って現像部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。

[0199] 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。

[0200] 本発明において現像液処理に用いられる現像液は、ｐＨが２～１４の水溶液、または界面活性剤を含む。本発明において好ましく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重量％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、非イオン系等）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、さらに好ましくは６～１０．５、最も好ましくは６．５～１０．３である。

[0201] 現像液は、印刷版の平版像を酸化、指紋、脂肪、油分、塵などによる汚染から防止するため、および引っ掻きなどの損傷を防止するために用いてもよい。現像液の表面張力は好ましくは２０～５０ｍＮ／ｍであり、非イオン系（ノニオン）界面活性剤であることが好ましい。この場合、現像処理後に版上に残存する層は好ましくは０．００５～２０ｇ／m^2であり、より好ましくは０．０１０～１０ｇ／m^2であり、さらに好ましくは０．０２０～５ｇ／m^2の表面保護化合物を含んでなることが好ましい。現像液（ガム液）については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の現像液を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0202] 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、従来公知のものを用いることができる。例えば、アリフェート類（ａｌｉｐｈａｔｅｓ）、アビエテート類（ａｂｉｅｔａｔｅｓ）、ヒドロキシアルカンスルホネート類、アルカンスルホネート類、ジアルキルスルホスクシネート類、直鎖状アルキルベンゼンスルホネート類、分枝鎖状アルキルベンゼンスルホネート類、アルキルナフタレンスルホネート類、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ネート類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル類の塩類、Ｎ－メチル－Ｎ－オレイルアミノエタンスルホン酸ナトリウム、Ｎ－アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二

ナトリウム、石油スルホネート類、硫酸化されたひまし油、硫酸化された牛脂油、脂肪族アルキルエステル類の硫酸エステル類の塩類、アルキル硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類の硫酸エステル類、脂肪族モノグリセリド類の硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類の硫酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル類の硫酸エステル類の塩類、アルキル燐酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類の燐酸エステル類の塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類の燐酸エステル類の塩類、スチレン無水マレイン酸共重合体の部分的に鹸化された化合物、オレフィンー無水マレイン酸共重合体の部分的に鹸化された化合物、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合体などが挙げられる。これらのアニオン系界面活性剤の中で、ジアルキルスルホスクシネート類、アルキル硫酸エステル類の塩類およびアルキルナフタレンスルホネート類が特に好ましい。

[0203] アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えばドデシルフェノキシベンゼンジスルホン酸ナトリウム、アルキル化されたナフタレンスルホネートのナトリウム塩、メチレンージナフタレンージスルホン酸二ナトリウム、ドデシルーベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホン化されたアルキルージフェニルオキシド、ペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムまたはカリウムおよびジオクチルースルホ琥珀酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0204] 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、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。

[0205] 本発明の現像液に用いられる非イ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、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、アリール基がフェニル基、ナフチル基もしくは芳香族複素環式基でありうるポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレ

ンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック重合体、グリセリン脂肪族酸類の部分的エステル類、ソルビタン脂肪族酸の部分的エステル類、ペンタエリトリトール脂肪族酸の部分的エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪族エステル類、スクロース脂肪族酸類の部分的エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族酸の部分的エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪族酸類の部分的エステル類、ポリエチレングリコール脂肪族エステル類、ポリーグリセリン脂肪族酸類の部分的エステル類、ポリオキシエチレン化されたひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪族酸類の部分的エステル類、脂肪族ジエタノールアミド類、Ｎ，Ｎ－ビス－２－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、トリエタノールアミン脂肪族エステル類、トリアルキルアミンオキシド類などが挙げられる。これらの非イオン系界面活性剤の中で、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル類およびポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンブロック重合体が特に好ましい。さらに、弗素性および珪素性のアニオン系および非イオン系界面活性剤も同様に使用できる。

[0206] ２種もしくはそれ以上の上記界面活性剤を組み合わせて使用することができる。例えば、２種もしくはそれ以上の異なるアニオン系界面活性剤の組み合わせまたはアニオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤の組み合わせが好ましいこともある。

[0207] 本発明の現像液に用いられる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号公報〔０２５５〕～〔０２７８〕、特開２００８－２７６１

６６号公報〔００２８〕～〔００５２〕等に記載されているものを用いることができる。

[0208] 前記界面活性剤は現像液中に２種以上用いてもよい。前記現像液中に含有される前記界面活性剤の量は、０．０１～２０重量％が好ましく、０．１～１０重量％がより好ましい。

[0209] ＜現像液中の表面保護成分＞

また、本発明の現像液に用いられる表面保護を行う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）およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよ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。

[0210] 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重量％水溶液の粘度が１０～１００ｍＰａ／ｓｅｃの範囲にあるものである。

[0211] 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、小麦等の澱粉を酸または酵素等で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。

[0212] また、水溶性高分子化合物には、カルボン酸、スルホン酸もしくはホスホン酸基を含有する単量体またはそれらの塩類、例えば（メタ）アクリル酸、酢酸ビニル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸またはアクリルアミドプロパンスルホン酸のホモポリマーおよび／または共重合体を含有させてもよい。

[0213] 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重量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０重量％である。

[0214] また、現像液のｐＨは、一般的に０．０１～１５重量％、好ましくは０．０２～１０重量％、の鉱酸、有機酸または無機塩で調節されることが好ましい。

鉱酸類としては、例えば、硝酸、硫酸、燐酸、メタ燐酸などが挙げられる。有機酸としては、例えば、カルボン酸類、スルホン酸類、ホスホン酸類またはそれらの塩類、コハク酸塩類、燐酸塩類、ホスホン酸塩類、硫酸塩類、スルホン酸塩類などが挙げられる。有機酸は、減感剤として使用してもよい。有機酸の具体例としては、クエン酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。

[0215] 現像液には、無機塩をさらに含んでいてもよい。無機塩としては、例えば、硝酸マグネシウム、一塩基性燐酸ナトリウム、二塩基性燐酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ヘキサメタ燐酸ナトリウム、トリポリ燐酸ナトリウムなどが挙げられ、燐酸一水素アルカリー金属塩、燐酸二水素アルカリー金属塩、燐酸アルカリー金属塩、例えば、KH_2PO_4、またはNaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4が特に好ましい。また、例えば、硫酸マグネシウム、硝酸亜鉛などは腐食抑制剤として使用することができる。鉱酸、有機酸または無機塩は、単独でまたはそれらの１種もしくはそれ以上と組み合わせて使用できる。

[0216] 現像液は、アニオン系界面活性剤および無機塩の混合物を含むことが好ましい。この混合物ではアニオン系界面活性剤は好ましくはスルホン酸基を有するアニオン系界面活性剤、より好ましくはモノーもしくはジーアルキル置換されたジフェニルエーテルースルホン酸のアルカリー金属塩であり、無機塩は、好ましくは一もしくは二塩基性燐酸塩、より好ましくは燐酸一水素アルカリー金属塩、燐酸二水素アルカリー金属塩、燐酸アルカリー金属塩、例えばKH_2PO_4またはNaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4である。

[0217] 本発明で使用する現像液には、さらに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）炭酸イオンー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ー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。

[0218] 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て用いてもよい。

[0219] 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、水溶液の全重量に対して０．０５～５ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．１～２ｍｏｌ／Ｌがより好ましく、０．２～１ｍｏｌ／Ｌが特に好ましい。

[0220] 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）あるいはガソリン、灯油等）、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、ケトン類、エステル類等が挙げられる。

[0221] 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重量％未満が望ましい。

[0222] 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号公報〔０２６６〕～〔０２７０〕に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0223] 前記成分の他に、現像液に湿潤剤を含有させてもよい。湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリンなどが挙げられる。湿潤剤は単独でまたはそれらの１種もしくはそれ以上と組み合わせて使用できる。一般的に、前記湿潤剤の含有量は、好ましくは１～２５重量％である。湿潤剤については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の湿潤剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0224] さらに、現像液にキレート化合物を含有させてもよい。希釈水の中に含有されるカルシウムイオンおよび他の不純物は印刷に悪影響を与え、その結果として印刷された物体の汚染を引き起こしうる。この問題はキレート化合物を希釈水に加えることにより排除できる。

キレート化合物としては、例えば、有機ホスホン酸類、ホスホノアルカントリカルボン酸類などが挙げられる。キレート化合物の具体例は、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ニトリロ三酢酸、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸およびアミノトリ（メチレンホスホン酸）のカリウムまたはナトリウム塩類などが挙げられる。これらのキレー

ト化剤のナトリウムまたはカリウム塩類の他に、有機アミン塩類を用いてもよい。キレート化合物の好ましい添加量は、希釈形態の現像液に対して０．００１～５重量％である。キレート化合物については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載のキレート化合物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0225] 現像液に防腐剤、および／または発泡防止剤を含有させてもよい。防腐剤としては、例えば、フェノール、その誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、４－イソチアゾリン－３－オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン－３－オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アンモニウム塩類、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、グアニジン誘導体、ジアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾールおよびオキサジン誘導体などが挙げられる。防腐剤の好ましい添加量は、それが細菌、真菌、酵母などに安定的な影響を与えうればよく、細菌、真菌および酵母の種類によるが、希釈形態の現像液に対して０．０１～４重量％であることが好ましい。防腐剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上の防腐剤を組み合わせて使用してもよい。

発泡防止剤としては、例えば、シリコーン発泡防止剤が挙げられる。発泡防止剤の中で、乳剤分散剤タイプまたは溶解タイプの発泡防止剤のいずれも使用できる。発泡防止剤の添加量は、希釈形態の現像液に対して０．００１～１．０重量％であることが好ましい。防腐剤及び発泡防止剤については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の防腐剤及び発泡防止剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0226] 前記成分の他に、現像液にインキ受容剤を含有させてもよい。インキ受容剤としては、例えば、テレビン油、キシレン、トルエン、低ヘプタン、溶媒ナフサ、ケロシン、ミネラルスピリット、炭化水素類、例えば約１２０℃～約２５０℃の沸点を有する石油画分、フタル酸ジエステル類（例えば、フタ

ル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジーｎ－オクチル、フタル酸ジ（２－エチルヘキシル）、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルベンジル）、脂肪族二塩基性エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ブチルグリコール、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ（２－エチルヘキシル）、セバシン酸ジオクチル）、エポキシド化されたトリグリセリド類（例えば、エポキシ大豆油）、燐酸エステル類（例えば、燐酸トリクレシル、燐酸トリオクチル、燐酸トリスクロロエチル）並びに１気圧において１５℃もしくはそれより低い固化点および３００℃もしくはそれより高い沸点を有する可塑剤、例えば安息香酸類のエステル類（例えば、安息香酸ベンジル）などが挙げられる。

これらと組み合わせて使用できるインキ受容剤としては、例えば、ケトン類、ハロゲン化された炭化水素類、エチレングリコールエーテル類、脂肪族酸類、並びに不飽和脂肪族酸類などが挙げられ、５０℃の温度において液体である脂肪族酸が好ましく、５～２５個の炭素原子を有することがより好ましく、８～２１個の炭素原子を有することが特に好ましい。インキ受容剤は単独でまたはその１種もしくはそれ以上と組み合わせて使用できる。インキ受容剤の添加量は、０．０１～１０重量％が好ましく、０．０５～５重量％がより好ましい。前記インキ受容剤は、水中油型乳剤として存在することができ、または可溶化剤を用いて溶解させることができる。インキ受容剤については、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載のインキ受容剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0227] また、現像液に、例えば10^4～10^7の分子量を有する粘度増加化合物を含有させることで、粘度を例えば１．７～５ｍＰａ．ｓに調節することもできる。粘度増加化合物としては、例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記粘度増加化合物は、０．０１～１０ｇ／ｌの濃度で存在することが好ましい。粘度増加化合物については、特表

２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載の粘度増加化合物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0228] 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およ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、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

[0229] 本発明におけるｐＨ２～１１の水溶液による現像処理は、現像液の供給手段およ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。

さら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。

[0230] ＜ベーキングガム＞

本発明では、現像液の代わりにベーキングガム（ベーキングゴム）を用いてもよい。ベーキングガムは上記現像液と同様な組成を有し、一般的なベーク温度において蒸発しない化合物が好ましい。ベーキングガム溶液またはベーキングガム引き溶液（Ｂａｋｉｎｇ　Ｇｕｍｍｉｎｇ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎ）としては、例えば、ドデシルフェノキシベンゼンジスルホン酸ナトリウム、アルキル化されたナフタレンスルホン酸、スルホン化されたアルキルジフェニルオキシド、メチレンジナフタレンスルホン酸などの水溶液が挙げられ、これらは、親水性重合体成分、有機酸成分を含有していてもよく、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸のカリウム塩を含有していてもよい。また、スルホスクシナメート化合物および燐酸を含有していてもよい。

[0231] ベーキングガム溶液と版との間の接触角度は、少なくとも１種の界面活性剤を加えることにより下げられる。前記界面活性剤としては、非イオン性ポリグリコール類および過弗素化された脂肪族ポリエステルアクリレート類などが挙げられる。

[0232] また、ベーキングガム引き溶液は（ａ）水、（ｂ）少なくとも１種の親水性重合体および（ｃ）少なくとも２つの酸基を含んでいる有機酸、およびそれらの水溶性塩類のうち少なくとも１種を含んでいてもよい。これらの具体例は、特表２００９－５１６２２２号公報、国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレット、欧州特許出願公開第２２２２９７号明細書、欧州特許出願公開第１０２５９９２号明細書、独国特許出願公開第２６２６４７３号明細書および米国特許第４，７８６，５８１号明細書に記載のものを挙げることができる。

また、ベーキングガムについては、特表２００９－５１６２２２号公報および国際公開第２００７／０５７３４８号パンフレットに記載のベーキングガムを使用することができるが、これに限定されるものではない。

[0233] ＜機上現像方式＞

機上現像方式においては、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と水性成分とを供給し、非画像部の感光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／または水性成分によって、未硬化の感光層が溶解また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感光層が、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感光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。

[0234] 本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製造方法においては、現像方式を問わず、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。この様な加熱により、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等の利点が生じ得る。また、現像液処理方式の場合、画像強度や耐刷性の向上を目的として、現像処理後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行うことも有効である。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、非画像部が硬化してしまう等の問題を生じることがある。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ことがある。

実施例

[0235] 以下、実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。本実施例において、配合量を示す「部」は特に述べない限り、「重量部」を示す。

[0236] １．平版印刷版原版の作製

下記の下塗り層としてポリビニルホスホン酸を形成した支持体１上に、下記のいずれかの感光層を形成し、さらに、下記の保護層１を形成して、平板印刷版原版を作製した。

[0237] ＜下塗り層を有する支持体１の作製＞

厚さ０．２４ｍｍのアルミニウム板（材質１０５０，調質Ｈ１６）を６５℃に保たれた５％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％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重量％の塩酸水溶液中で、２５℃、電流密度１００Ａ／ｄｍ^{2}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％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％硫酸水溶液溶液中で、２５℃、電流密度１０Ａ／ｄｍ^2、電圧１５Ｖの条件下に１分間陽極酸化処理を行い、更に１％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、０．４４μｍ（ＪＩＳ　Ｂ０６０１によるＲａ表示）であった。

[0238] ＜感光層１の形成＞

前記下塗り層上に、下記組成の感光層塗布液（１）をバー塗布した後、９０℃、６０秒でオーブン乾燥し、感光層を形成した。

[0239] ＜感光層塗布液（１）＞

・下記バインダーポリマー（１）（重量平均分子量：５万）　０．０６ｇ

・下記バインダーポリマー（２）（重量平均分子量：８万）　表１に記載の添加量

・縮合架橋剤　表１に記載の化合物、及び添加量

・下記重合性化合物（１）　０．１７ｇ

（ＰＬＥＸ６６６１－Ｏ、デグサジャパン製）

・下記重合性化合物（２）　０．５１ｇ

・下記増感色素（１）　０．０３ｇ

・下記増感色素（２）　０．０１５ｇ

・下記増感色素（３）　０．０１５ｇ

・下記重合開始剤（１）　０．１３ｇ

・連鎖移動剤：メルカプトベンゾチアゾール　０．０１ｇ

・ε－フタロシアニン顔料の分散物　０．４０ｇ

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

・熱重合禁止剤　０．０１ｇ

Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩

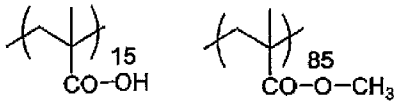
・下記水溶性フッ素系界面活性剤（１）（重量平均分子量：１万）

０．００１ｇ

・１－メトキシ－２－プロパノール　３．５ｇ

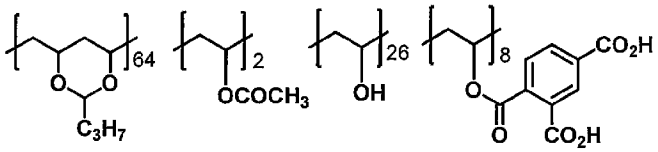
・メチルエチルケトン　８．０ｇ

[0240] [化19]

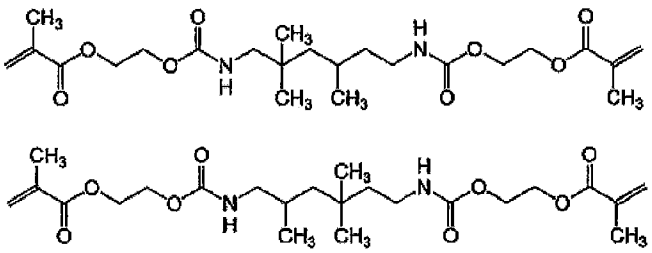


バインダーポリマー（1）

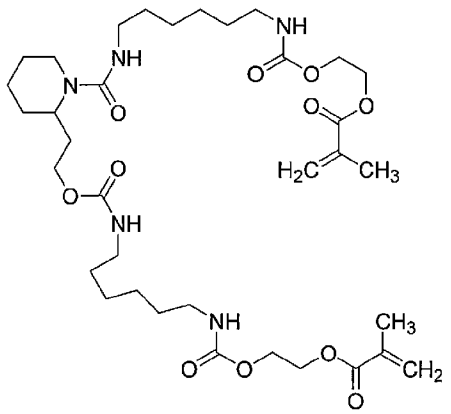
（酸価＝８５ｍｇＫＯＨ／ｇ）



バインダーポリマー（２）　（酸価＝66mgKOH/g）（モル比６４：２：２６：８）

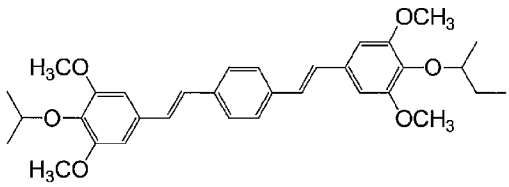


重合性化合物（１）　[上記異性体の混合物]

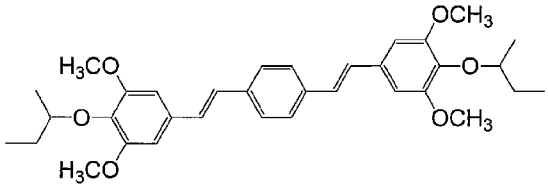


重合性化合物（２）

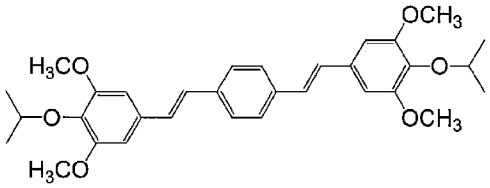
[化20]



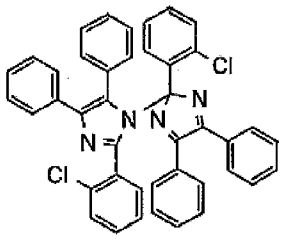
増感色素（１）



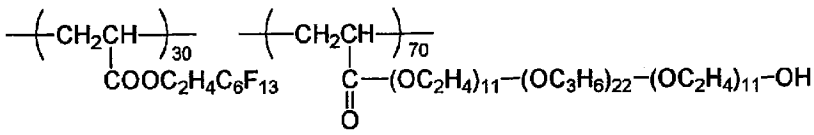
増感色素（２）



増感色素（３）



重合開始剤（１）



フッ素系界面活性剤（１）

[0241] 〔感光層２の形成〕

下記組成の感光層塗布液２を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、感光層２を形成した。感光層塗布液２は下記感光層塗布液（２）および疎水化前駆体液（１）を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

[0242] ＜感光層塗布液（２）＞

・バインダーポリマー（１）（重量平均分子量：５万）　０．０３２ｇ

・バインダーポリマー（２）（重量平均分子量：８万）　表１に記載の

添加量

・縮合架橋剤　表１に記載の化合物、及び添加量

・下記赤外線吸収剤（１）　０．０３０ｇ

・下記重合開始剤（３）　０．１６２ｇ

・重合性化合物（１）　０．１７ｇ

（ＰＬＥＸ６６６１－Ｏ、デグサジャパン製）

・重合性化合物（２）　０．５１ｇ

・パイオニンＡ－２０（竹本油脂（株）製）　０．０５５ｇ

・下記感脂化剤（１）　０．０４４ｇ

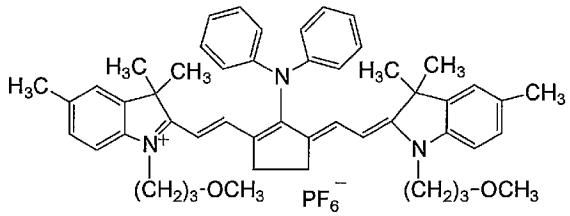
・上記フッ素系界面活性剤（１）　０．００８ｇ

・メチルエチルケトン　１．０９１ｇ

・１－メトキシ－２－プロパノール　８．６０９ｇ

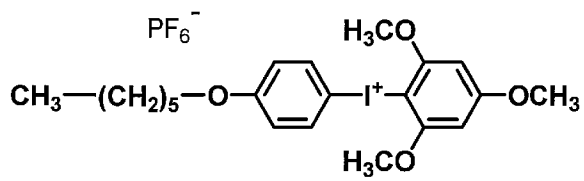
[0243] [化21]

赤外吸収剤（１）：

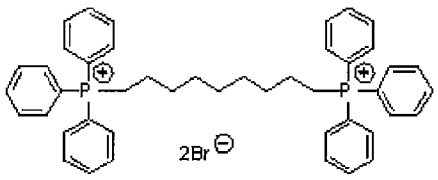


赤外線吸収剤（1）

重合開始剤（３）：



感脂化剤（１）：



感脂化剤(1)

[0244] ＜疎水化前駆体液（１）＞

・下記疎水化前駆体水分散液（１）　２．６４０ｇ

・蒸留水　２．４２５ｇ

[0245]（疎水化前駆体水分散液（１）の製造）

１０００ｍｌの４つ口フラスコに撹拌機、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）添加し、さらに開始剤として過硫化アンモニウム（０．４５ｇ）を添加し、次いでグリシジルメタクリレート（４５．０ｇ）とスチレン（４５．０ｇ）との混合物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重量％となるように純水を添加してポリマー微粒子からなる疎水化前駆体水分散液（１）を得た。このポリマー微粒子の粒子サイズ分布は、粒子サイズ６０ｎｍに極大値を有していた。

[0246] 粒子サイズ分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒子サイズを総計で５０００個測定し、得られた粒子サイズ測定値の最大値から０の間を対数目盛で５０分割して各粒子サイズ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子サイズ値を粒子サイズとした。

[0247]〔感光層３の形成〕

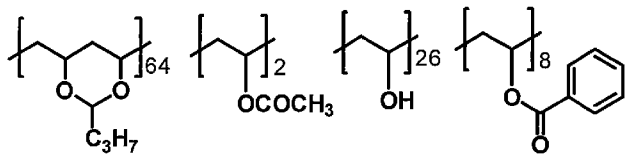
下記のように調製した感光層塗布液（３）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、感光層３を形成した。

[0248]＜感光層塗布液（３）＞

感光層塗布液（１）の調製において、バインダーポリマー（２）を、下記バインダーポリマー（３）に置き換えた以外は感光層塗布液（１）の調製と同様にして感光層塗布液（３）を調製した。

[0249]

[化22]



バインダーポリマー（３）:（重量平均分子量：８万）（モル比６４：２：２６：８）

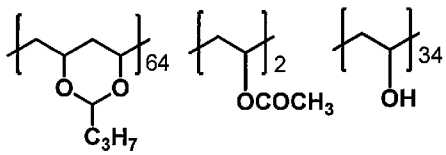
[0250] 〔感光層４の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（４）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層４を形成した。

[0251] ＜感光層塗布液（４）＞

感光層塗布液（１）の調製において、バインダーポリマー（２）を、下記バインダーポリマー（４）に置き換えた以外は感光層塗布液（１）の調製と同様にして感光層塗布液（４）を調製した。

[0252] [化23]



バインダーポリマー（４）:（重量平均分子量：８万）（モル比６４：２：３４）

[0253] 〔感光層５の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（５）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層５を形成した。

[0254] ＜感光層塗布液（５）＞

感光層塗布液（１）の調製において、バインダーポリマー（１）の添加分を、バインダーポリマー（２）に置き換えた以外は感光性塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

[0255] 〔感光層６の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（６）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感

光層６を形成した。

[0256] ＜感光層塗布液（６）＞

感光層塗布液（１）の調製において、重合性化合物（２）の添加分を、重合性化合物（１）に置き換えた以外は感光性塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

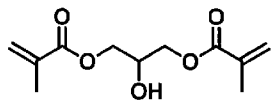
[0257] 〔感光層７の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（７）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層７を形成した。

[0258] ＜感光層塗布液（７）＞

感光層塗布液（１）の調製において、重合性化合物（１）及び（２）の添加分を、下記重合性化合物（３）に置き換えた以外は感光性塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

[0259] [化24]



重合性化合物（３）

[0260] 〔感光層８の形成〕

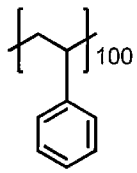
下記のように調製した感光層塗布液（８）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層８を形成した。

[0261] ＜感光層塗布液（８）＞

感光層塗布液（１）において、バインダーポリマー（２）を、下記バインダーポリマー（５）に置き換えた以外は感光性塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

[0262]

[化25]



バインダーポリマー（５）

[0263] 〔感光層９の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（９）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層９を形成した。

[0264] ＜感光層塗布液（９）＞

感光層塗布液（２）において、バインダーポリマー（２）を、バインダーポリマー（５）に置き換えた以外は感光性塗布液（２）の調製と同様にして調製した。

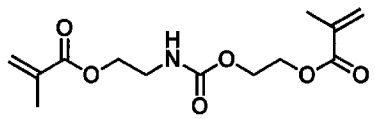
[0265] 〔感光層１０の形成〕

下記のように調製した感光層塗布液（１０）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の感光層１０を形成した。

[0266] ＜感光層塗布液１０＞

感光層塗布液（１）において、重合性化合物（１）及び（２）の添加分を下記重合性化合物（４）に置き換えた以外は感光層塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

[0267] [化26]



重合性化合物（４）

[0268] 〔感光層１１の形成〕

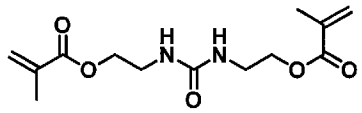
下記のように調製した感光層塗布液（１１）を上記下塗り層の上にバー塗布した後、１００℃で６０秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2の

感光層１１を形成した。

[0269] ＜感光層塗布液１１＞

感光層塗布液（１）において重合性化合物（１）及び（２）の添加分を下記重合性化合物（５）に置き換えた以外は感光層塗布液（１）の調製と同様にして調製した。

[0270] [化27]



重合性化合物(5)

[0271] 〔感光層１２の形成〕

感光層塗布液（１）においてバインダーポリマーの添加分を重合性化合物（４）に置き換えた以外は感光層塗布液（１）の調整と同様にして調整した。

[0272] ＜保護層１の形成＞

前記感光層上に、下記組成よりなる保護層塗布液（１）を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た。

[0273] 保護層塗布液（１）

・ＰＶＡ－２０５ ０．６５８ｇ

（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＝４．６－５．４ｍＰａ・ｓ（２０℃、４重量%水溶液中））

・ＰＶＡ－１０５ ０．１４２ｇ

（完全加水分解ポリビニルアルコール、クラレ（株）製、鹸化度＝９８．０－９９．０モル%、粘度＝５．２－６．０ｍＰａ・ｓ（２０℃、４重量%水溶液中））

・ポリ（ビニルピロリドン／酢酸ビニル（１／１））（分子量７万） ０．００１ｇ

・界面活性剤（エマレックス７１０、日本エマルジョン（株）製）

０．００２ｇ

・水 １３ｇ

[0274] ２．平版印刷版原版Ｃ－１の作製

下記の支持体２上に、上記の感光層塗布液（１）で感光層を形成し、さらに、上記の保護層１を形成して、平板印刷版原版Ｃ－１を作製した。

[0275] ＜支持体２の作製＞

厚さ０．２４ｍｍのアルミニウム板（材質１０５０，調質Ｈ１６）を６５℃に保たれた５％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％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重量％の塩酸水溶液中で、２５℃、電流密度１００Ａ／ｄｍ^{2}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％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％硫酸水溶液溶液中で、２５℃、電流密度１０Ａ／ｄｍ^2、電圧１５Ｖの条件下に１分間陽極酸化処理を行い支持体を作製した。

[0276]

[表1]

平版印刷版原版	感光層塗布液	(C)バインダーポリマーの種類	(C)バインダーポリマーの添加量/g	(D)縮合架橋剤	(D)の添加量/g
A−1	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-103	0.03
A−2	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-105	0.03
A−3	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-106	0.03
A−4	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-107	0.03
A−5	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-110	0.03
A−6	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-201	0.03
A−7	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-203	0.03
A−8	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-301	0.03
A−9	1	バインダーポリマー(2)	0.19	ユーバン228	0.03
A−10	1	バインダーポリマー(2)	0.19	ユーバン10S60	0.03
A−11	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-401	0.03
A−12	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-402	0.03
A−13	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-407	0.03
A−14	1	バインダーポリマー(2)	0.19	エピクロン850-LC	0.03
A−15	1	バインダーポリマー(2)	0.19	エピクロンN-695	0.03
A−16	1	バインダーポリマー(2)	0.19	エピクロン830	0.03
A−17	1	バインダーポリマー(2)	0.19	エピクロン153	0.03
A−18	1	バインダーポリマー(2)	0.19	エピクロンEXA-8183	0.03
A−19	1	バインダーポリマー(2)	0.19	YX4000	0.03
A−20	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-501	0.03
A−21	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-502	0.03
A−22	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-509	0.03
A−23	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-513	0.03
A−24	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-518	0.03
A−25	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトTD-2090	0.03
A−26	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKH-6021	0.03
A−27	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−28	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトPR-100	0.03
A−29	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトPR-110	0.03
A−30	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトFG-1020	0.03
A−31	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトAH-5600	0.03
A−32	1	バインダーポリマー(2)	0.19	テトライソプロピルチタネート	0.03
A−33	1	バインダーポリマー(2)	0.19	テトラメトキシシラン	0.03
A−34	1	バインダーポリマー(2)	0.19	ほう酸	0.03
A−35	1	バインダーポリマー(2)	0.19	亜リン酸エチル	0.03
A−36	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-602	0.03
A−37	1	バインダーポリマー(2)	0.19	D-605	0.03
A−38	3	バインダーポリマー(3)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−39	4	バインダーポリマー(4)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−40	5	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−41	6	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−42	7	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−43	1	バインダーポリマー(2)	0.163	フェノライトKA-1165	0.057
A−44	1	バインダーポリマー(2)	0.142	フェノライトKA-1165	0.078
A−45	1	バインダーポリマー(2)	0.126	フェノライトKA-1165	0.094
A−46	1	バインダーポリマー(2)	0.126	フェノライトKA-1165 D-401	0.015 0.015
A−47	10	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−48	11	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
A−49	12	なし	0	フェノライトKA-1165	0.22
H−1	1	バインダーポリマー(2)	0.19	なし	
H−2	8	バインダーポリマー(5)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03
H−3	1	バインダーポリマー(2)	0.19	なし	
C−1	1	バインダーポリマー(2)	0.19	フェノライトKA-1165	0.03

[0277]

[表2]

平版印刷版原版	感光層塗布液	(C)ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰの種類	(C)ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰの添加量/g	(D)縮合架橋剤	(D)の添加量/g
B－1	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-103	0.03
B－2	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-107	0.03
B－3	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-110	0.03
B－4	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-203	0.03
B－5	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ユーバン228	0.03
B－6	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ユーバン10S60	0.03
B－7	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-401	0.03
B－8	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ｴﾋﾟｸﾛﾝ850-LC	0.03
B－9	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ｴﾋﾟｸﾛﾝN-695	0.03
B－10	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ｴﾋﾟｸﾛﾝ830	0.03
B－11	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ｴﾋﾟｸﾛﾝ153	0.03
B－12	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	YX4000	0.03
B－13	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-509	0.03
B－14	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄTD-2090	0.03
B－15	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄKH-6021	0.03
B－16	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄKA-1165	0.03
B－17	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄPR-100	0.03
B－18	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄAH-5600	0.03
B－19	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-602	0.03
B－20	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	D-605	0.03
B－21	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.126	ﾌｪﾉﾗｲﾄKA-1165	0.015
				D-401	0.015
H－4	2	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	なし	
H－5	9	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(5)	0.19	ﾌｪﾉﾗｲﾄKA-1165	0.03
H－6	1	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰﾎﾟﾘﾏｰ(2)	0.19	なし	

[0278] 表１および２中の（Ｄ）縮合架橋剤はそれぞれ以下の化合物を表す。

・ユーバン２２８：三井化学製のメラミン樹脂

・ユーバン１０Ｓ６０：三井化学製の尿素樹脂

・エピクロン８５０－ＬＣ：ＤＩＣ株式会社製のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

・エピクロンＮ－６９５：ＤＩＣ株式会社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

・エピクロン８３０：ＤＩＣ株式会社製のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂

・エピクロン１５３：ＤＩＣ株式会社製のテトラブロモビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

・ＹＸ４０００：三菱化学製のエポキシ樹脂

・フェノライトＴＤ－２０９０：ＤＩＣ株式会社製のフェノールノボラック樹脂

・フェノライトＫＨ－６０２１：ＤＩＣ株式会社製のビスフェノールノボラック樹脂

・フェノライトＫＡ－１１６５：ＤＩＣ株式会社製のクレゾールノボラック樹脂

・フェノライトＰＲ－１００：ＤＩＣ株式会社製のフェノール樹脂（Ｍｗ：１３０００－１５０００）

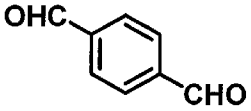
・フェノライトＰＲ－１１０：ＤＩＣ株式会社製のフェノール樹脂（Ｍｗ：７５００－８５００）

・フェノライトＦＧ－１０２０：ＤＩＣ株式会社製のレゾール樹脂

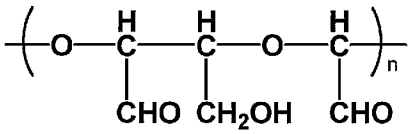
・フェノライトＡＨ－５６００：ＤＩＣ株式会社のレゾール樹脂

[0279] [化28]

Ｄ－１０３（製造元：東京化成製、品番：テレフタルアルデヒド）：

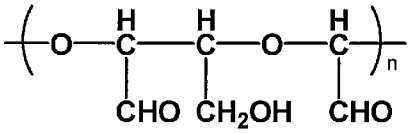


Ｄ－１０５：



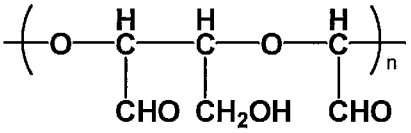
ｎ＝２０

Ｄ－１０６：



ｎ＝５０

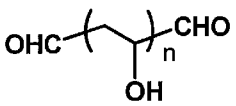
Ｄ－１０７：



ｎ＝１００

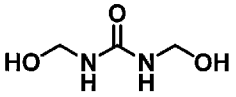
[0280] [化29]

Ｄ－１１０：

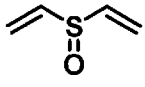


ｎ＝３００

Ｄ－２０１（製造元：東京化成製、品番：Ｎ,Ｎ'-ジメチロール尿素）：

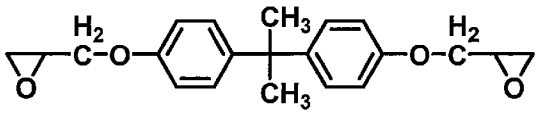


Ｄ－３０１（製造元：東京化成製、品番：ジビニルスルホン）：

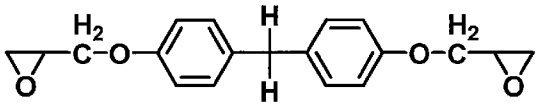


[0281] [化30]

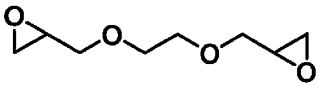
Ｄ－４０１：



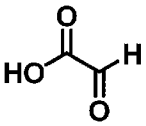
Ｄ－４０２：



Ｄ－４０７：



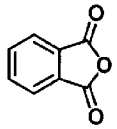
Ｄ－５０１（製造元：東京化成製、品番：グリオキシル酸）：



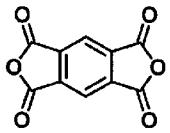
[0282]

[化31]

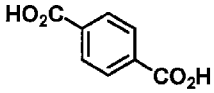
Ｄ－５０２（製造元：東京化成製、品番：無水フタル酸）：



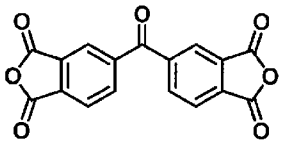
Ｄ－５０９（製造元：東京化成製、品番：ピロメリット酸無水物）：



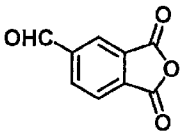
Ｄ－５１３（製造元：東京化成製、品番：テレフタル酸）：



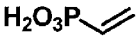
Ｄ－５１８（製造元：東京化成製、品番：3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物）：



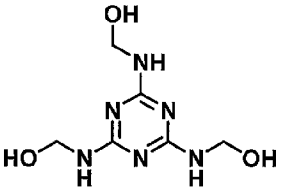
Ｄ－６０２：



Ｄ－６０５（製造元：東京化成製、品番：ビニルホスホン酸）：



Ｄ－２０３



[0283] Ｄ－２０３の合成：

メラミン１０ｇ、ホルマリン１９．２ｇを水５ｇに混合し、ＰＨ８．５に調節して１５℃、１５時間放置させると２ｍｏｌの結晶水をもった融点１５６℃の結晶として取り出した。

[0284] ２．平板印刷版原版の評価

（１）露光、現像および印刷

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Ｖ

ｘ９６００（ＩｎＧａＮ系半導体レーザー４０５ｎｍ±１０ｎｍ発光／出力３０ｍＷを搭載）により画像露光を実施した。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／ｃｍ^{2}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１００℃、１０秒、現像液中への浸漬時間（現像時間）が、２０秒となる搬送速度にて現像処理を実施した。但し、現像液（２）（ＡＧＦＡ社製のＰＬ－１０）を用いた際は、現像後乾燥工程を行う前に、水洗を行った。

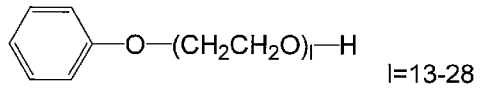
[0285] ＜現像液１＞

水	８８．６ｇ
ノニオン系界面活性剤（Ｗ－１）	２．４ｇ
ノニオン系界面活性剤（Ｗ－２）	２．４ｇ
ノニオン系界面活性剤（エマレックス７１０、日本エマルジョン（株）製）	１．０ｇ
フェノキシプロパノール	１．０ｇ
オクタノール	０．６ｇ
Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）モルホリン	１．０ｇ
トリエタノールアミン	０．５ｇ
グルコン酸ナトリウム	１．０ｇ
クエン酸３ナトリウム	０．５ｇ
エチレンジアミンテトラアセテート４ナトリウム塩	０．０５ｇ
ポリスチレンスルホン酸（Ｖｅｒｓａ　ＴＬ７７（３０％溶液）、Ａｌｃｏｃｈｅｍｉｃａｌ社製）	１．０ｇ

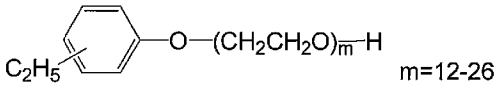
＊上記組成の現像液に、リン酸を添加し、ｐＨを７．０に調整した。

[0286]

[化32]



（Ｗ－１）



（Ｗ－２）

[0287] 得られた平版印刷版を、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ＴＲＡＮＳ－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。

[0288] 〔評価〕

各平版印刷版原版について、耐刷性、耐汚れ性、経時後の耐汚れ性および現像性を下記のように評価した。結果を下記表に示す。

[0289] ＜耐刷性＞

印刷枚数の増加にともない、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、４を基準（１００）として、以下のように定義した相対耐刷性で表した。相対耐刷性の数字が大きい程、耐刷性が高いことを表す。

相対耐刷性＝（対象平版印刷版原版の耐刷性）／（基準平版印刷版原版の耐刷性）

[0290] ＜耐汚れ性＞

印刷開始後２０枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により耐汚れ性を評価した。非画像部のインキ付着は、必ずしも均一に発生するわけではないため、７５ｃｍ^{2}当りの目視評価の点数で表示した。目視評価の点数は、非画像部のインキ付着面積率が０％の場合を１０点、０％

を超え１０％以下を９点、１０％を超え２０％以下を８点、２０％を超え３０％以下を７点、３０％を超え４０％以下を６点、４０％を超え５０％以下を５点、５０％を超え６０％以下を４点、６０％を超え７０％以下を３点、７０％を超え８０％以下を２点、８０％を超え９０％以下を１点、９０％を超えるものを０点とした。点数の高い程、耐汚れ性が良好であることを表す。

[0291] ＜耐薬品性＞

同一露光量で露光した印刷版において、画像部（網点面積５０％）に下記組成の耐薬品性試験液を滴下し一定時間後に滴下液を拭き取った。滴下した部分に、Ｓｃｏｔｃｈブランドテープ（３Ｍ社製）を貼り、その後テープ剥離を行い、網点面積の減少を目視評価し、耐薬品性を相対評価した。耐薬品性評価は目視評価で、10点満点で点数をつけた。点数の高いほうが程、耐薬品性良好であることを表す。

[0292] （耐薬品性試験液）

・	ブチルジグリコール	１９０．０ｇ
・	ブチルグリコール	１４０．０ｇ
・	リンゴ酸	１５．０ｇ
・	クエン酸	８．０ｇ
・	水酸化ナトリウム	２４．０ｇ
・	硝酸アンモニウム	１５．０ｇ
・	蒸留水	６０８．０ｇ

[0293] ＜耐傷性＞

得られた平版印刷版２０枚の間に合紙を挟むことなく積層して積層体を形成した。この積層体を、同じ平版印刷版原版の上にエッジから５ｃｍずらして重ねた後、飛び出した２０枚の版材（積層体）のエッジを水平方向に押し込んで、積層した２０枚の一番下の版の支持体裏面が、平版印刷版原版の特定画像層表面をこするように、すらした。この特定保護層表面が支持体裏面でこすられた版材を、耐キズ性の評価用版材とした。得られた平版印刷版の

平網画像中に発生したキズの有無を目視評価した。評価は１～５の官能評価で行い、３が実用下限レベル、２以下は実用上不可レベルとした。

[0294] ＜着肉性＞

印刷開始後、徐々にインキが画像記録層に付着し、結果として紙上でのインキ濃度が高まる。インキ濃度が標準的印刷物濃度に達したときの印刷枚数をインキ着肉性として計測した。着肉枚数が１２枚以下の場合を４、１４枚以下の場合を３、２０枚以下の場合を２、２５枚以上の場合を１、と評価した。

[0295] ＜現像性＞

種々の搬送速度に変更して上記現像処理を行い、得られた平版印刷版の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支持体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、４を基準（１００）として、以下のように定義した相対現像性で表した。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表す。

相対現像性＝（対象平版印刷版原版の搬送速度）／（基準平版印刷版原版の搬送速度）

[0296]

[表3]

	平版印刷版原版	現像液	耐刷性	耐傷性	耐薬品性	耐汚れ性	着肉性	現像性
実施例1	A−1	1	125	3	7	9	3	105
実施例2	A−2	1	135	4	7	9	3	105
実施例3	A−3	1	130	4	7	9	3	100
実施例4	A−4	1	130	4	7	9	3	100
実施例5	A−5	1	130	5	6	9	3	100
実施例6	A−6	1	140	4	7	9	3	105
実施例7	A−7	1	135	5	7	9	4	100
実施例8	A−8	1	120	3	7	9	3	100
実施例9	A−9	1	145	5	10	9	4	105
実施例10	A−10	1	150	5	7	9	4	105
実施例11	A−11	1	140	4	8	9	4	105
実施例12	A−12	1	135	5	7	9	4	110
実施例13	A−13	1	135	5	8	9	4	105
実施例14	A−14	1	180	5	10	10	4	110
実施例15	A−15	1	180	5	10	10	4	110
実施例16	A−16	1	180	5	10	10	4	105
実施例17	A−17	1	165	5	10	9	4	105
実施例18	A−18	1	160	4	9	9	4	100
実施例19	A−19	1	185	5	10	10	4	105
実施例20	A−20	1	130	5	9	9	3	100
実施例21	A−21	1	140	4	7	9	4	110
実施例22	A−22	1	155	5	8	9	4	105
実施例23	A−23	1	130	4	8	9	4	105
実施例24	A−24	1	150	5	9	9	4	105
実施例25	A−25	1	190	5	10	9	4	105
実施例26	A−26	1	160	5	9	10	4	105
実施例27	A−27	1	190	5	10	10	4	110
実施例28	A−28	1	175	4	9	9	4	105
実施例29	A−29	1	170	5	10	9	4	105
実施例30	A−30	1	175	5	9	9	4	100
実施例31	A−31	1	155	5	9	9	4	100
実施例32	A−32	1	140	4	8	9	4	110
実施例33	A−33	1	130	4	7	9	3	105
実施例34	A−34	1	125	5	7	9	3	105
実施例35	A−35	1	135	5	8	9	3	100
実施例36	A−36	1	125	4	7	9	3	105
実施例37	A−37	1	120	3	6	9	3	100
実施例38	A−38	1	180	5	10	10	4	110
実施例39	A−39	1	170	5	10	9	4	105
実施例41	A−41	1	155	4	8	9	3	105
実施例42	A−42	1	145	4	8	9	3	105
実施例43	A−43	1	170	5	10	10	4	110
実施例44	A−44	1	150	4	9	10	4	105
実施例45	A−45	1	140	4	8	10	3	105
実施例46	A−46	1	150	5	9	10	4	105
実施例91	A−47	1	180	3	9	10	4	105
実施例92	A−48	1	175	3	9	10	4	105
比較例1	H−1	1	100	2	5	7	2	100
比較例2	H−2	1	60	1	2	6	1	50
比較例3	H−3	1	60	1	2	6	1	50
比較例4	A−40	1	110	3	6	7	2	105
比較例5	A−49	1	115	3	5	4	2	50
実施例93	C−1	1	170	5	9	7	4	70

[0297]

[表4]

	平版印刷版原版	現像液	耐刷性	耐傷性	耐薬品性	耐汚れ性	着肉性	現像性
実施例47	A－9	2	145	4	8	8	4	105
実施例48	A－10	2	150	4	8	8	4	105
実施例49	A－14	2	175	5	10	9	4	110
実施例50	A－15	2	180	5	10	9	4	110
実施例51	A－16	2	170	4	10	10	4	110
実施例52	A－19	2	185	5	10	10	4	110
実施例53	A－25	2	175	4	10	10	4	110
実施例54	A－27	2	180	5	10	10	4	110
比較例7	H－1	2	55	1	5	7	2	100

[0298] 表から、感光層に少なくとも（C）１つの水酸基を有するポリビニルアセタールを含む樹脂、（D）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、および（E）（メタ）アクリル樹脂を含有させると、現像性および耐汚れ性を維持しながら耐刷性、耐薬品性、耐傷性、着肉性を改善できることがわかる。

[0299] （２）露光、現像および印刷

下記に示す各平版印刷版原版を、Ｃｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒ３２４４ＶＸ（水冷式４０W赤外線半導体レーザー（８３０ｎｍ）搭載）にて、出力９W、外面ドラム回転数２１０ｒｐｍ、解像度２、４００ｄｐｉの条件で５０％平網の画像露光を行った。次いで、各現像液を用い、図２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。但し、現像液２を用いた際は、現像後乾燥工程を行う前に、水洗を行った。

[0300] 得られた平版印刷版を、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ＴＲＡＮＳ－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。

[0301] 各平版印刷版原版について、耐刷性、耐汚れ性、耐薬品性、耐傷性、着肉性、現像性を実施例１と同様にして評価した。耐刷性および現像性の評価は

、比較例５、８を基準（１００）として行った。結果を下記表に示す。

[0302] [表5]

	平版印刷版原版	現像液	耐刷性	耐傷性	耐薬品性	耐汚れ性	着肉性	現像性
実施例55	Ｂ－1	1	110	4	8	7	3	105
実施例56	Ｂ－2	1	120	4	8	8	3	105
実施例57	Ｂ－3	1	115	4	8	8	3	105
実施例58	Ｂ－4	1	120	4	9	8	4	105
実施例59	Ｂ－5	1	135	4	10	9	4	105
実施例60	Ｂ－6	1	135	4	10	9	4	105
実施例61	Ｂ－7	1	130	4	9	8	3	105
実施例62	Ｂ－8	1	165	5	10	10	4	110
実施例63	Ｂ－9	1	170	5	10	10	4	105
実施例64	Ｂ－10	1	165	5	10	10	4	110
実施例65	Ｂ－11	1	150	5	9	10	4	105
実施例66	Ｂ－12	1	170	5	10	9	4	110
実施例67	Ｂ－13	1	140	4	9	9	4	105
実施例68	Ｂ－14	1	170	5	10	10	4	105
実施例69	Ｂ－15	1	155	4	9	10	4	105
実施例70	Ｂ－16	1	170	5	10	10	4	105
実施例71	Ｂ－17	1	150	5	9	10	4	105
実施例72	Ｂ－18	1	130	5	10	10	4	105
実施例73	Ｂ－19	1	110	4	8	7	3	105
実施例74	Ｂ－20	1	110	4	7	7	3	105
実施例75	Ｂ－21	1	130	5	10	9	4	110
比較例8	Ｈ－4	1	100	2	5	6	2	100
比較例9	Ｈ－5	1	60	1	2	6	1	50
比較例10	Ｈ－6	1	60	1	2	6	1	50

[0303] [表6]

	平版印刷版原版	現像液	耐刷性	耐傷性	耐薬品性	耐汚れ性	着肉性	現像性
実施例76	Ｂ－4	2	130	4	8	7	3	105
実施例77	Ｂ－5	2	150	4	9	8	4	105
実施例78	Ｂ－6	2	155	4	9	8	4	105
実施例79	Ｂ－8	2	170	5	10	10	4	110
実施例80	Ｂ－9	2	170	5	10	10	4	105
実施例81	Ｂ－10	2	175	4	10	10	4	105
実施例82	Ｂ－13	2	145	4	9	8	4	105
実施例83	Ｂ－16	2	175	5	10	10	4	110
比較例11	Ｈ－4	2	100	2	5	7	2	100

[0304] 表から、感光層に少なくとも（Ｃ）１つの水酸基を有するポリビニルアセタールを含む樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、および（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含有させると、現像性および耐汚れ性を維持しながら耐刷性、耐薬品性、耐傷性、着肉性を改善できることがわかる。

[0305] ３．露光、現像および印刷

下記表に示す各平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の富士フイ

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および２０μｍドットＦＭスクリーンの５０％網点チャートを含むようにした。

露光済み平版印刷版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。Ｅｃｏｌｉｔｙ－２（富士フイルム（株）製）／水道水＝２／９８（容量比）の湿し水とＶａｌｕｅｓ－Ｇ（Ｎ）墨インキ（大日本インキ化学工業（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。

[0306] 〔評価〕

各平版印刷版原版について、耐刷性、耐汚れ性、耐薬品性、耐傷性、着肉性を実施例１と同様にして評価した。耐刷性の評価は、比較例９を基準（１００）として行った。結果を下記表に示す。また、機上現像性を以下のように測定した。

[0307] ＜機上現像性＞

感光層の非画像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。機上現像枚数が小さいほど、現像性が良好なことを示す。

[0308] [表7]

	平版印刷版原版	耐刷性	耐傷性	耐薬品性	耐汚れ性	着肉性	機上現像枚数
実施例83	Ｂ－4	120	2	3	7	3	150
実施例84	Ｂ－5	140	3	3	8	4	125
実施例85	Ｂ－6	140	3	3	8	4	130
実施例86	Ｂ－8	160	5	4	10	4	80
実施例87	Ｂ－9	160	5	4	10	4	75
実施例88	Ｂ－10	165	5	4	10	4	75
実施例89	Ｂ－13	145	3	3	9	4	120
実施例90	Ｂ－16	165	5	5	10	4	75
比較例12	Ｈ－4	100	1	2	7	2	200

[0309] 表から、感光層に少なくとも（Ｃ）１つの水酸基を有するポリビニルアセ

タールを含む樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、および（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含有させると、現像性および耐汚れ性を維持しながら耐刷性、耐薬品性、耐傷性、着肉性、及び機上現像性を改善できることがわかる。

符号の説明

[0310] ４：平版印刷版原版

６：現像部

１０：乾燥部

１６：搬送ローラ

２０：現像槽

２２：搬送ローラ

２４：ブラシローラ

２６：スクイズローラ

２８：バックアップローラ

３６：ガイドローラ

３８：串ローラ

[0311] １１：平版印刷版原版の搬送路

１００：自動現像処理機

２００：前加熱（プレヒート）部

３００：現像部

４００：乾燥部

２０２：機枠

２０８：加熱室

２１０：串型ローラー

２１２：搬入口

２１４：ヒーター

２１６：循環ファン

２１８：搬出口

３０４：挿入ローラー対

３０６：処理タンク

３０８：現像槽

[0312] ３１０：外板パネル

３１２：スリット状挿入口

３１６：液中ローラー対

３１８：搬出ローラー対

３２２：ブラシローラー対

３２４：遮蔽蓋

３２６：ブラシローラー対

３３０：スプレーパイプ

３３２：仕切り板

３３４：スリット状挿通口

３３６：液温センサー

３３８：液面レベル計

３３２：仕切り板

３４２：ガイド部材

３４４：ガイドローラー

４０２：支持ローラー

４０４：排出口

４０６：搬送ローラー対

４０８：搬送ローラー対

４１０：ダクト

４１２：ダクト

４１４：スリット孔

５０：外部タンク

５１：オーバーフロー口

５２：上限液レベル計

５３：下限液レベル計

５４：フィルター部

５５：現像液供給ポンプ

Ｃ１：第１の循環用配管

Ｃ２：第２の循環用配管

７１：補充用水タンク

７２：水補充ポンプ

Ｃ３：第３の循環用配管

請求の範囲

[請求項1] 支持体と、該支持体上に感光層を有し、該感光層が（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤、（Ｅ）（メタ）アクリル樹脂を含む平版印刷版原版。

[請求項2] 前記（Ｃ）ポリビニルアセタール樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂である請求項１に記載の平版印刷版原版。

[請求項3] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤のうち、エチレン性不飽和結合を有する重合性基を含む化合物の割合が１ｍｏｌ％以下である請求項１又は２に記載の平版印刷版原版。

[請求項4] 前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基または酸基を有するポリビニルアセタール樹脂を構成する構成単位のうち、エチレン性不飽和結合を有する構成単位の割合が１ｍｏｌ％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項5] 前記（Ａ）重合性化合物が、ウレタン結合を有する請求項１～４のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項6] 前記（Ａ）重合性化合物が、ウレア結合を有する請求項１～５のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項7] 前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂が、変性されたポリビニルブチラールである請求項１～６のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] 前記変性されたポリビニルアセタール樹脂が、トリメリット酸で変性されたポリビニルブチラールである請求項７に記載の平版印刷版原版。

[請求項9] 前記支持体が、リン酸基を含んだポリマーで処理されたものである、請求項１～８のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] 前記支持体が、またはポリビニルホスホン酸で処理されたものである、請求項１～８のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項11] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、アルデヒド基を有する化合物、ヒドロキシ基またはメチロール基を有する化合物、フェノール樹脂（ノボラック型またはレゾール型）、メラミン樹脂、ビニルスルホン基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、エポキシ樹脂、カルボン酸を有する化合物、無水カルボン酸を有する化合物、イソシアネート基を有する化合物、ボラン、ホウ酸、リン酸、リン酸エステル化合物、金属アルコキシド、アルコキシシラン、またはこれらを併せ持つ化合物からなる群より選ばれる請求項１～１０のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、脱水縮合、エステル化、トランスエステル化およびキレート化のいずれかの反応によって、架橋結合を形成する、請求項１～１１のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、フェノール樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、およびノボラック型エポキシ樹脂の少なくとも１つから選択される請求項１～１２のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

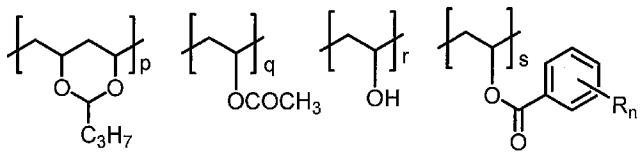
[請求項14] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤の重量平均分子量（Ｍｗ）が５０００以上である請求項１～１３のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項15] 前記（Ｄ）ポリビニルアセタール中の水酸基および酸基の少なくとも一方と反応し架橋することができる架橋剤が、アセタール樹脂の添加

量に対して７０重量％以下である請求項１～１４のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[請求項16] 前記（Ｃ）少なくとも１つの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂が、以下の構造で表されるポリビニルブチラール樹脂である請求項１～１５のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

[化1]



（式中、ｐは、１０～９０ｍｏｌ％を表し、ｑは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｒは、１～４０ｍｏｌ％を表し、ｓは、０～２５ｍｏｌ％を表し、ｎは、０～５の整数を表す。Ｒは、水素原子、－ＣＯＯＨ、または－ＣＯＯＲ[1]（Ｒ[1]は、Ｎａ、Ｋ、炭素数１～８のアルキル基を表す。）を表す。）

[請求項17] 請求項１～１６のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

露光した前記平版印刷版原版を、ｐＨが２～１４の現像液の存在下で、非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

[請求項18] 前記露光する工程で、露光後に前駆体を予備加熱装置内で８０℃以上の温度で加熱することを含む請求項１７に記載の平版印刷版原版。

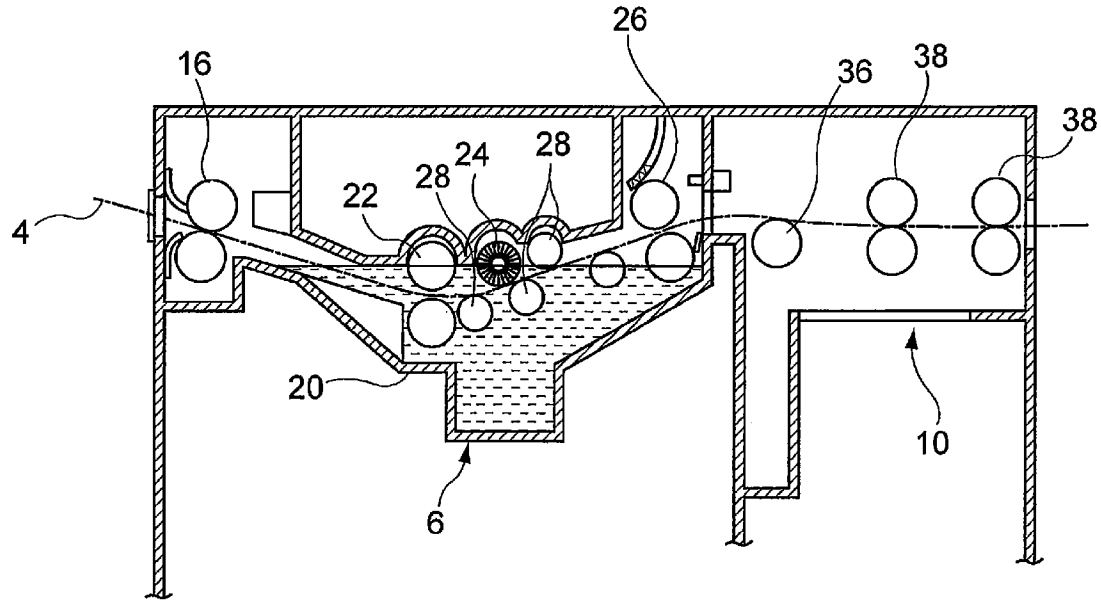
[請求項19] 前記現像する工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む（但し、水洗工程を含まない）請求項１７に記載の平版印刷版の製造方法。

[請求項20] 前記現像液のｐＨを、２～１４に制御する工程を含む請求項１７～１９のいずれか１項に記載の平版印刷版の製造方法。

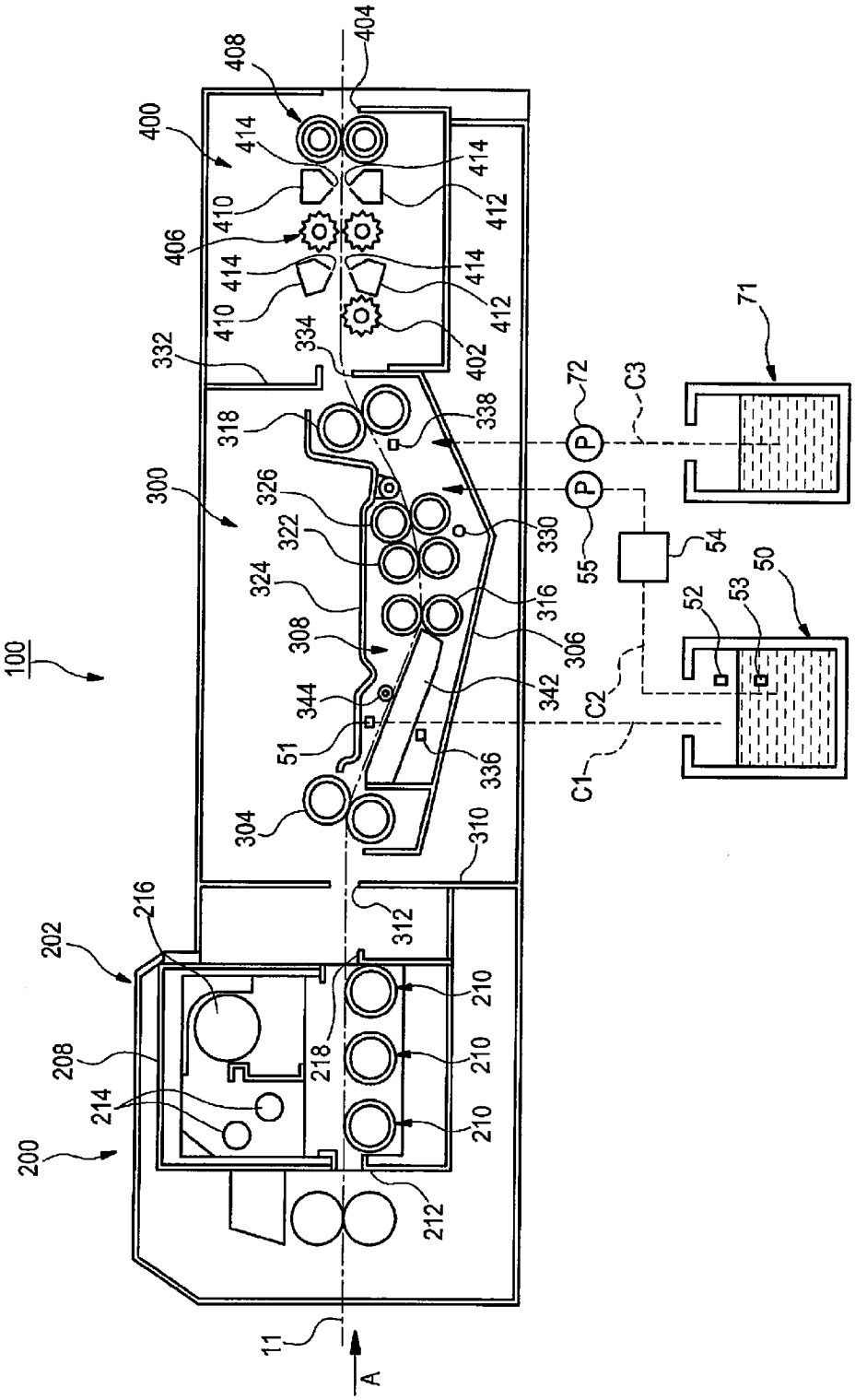
[請求項21] 請求項１～１６のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を、画像様に

露光する工程と、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

[図1]



[図2]


100
200
202
208
214
216
218
210
212
11
A
300
304
306
308
310
312
316
318
322
324
326
330
332
334
336
338
342
344
51
400
402
404
406
408
410
412
414
50
52
53
54
55
71
72
C1
C2
C3
P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/033(2006.01)i, *B41N1/14*(2006.01)i, *G03F7/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/027*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *G03F7/38*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/033, B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/11, G03F7/32, G03F7/38

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-244421 A (Fujifilm Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), & EP 2105796 A1	1-21
A	JP 2010-504543 A (Eastman Kodak Co.), 12 February 2010 (12.02.2010), & US 2009/0202948 A1 & EP 1903399 A1 & WO 2008/034592 A1 & DE 602006009936 D & CN 101517493 A	1-21
A	JP 2006-142552 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 08 June 2006 (08.06.2006), (Family: none)	1-21

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 March, 2013 (07.03.13)	19 March, 2013 (19.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-110884 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 27 April 2006 (27.04.2006), (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３６１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/033(2006.01)i, B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/033, B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/11, G03F7/32, G03F7/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-244421 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.22, & EP 2105796 A1	１－２１
A	JP 2010-504543 A (イーストマン　コダック　カンパニー) 2010.02.12, & US 2009/0202948 A1 & EP 1903399 A1 & WO 2008/034592 A1 & DE 602006009936 D & CN 101517493 A	１－２１
A	JP 2006-142552 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2006.06.08,	１－２１

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０７．０３．２０１３	国際調査報告の発送日 １９．０３．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３７１８ 外川　敬之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	（ファミリーなし）	
Ａ	JP 2006-110884 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2006.04.27, （ファミリーなし）	１－２１