

(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
2018年4月5日(05.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/061708 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/032 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/035 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/095 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032371
- (22) 国際出願日: 2017年9月7日(07.09.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-192050 2016年9月29日(29.09.2016) JP
特願 2017-054715 2017年3月21日(21.03.2017) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 尚志 (SATO, Takashi); 〒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). 向山 怜菜 (MUKAIYAMA, Rena); 〒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). 安原 祐一 (YASUHARA, Yuichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: POSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: ポジ型平版印刷版原版及びその製造方法、並びに、平版印刷版の作製方法

(57) Abstract: A positive planographic printing original plate has at least a bottom layer, an intermediate layer, and a top layer, in the stated order, on a support body having a hydrophilic surface or a hydrophilic layer. The bottom layer includes a polymer compound 1 having in a main chain at least one structure selected from the group consisting of a urethane bond, an acetal structure, and a urea bond. The intermediate layer includes a polymer compound 2 having in a side chain at least one structure selected from the group consisting of a sulfone amide group, an active imide group, and a urea bond. The top layer includes a polymer compound 3 having a phenolic hydroxy group. At least one of the three layers contains a UV-absorbing agent. The present invention also provides a method for manufacturing the positive planographic printing original plate, and a method for producing a planographic printing plate using the positive planographic printing original plate.

(57) 要約: ポジ型平版印刷版原版は、親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、下層、中間層及び上層をこの順に少なくとも有し、下層が、ウレタン結合、アセタール構造、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物1を含み、中間層が、スルホンアミド基、活性イミド基、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を側鎖に有する高分子化合物2を含み、上層が、フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物3を含み、上記3層のうち1つ以上の層に赤外線吸収剤を含有する。また、上記ポジ型平版印刷版原版の製造方法、及び、上記ポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法が提供される。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポジ型平版印刷版原版及びその製造方法、並びに、平版印刷版の作製方法
技術分野

[0001] 本開示は、ポジ型平版印刷版原版及びその製造方法、並びに、平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、種々の感光性組成物が可視画像形成材料や平版印刷版材料として使用されている。特に、平版印刷分野における近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力、かつ、小型の物が容易に入手できるようになっている。平版印刷の分野においては、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版は、アルカリ可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収剤（例えば、赤外線吸収染料（IR染料）等とを必須成分とする。このIR染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させる現像抑制剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まり、アルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／151632号

特許文献2：国際公開第2015／152209号

特許文献3：国際公開第01／46318号

特許文献4：特開2004－157459号公報

特許文献5：特開2003－156850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ポジ型平版印刷版原版に要求される性能としては、例えば、露光部の現像性の他、得られた平版印刷版の耐刷性、印刷中に使用されるプレートクリーナー等に対する耐薬品性などがある。このような要求に対して、ポジ型平版印刷版原版では、露光及び現像後に高温加熱処理（いわゆる、バーニング処理）を行うことにより、高い耐刷性が得られるものがある。

また、近年では、紫外線（UV）光照射によって乾燥（硬化）させるUVインキ（紫外線硬化型インキ）は、瞬間乾燥可能なため生産性が高く、一般に溶剤の含有量が少ない、又は、無溶剤のため環境にやさしく、熱をかけなくてもよいため応用範囲が広がることから、注目されて来ている。

このため、平版印刷版としては、油性インキ耐刷性、耐汚れ性、及び、現像性の高いレベルでのバランスを平版印刷版原版に求められていることに加え、UVインキ印刷においても高いレベルで耐刷性と耐汚れ性のバランスが求められるため、UVインキの耐刷性と通常インキ耐刷性を同時に改善する方法が求められていた。

また、バインダー樹脂の一つとして、ウレアポリマーやウレタンポリマー、アセタール樹脂を使うことにより、耐刷性に優れた印刷版が得られることも知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。しかし、ウレアポリマーやウレタンポリマーを用いた印刷版の耐薬品性及び耐刷性を更に高めるために、バーニング処理を行うと、加熱によりポリマーが分解し、かえって耐刷性及び耐薬品性が低下してしまう場合があった。

[0005] また、バインダー樹脂の一つとして、耐薬品性の高いユニットを導入した高分子化合物を用いることで、高い耐薬品性が得られることが知られている（例えば、特許文献3及び4参照）。しかし、このようなポリマーは、上記のポリマーに対して耐刷性に劣る。

そこで、耐刷性が高い一方で耐薬品性に劣るバインダー樹脂を用いた印刷版を、バーニング処理しなくても、耐薬品性が向上する技術が望まれていた

。

また、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版は、画像形成のために、光熱変換剤として赤外線吸収剤を含み、画像記録層が単層、又は、上層及び下層の2層からなる場合が多い。いずれの場合も、画像形成感度を上げるために赤外線吸収剤の添加量を増やすと、露光時に発熱によって低分子成分が揮発あるいは飛散し、露光機内を汚染する、アブレーションという現象が生じる。これに対して、上層と下層の間に中間層（バリア層）を設けて、下層のみに赤外線吸収剤を配して、アブレーションを抑えることが提案されている（特許文献5参照）。しかし、このような中間層は耐薬品性の観点では不十分であり、かつ提案されている下層の高分子化合物では耐刷性が不十分な場合があった。

[0006] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、下層に耐薬品性の低いバインダー樹脂（例えばウレア樹脂やウレタン樹脂）を用いても、バーニング処理なしで耐薬品性及び耐刷性に優れる平版印刷版が得られるポジ型平版印刷版原版を提供することである。

また、本発明の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記ポジ型平版印刷版原版の製造方法、及び、上記ポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、下層、中間層及び上層をこの順に少なくとも有し、上記下層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、ウレタン結合、アセタール構造、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物1を含み、上記中間層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、スルホンアミド基、活性イミド基、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を側鎖に有する高分子化合物2を含み、上記上層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物3を含み

、上記下層、中間層及び上層のうち1つ以上の層に赤外線吸収剤を含有するポジ型平版印刷版原版。

<2> 上記下層が、高分子化合物2を更に含む上記<1>に記載のポジ型平版印刷版原版。

<3> 上記下層において、高分子化合物1と高分子化合物2とが海島構造を形成している上記<2>に記載のポジ型平版印刷版原版。

<4> 上記中間層の厚さが、5nm以上である上記<1>～<3>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<5> 上記中間層の厚さが、10nm以上である上記<1>～<4>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<6> 上記高分子化合物3が、フェノール樹脂、及び、側鎖にフェノール性ヒドロキシ基を有するアセタール樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物である上記<1>～<5>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<7> 上記高分子化合物3が、フェノール性ヒドロキシ基を有するノボラック樹脂である上記<1>～<6>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<8> 上記上層が、赤外線吸収剤を含有する上記<1>～<7>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<9> 上記下層、中間層及び上層のうち少なくとも1つの層に、オニウム塩化合物を含有する上記<1>～<8>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版。

<10> 高分子化合物1及び高分子化合物2を含む塗布液を準備する工程、

親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、上記塗布液を塗布及び乾燥して相分離により下層及び中間層を形成する工程、並びに、

上記中間層上に上層を形成する工程を含む

上記<1>～<9>のいずれか1つに記載のポジ型平版印刷版原版的製造

方法。

< 1 1 > 上記塗布液に含まれる上記高分子化合物 1 と上記高分子化合物 2 との存在比が、質量基準で 9 5 : 5 ~ 5 0 : 5 0 である上記< 1 0 >に記載のポジ型平版印刷版原版の製造方法。

< 1 2 > 上記塗布液に含まれる上記高分子化合物 1 と上記高分子化合物 2 との存在比が、質量基準で 9 0 : 1 0 ~ 6 0 : 4 0 である上記< 1 0 >又は< 1 1 >に記載のポジ型平版印刷版原版の製造方法。

< 1 3 > 上記< 1 >~< 9 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版を画像様に露光する露光工程、及び、露光した平版印刷版原版を pH 8. 5 ~ 1 3. 5 のアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程、をこの順で含む平版印刷版の作製方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一実施形態によれば、下層に耐薬品性の低いバインダー樹脂（例えばウレア樹脂やウレタン樹脂）を用いても、バーニング処理なしで耐薬品性及び耐刷性に優れる平版印刷版が得られるポジ型平版印刷版原版を提供することができる。

また、本発明の他の実施形態によれば、上記ポジ型平版印刷版原版の製造方法、及び、上記ポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

また、本願明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないア

ルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

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

本開示において、「主鎖」とは樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは主鎖から枝分かれしている分子鎖を表す。

本開示において、「水不溶性」とは、25℃の水に溶解しないか、又は、溶解しても0.1質量%未満であることを示し、また、「アルカリ水溶液に可溶な」とは、化合物が、25℃のアルカリ水溶液（pH：10）に0.1質量%以上溶解することを示す。

また、本開示における重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、特に断りのない限り、TSKGel G_{MH}×L、TSKGel G_{4000H}×L、TSKGel G_{2000H}×L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析装置により、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0010]（ポジ型平版印刷版原版）

本開示のポジ型平版印刷版原版（以下、単に「平版印刷版原版」ともいう。）は、親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、下層、中間層及び上層をこの順に少なくとも有し、上記下層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、ウレタン結合、アセタール構造、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物1を含み、上記中間層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、スルホンアミド基、活性イミド基、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造

を側鎖に有する高分子化合物 2 を含み、上記上層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物 3 を含み、上記下層、中間層及び上層のうち 1 つ以上の層に赤外線吸収剤を含有する。

なお、上記下層、中間層及び上層は、全体として、画像記録層（感光層）として機能する層である。

[0011] 本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、耐薬品性の低いバインダー樹脂（例えばウレア樹脂やウレタン樹脂）を用いても、バーニング処理なしで耐薬品性及び耐刷性に優れる平版印刷版が得られるポジ型平版印刷版原版を提供することができることを見出した。

これによる優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

UV 照射による光硬化効率を重視するため、UV インキは油性インキに対して、モノマーや開始剤の含有量が高く、溶剤が少ない。このことから、UV インキの耐刷性を改善する手段は、通常インキ耐刷性を改善する手段とは異なり、モノマーや開始剤のような油性インキ中の溶剤よりも高極性の低分子成分に対してダメージを受けにくい（耐薬品性が高い）ことが求められると考えられる。

油性インキ耐刷性には優れるが耐薬品性の低い高分子化合物 1 を含む下層の上に、耐薬品性に優れる高分子化合物 2 を含む中間層を形成することにより、耐薬品性の低い高分子化合物 1 を溶解するような薬品が下層まで浸透しにくい膜が形成されるため、下層が UV インキによるダメージを受けにくくなったと推定している。

更に、上記中間層を設けることにより、画像形成性も向上できる。これは中間層がない場合、上層塗布乾燥時に上層塗布液中の溶剤によって、耐薬品性の低い高分子化合物 1 を含む下層が一部溶解し、層間混合が生じることがあるが、耐薬品性の高い高分子化合物 2 を含む中間層を設けることで、上層の溶剤が下層に浸透することも抑止でき、露光による画像形成の機能を担う

上層が、その機能を十分に発揮することが可能になると推定している。

[0012] <下層>

本開示に係るポジ型平版印刷版原版は、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、ウレタン結合、アセタール構造、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物 1 を含む下層を有する。

高分子化合物 1 としては、ウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物、又は、アセタール構造を主鎖に有する高分子化合物が好ましく挙げられる。

[0013] <<ウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物>>

本開示に用いられるウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物は、従来公知のものであれば特に制限はないが、例えば、以下のウレア樹脂や、ウレタン樹脂が好ましく使用される。

[0014] [ウレア樹脂]

本開示において、主鎖がウレア結合により形成されているポリマーをウレア樹脂とする。

本開示において、「ウレア結合」は、式： $-NR^1CONR^2-$ で表される。本開示においては、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）であることが好ましく、水素原子又は炭素数 5 以下のアルキル基であることがより好ましい。

[0015] ウレア結合は、如何なる手段を用いて形成されてもよいが、イソシアネート化合物とアミン化合物との反応で得ることができる。また、1, 3-ビス（2-アミノエチル）ウレア、1, 3-ビス（2-ヒドロキシエチル）ウレア、1, 3-ビス（2-ヒドロキシプロピル）ウレア等のように、末端にヒ

ドロキシ基又はアミノ基を有するアルキル基で置換されたウレア化合物を原料として合成してもよい。

[0016] 原料として使用する上記イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネート化合物であれば特に制限なく使用可能であるが、ジイソシアネート化合物が好ましい。

ポリイソシアネート化合物として、例えば、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネート酸イソホロン、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、9H-フルオレン-2, 7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2, 7-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン等が挙げられる。

[0017] 原料として使用する上記アミン化合物としては、分子内にアミノ基を2つ以上有するポリアミン化合物であれば特に制限なく使用可能であるが、ジアミン化合物が好ましい。

ポリアミン化合物として、例えば、2, 7-ジアミノ-9H-フルオレン、3, 6-ジアミノアクリジン、アクリフラビン、アクリジンイエロー、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4-(フェニルジアゼニル)ベンゼン-1, 3-ジアミン、1, 5-

ジアミノナフタレン、1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、1, 7-ジアミノヘプタン、N, N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、m-キシリレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ベンゾグアナミン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン、6-クロロ-2, 4-ジアミノピリミジン、2-クロロ-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

これらのポリアミン化合物にホスゲン又はトリホスゲンを反応させて、ポリイソシアネートを合成し、原料として用いてもよい。

[0018] [ウレタン樹脂]

本開示では、主鎖がウレタン結合により形成されているポリマーをウレタン樹脂という。本開示において、「ウレタン結合」は、式： $-O-C(=O)-N-R^3-$ で表される。ここで、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）であることが好ましく、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

[0019] ウレタン結合は、如何なる手段を用いて形成されてもよいが、イソシアネート化合物とヒドロキシ基を有する化合物との反応により得ることができる。

原料として用いるイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネート化合物が好ましく、ジイソシアネート化合物が更に好ましい。ポリイソシアネート化合物としては、上記ウレタ結合

を形成する原料として挙げたポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

原料として用いるヒドロキシ基を有する化合物としては、ポリオール化合物、アミノアルコール化合物、アミノフェノール化合物、アルキルアミノフェノール化合物等を挙げることができるが、好ましくはポリオール化合物又はアミノアルコール化合物である。

ポリオール化合物は、分子内に少なくとも2つ以上のヒドロキシ基を有する化合物であり、好ましくはジオール化合物である。又、分子内にエステル結合又はエーテル結合を有していてもよい。ポリオール化合物として、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)等を挙げることができる。

アミノアルコール化合物は、分子内にアミノ基とヒドロキシ基とを有する化合物であり、更に分子内にエーテル結合を有していてもよい。アミノアルコールとして、例えば、アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール等を挙げることができる。

[0020] 本開示に用いられるウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物は、酸基を更に有することが好ましい。

上記酸基としては、フェノール性ヒドロキシ基、スルホンアミド基、活性イミド基及びカルボキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1つの基であ

ることが好ましく、フェノール性ヒドロキシ基又はスルホンアミド基であることがより好ましい。

上記酸基は、ポリマーの主鎖、側鎖のどちらに有してもよいが、主鎖に有することが好ましい。

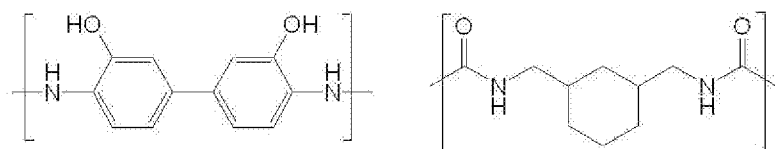
[0021] 上記下層におけるウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物の含有量は、下層の全質量に対し、10質量%～95質量%であることが好ましく、20質量%～90質量%であることがより好ましく、30質量%～85質量%であることが更に好ましい。

本開示に用いられるウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物の重量平均分子量は、10,000～300,000であることが好ましく、15,000～200,000であることがより好ましく、20,000～150,000であることが更に好ましい。

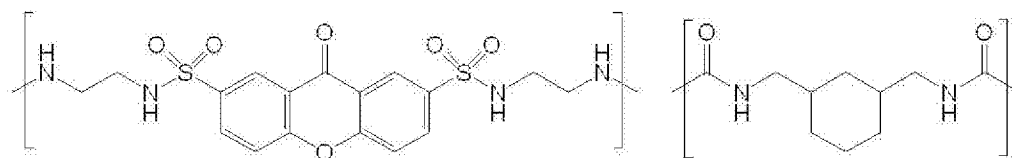
[0022] 以下に本開示に用いられるウレア結合及びウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物の具体例を示すが、本開示は、これらに限定されるものではない。なお、下記式PU-5中、括弧の右下の数値は構成単位の含有モル比を表す。また、下記式PU-1～式PU-5は、炭化水素の炭素原子及び水素原子を省略した形での記載としている。

[0023]

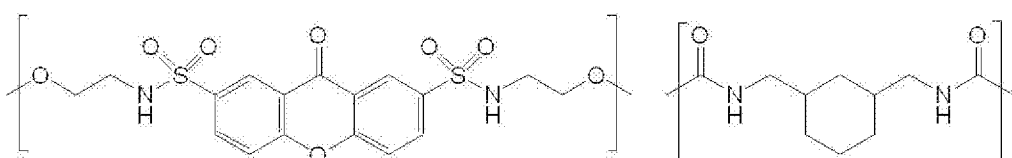
[化1]



式PU-1

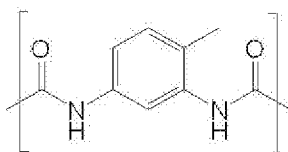
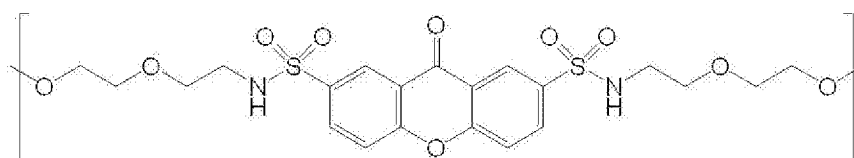


式PU-2

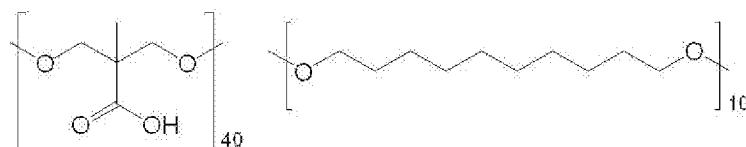
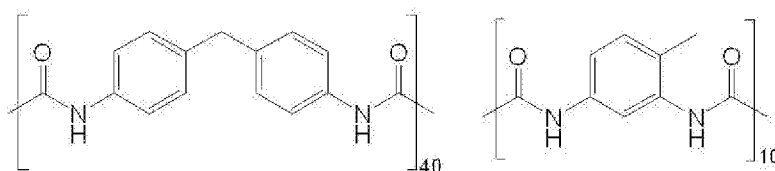


式PU-3

[0024] [化2]



式PU-4



式PU-5

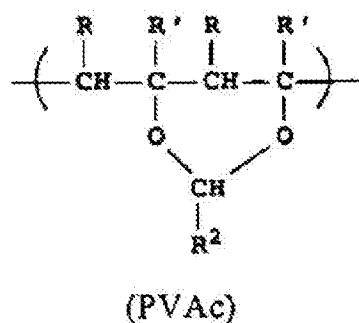
[0025] <<アセタール構造を主鎖に有する高分子化合物>>

本開示では、アセタール構造を主鎖に有する高分子化合物として、ポリビニルアセタールを用いることもできる。

ポリビニルアセタールは、構成繰返し単位の少なくとも50モル%（約50モル%～約75モル%、より典型的には少なくとも60モル%）がアセタール含有構成繰返し単位である限り、アセタール含有構成繰返し単位以外の構成繰返し単位を含む。このような高分子の場合、非アセタール含有構成繰返し単位は、同じか又は異なるペンダントフェノール基を有していてもよく、あるいは、これらはペンダントフェノール基を有さない構成繰返し単位であってもよく、あるいは、これらは両タイプの構成繰返し単位を含んでもよい。例えば、ポリ（ビニルアセタール）は、イタコン酸又はクロトン酸基を含む構成繰返し単位を含むこともできる。加えて、ペンダントフェノール基を含む構成繰返し単位がある場合、これらの構成繰返し単位は、種々異なるフェノール基を有することもできる（例えば、ポリビニルアセタールは、アセタール含有構成繰返し単位と、異なるペンダントフェノール基を含む2種又は3種以上の異なるタイプの構成繰返し単位とを有することもできる。）。さらに他の態様において、ポリビニルアセタール中のわずかなモル量（20モル%未満）のアセタール基を、環状無水物又はイソシアネート化合物、例えばトルエンスルホニルイソシアネートと反応させることができる。

[0026] また、ポリビニルアセタールとしては、フェノール樹脂（例えばノボラック樹脂）、又は約40～約80モル%のアセタール含有構成繰返し単位を有するポリビニルアセタールを含むものが挙げられる。例えば、ポリビニルアセタールは、下記構造（PVAc）：

[0027] [化3]



[0028] によって表される、総構成繰返し単位を基準として少なくとも40モル%且つ最大80モル%までの構成繰返し単位を含むポリビニルアセタールが好適に挙げられる。

[0029] 構造(PVAc)において、R及びR'はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6の置換型若しくは無置換型の線状若しくは分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、neo-ペンチル基、1-メチルブチル基及びイソヘキシル基)、環内炭素数3~6の置換型又は無置換型シクロアルキル環(例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基及びシクロヘキシル基)、又は、ハロゲノ基(例えばフルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基)である。好ましくは、R及びR'はそれぞれ独立に、水素原子、置換型若しくは無置換型メチル基又はクロロ基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

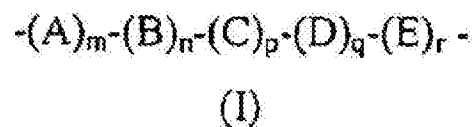
また、ポリビニルアセタール内の異なる構成繰返し単位のR及びR'基は、同じであっても、異なってもよい。

[0030] R²は置換型若しくは無置換型フェノール基、置換型若しくは無置換型ナフトール基、又は置換型若しくは無置換型アントラセノール基である。これらのフェノール基、ナフトール基及びアントラセノール基は、必要に応じて最大3つの追加の置換基を有することができ、これらには、追加のヒドロキシ基、メトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアリールオキシ基、ハロメチル基、トリハロメチル基、ハロゲノ基、ニトロ基、アゾ基、チオヒドロキシ基、チオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、エテニル基、カルボキシアルキル基、フェニル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び複素脂環式基が挙げられる。中でも、R²は、無置換型フェノール基又はナフトール基、例えば2-ヒドロキシフェニル基又はヒドロキシナフチル基が好ま

しく挙げられる。

[0031] また、好ましいポリビニルアセタールは、上記構成繰返し単位を含む下記構造 (I) :

[0032] [化4]

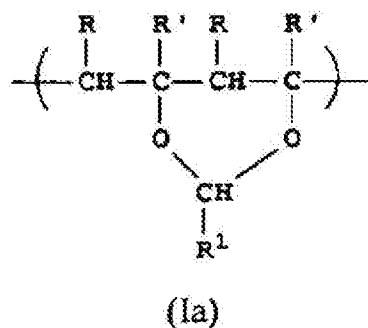


[0033] によって表され、

上記式中 :

Aは、下記構造 (I a) :

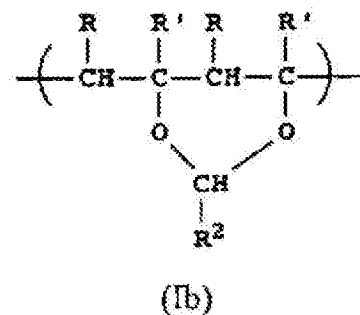
[0034] [化5]



[0035] によって表される構成繰返し単位を表し、

Bは、下記構造 (I b) :

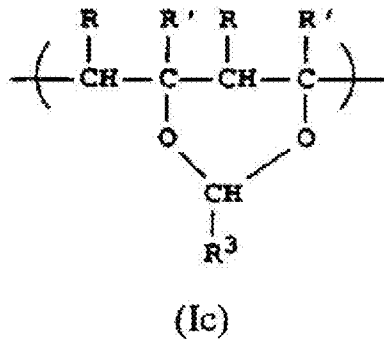
[0036] [化6]



[0037] によって表される構成繰返し単位を表し、

Cは、下記構造 (I c) :

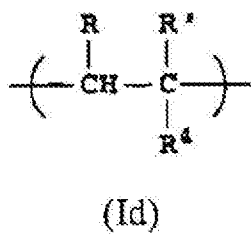
[0038] [化7]



[0039] によって表される構成繰返し単位を表し、

Dは、下記構造 (I d) :

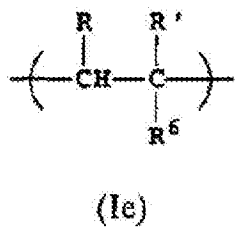
[0040] [化8]



[0041] によって表される構成繰返し単位を表し、

Eは、下記構造 (I e) :

[0042] [化9]



[0043] によって表される構成繰返し単位を表し、

mは5～40モル% (より好ましくは15～35モル%) であり、nは10～60モル% (より好ましくは20～40モル%) であり、pは0～20モル% (より好ましくは0～10モル%) であり、qは1～20モル% (よ

り好ましくは1～15モル%)であり、そしてrは5～49モル% (より好ましくは15～49モル%)であることが好ましい。

[0044] R、R'、R¹及びR²は、下記以外は、構造(PVAc)に関して上で規定された通りである。

R¹はそれぞれ独立に、炭素数1～6の置換型又は無置換型アルキル基であることが好ましく、n-プロピル基であることがより好ましい。

[0045] R³は、炭素数2～4の置換型若しくは無置換型アルキニル基(例えばエチニル基)、又は、置換型若しくは無置換型フェニル基(例えばフェニル基、4-カルボキシフェニル、カルボキシアルキレンオキシフェニル基及びカルボキシアルキルフェニル基)を表し、カルボキシアルキルフェニル基、4-カルボキシフェニル基、又は、カルボキシアルキレンオキシフェニル基であることが好ましい。

R⁴は、-O-C(=O)-R⁵基を表し、R⁵は、炭素数1～12の置換型若しくは無置換型アルキル基、又は、芳香環内炭素数6若しくは10の置換型若しくは無置換型アリール基を表し、炭素数1～6の置換型又は無置換型アルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R⁶は、ヒドロキシ基を表す。

[0046] 構造(1)内の構成繰り返し単位の比によって示されるように、ポリビニルアセタールは、存在する異なる構成繰り返し単位の数に応じて少なくとも四量体となることができる。例えば、構造(1a)から(1e)までの規定された構成繰り返し単位のうちのいずれかから形成された複数のタイプの構成繰り返し単位があってもよい。例えば構造(1)のポリビニルアセタールは、異なるR¹を有する構造(1a)で表される構成繰り返し単位を有していてもよい。このような多様な構成繰り返し単位は、構造(1b)～(1e)のいずれかによって表される構成繰り返し単位にも当てはまる。

[0047] 構造(1)によって表されるポリビニルアセタールは、構造(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)によって規定されたものの以外の構成繰り返し単位を含有してよく、このような構成繰り返し単位は当業者には

明らかである。従って、構造（１）は最も広い意味において、規定された構成繰返し単位に限定されることはないが、しかしいくつかの態様の場合には、構造（１）内の構成繰返し単位だけが存在する。

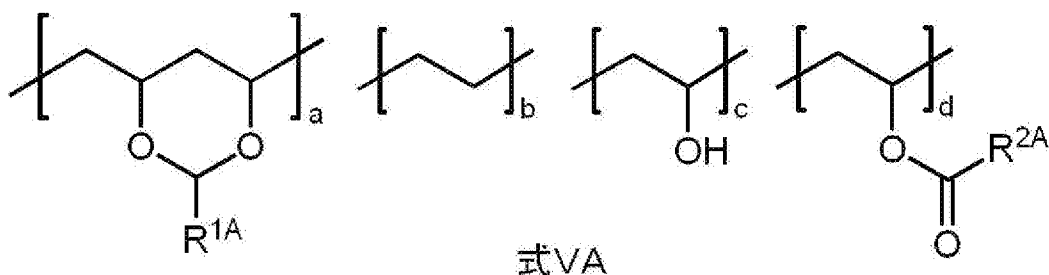
[0048] 本明細書中に記載されたポリビニルアセタールは、米国特許第 6, 5 4 1, 1 8 1

号明細書に記載されたものを含む公知の出発材料及び反応条件を用いて調製することができる。

例えば米国特許第 4, 6 6 5, 1 2 4 号 (Dhillon 他)、同第 4, 9 4 0, 6 4 6 号 (Pawlowski)、同第 5, 1 6 9, 8 9 8 号 (Walls 他)、同第 5, 7 0 0, 6 1 9 号 (Dwars 他)、及び同第 5, 7 9 2, 8 2 3 号 (Kim 他) の各明細書、及び特開平 9-328519 号公報 (Yoshinaga) に記載されているような公知の標準的な方法に従って、ポリビニルアルコールのアセタール化が行われる。

[0049] また、ポリビニルアセタールとしては、下記式 V A で表されるポリビニルアセタールが好ましい。

[0050] [化 10]



[0051] 式 V A 中、 R^{1A} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、又は、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、 R^{2A} はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、 a 、 b 、 c 及び d は各構成単位のリモル比を表す。

[0052] 式 V A における R^{1A} はそれぞれ独立に、アルキル基、カルボキシ基、又は、ヒドロキシ基を有するアリール基であることが好ましく、ヒドロキシ基を有するアリール基であることがより好ましく、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2,3-ジヒドロ

キシフェニル基、2, 4-ジヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル基、2, 6-ジヒドロキシフェニル基、2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル基、1-(2-ヒドロキシ)ナフチル基、2-(3-ヒドロキシ)ナフチル基、又は、3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基であることが更に好ましい。

式VAにおける R^{2A} はそれぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0053] 式VAにおけるaは、10モル%~50モル%であることが好ましく、15モル%~45モル%であることがより好ましく、20モル%~35モル%であることが更に好ましい。式VAにおけるbは、15モル%~60モル%であることが好ましく、20モル%~50モル%であることがより好ましく、25モル%~45モル%であることが更に好ましい。式VAにおけるcは、10モル%~60モル%であることが好ましく、15モル%~50モル%であることがより好ましく、20モル%~30モル%であることが更に好ましい。式VAにおけるdは、0モル%~10モル%であることが好ましく、モル%0~3モル%であることがより好ましく、0モル%~1モル%であることが更に好ましい。

[0054] 本開示に用いられるポリビニルアセタールの重量平均分子量(Mw)は、1,500以上であることが好ましく、3,000以上300,000以下であることがより好ましく、10,000以上150,000以下であることが更に好ましい。

[0055] 高分子化合物1は、薄い膜厚であっても、より高い耐刷性を発揮する観点からは、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を主鎖に有する高分子化合物であることが好ましく、アルカリ可溶性の観点から、ウレタン結合を主鎖に有する高分子化合物がより好ましい。

また、下層には、後述する赤外線吸収剤、酸発生剤、界面活性剤などの成

分が含まれていてもよい。

[0056] 更に、下層は、得られる平版印刷版における耐刷性及び耐薬品性の観点から、後述する高分子化合物2を更に含むことが好ましく、高分子化合物1及び高分子化合物2により少なくとも形成された海島構造を有していることがより好ましい。

また、上記海島構造において、高分子化合物2が島（不連続相、分散相）を形成していることが好ましい。下層中にも高耐薬品性である高分子化合物2を島状に配することで、連続相（海側）となる高耐刷性の高分子化合物1により発現する耐刷性を大きく損なうことなく、耐薬品性を向上することができる。これは高分子化合物2が島状に分布することで、高分子化合物1による連続相の本来の膜強度を低減することなく、薬品の浸透を抑制することができるためと考えられる。

[0057] 下層において、高分子化合物1を、1種単独で含有していても、2種以上含有していてもよい。

また、下層において、高分子化合物2を、1種単独で含有していても、2種以上含有していてもよい。

下層における高分子化合物1の含有量は、下層の全質量に対し、10質量%～95質量%であることが好ましく、20質量%～90質量%であることがより好ましく、30質量%～85質量%であることが更に好ましい。

また、下層における高分子化合物1及び高分子化合物2の総含有量は、下層の全質量に対し、20質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることがより好ましく、65質量%～90質量%であることが更に好ましい。

[0058] <中間層>

本開示に係るポジ型平版印刷版原版は、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、スルホンアミド基、活性イミド基、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を側鎖に有する高分子化合物2を含む中間層を有する。

高分子化合物 2 は、上記高分子化合物 1 とは異なり、高分子化合物とは相溶しないことが好ましい。相溶しない高分子化合物 2 を用いることで、耐刷性の高い下層と、より耐薬品性の高い中間層が得られる。

また、高分子化合物 2 は、画像記録層の形成性、並びに、得られる平版印刷版における耐刷性及び耐薬品性の観点から、高分子化合物 1 及び高分子化合物 3 と異なる高分子化合物であることが好ましい。

高分子化合物 2 における側鎖のスルホンアミド基は、 $-SO_2NH_2$ だけでなく、スルホンアミド基の窒素原子上の水素原子がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等で置換された基も含まれる。

[0059] <<スルホンアミド基及び活性イミド基よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を側鎖に有する高分子化合物>>

スルホンアミド基を側鎖に有する高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、あるいは上記モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1 分子中に、窒素原子上に少なくとも 1 つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $-NH-SO_2-$ と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ 1 つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリール基、又は、ビニロキシ基と、置換若しくはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

[0060] 活性イミド基を側鎖に有するアルカリ可溶性樹脂は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1 分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、又は、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

[0061] 更に、高分子化合物2としては、上記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び、活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を共重合させた高分子化合物、あるいはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50：50から5：95の範囲にあることが好ましく、40：60から10：90の範囲にあることが特に好ましい。

[0062] 本開示において、アルカリ可溶性樹脂が上記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は、活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性及び現像ラチチュードの向上効果の観点から、アルカリ可溶性を付与するモノマーは、共重合に使用するモノマーの全モル量に対し、10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。

[0063] 上記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及び、メタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ

ル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

[0064] (m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

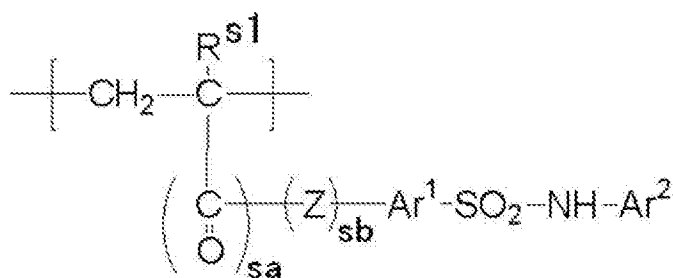
(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

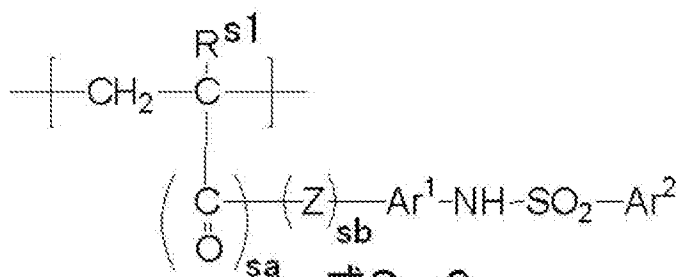
[0065] また、高分子化合物2としては、下記式S-1で表される構成単位及び下

記式 S-2 で表される構成単位のうち少なくとも 1 種を有するポリマーが好ましく挙げられる。

[0066] [化11]



式 S-1



式 S-2

[0067] 式 S-1 及び式 S-2 中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ は水素原子又はアルキル基を表す。Z は ---O--- 又は $\text{---NR}^{\text{s}2}\text{---}$ を表し、ここで $\text{R}^{\text{s}2}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、少なくとも 1 方はヘテロ芳香族基である。 s a 及び s b はそれぞれ独立に、0 又は 1 を表す。

[0068] 式 S-1 中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ は水素原子又はアルキル基を表すが、アルキル基は、置換若しくは非置換のアルキル基であり、置換基を有しないものが好ましい。 $\text{R}^{\text{s}1}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられる。 $\text{R}^{\text{s}1}$ は好ましくは水素原子又はメチル基である。

Z は ---O--- 又は $\text{---NR}^{\text{s}2}\text{---}$ を表し、好ましくは、 $\text{---NR}^{\text{s}2}\text{---}$ を表す。ここで $\text{R}^{\text{s}2}$ は、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、又は置換若しくは非置換のアルキニル基を表し、好ましくは水素原子又は非置換のアルキル基であり、より好ましくは水素原子であ

る。

s_a 及び s_b はそれぞれ独立に、0 又は 1 を表し、好ましい態様は、 s_a が 0 で且つ s_b が 1 である場合であり、更に好ましくは s_a 及び s_b がともに 0 の場合であり、最も好ましくは s_a 及び s_b がともに 1 の場合である。

更に詳細には、上記構成単位において、 a が 0 で且つ b が 1 である場合、 Z は好ましくは O である。また、 s_a 及び s_b がいずれも 1 である場合、 Z は好ましくは NR^{s2} であり、ここで R^{s2} は、水素原子であることが好ましい。

[0069] Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、少なくとも 1 方はヘテロ芳香族基である。 Ar^1 は 2 価の芳香族基であり、 Ar^2 は 1 価の芳香族基である。これら芳香族基は、芳香環を構成する水素原子の 1 つ又は 2 つが連結基と置き換わって形成された置換基である。

このような芳香族基における芳香環及び複素芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭化水素芳香環から選択されるものであってもよく、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジンなどの複素芳香環から選択されるものであってもよい。

また、これら複数の環が縮合して、例えば、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、インダゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、キナゾリン、ベンゾイミダゾール、又は、ベンゾトリアゾールのような縮合環の態様をとるものであってもよい。

[0070] これらの芳香族基、ヘテロ芳香族基は、更に置換基を有するものであってもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基又はそのアルキルエステル、スルホン酸

基又はそのアルキルエステル、ホスフィン酸基又はそのアルキルエステル、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは、これらが複数結合してなる置換基などが挙げられ、これらの置換基が、更にここに挙げた置換基を有するものであってもよい。

[0071] $A r^2$ は好ましくは、置換基を有していてもよい複素芳香族基であり、より好ましくは、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、及び、オキサジアゾールよりなる群から選択される窒素原子を含む複素芳香環が挙げられる。

[0072] 式S-1又は式S-2で表される構成単位（ただし、モノマー単位として換算する。）の含有量は、高分子化合物におけるモノマー単位の全量に対し、10モル%～100モル%であることが好ましく、20モル%～90モル%がより好ましく、30モル%～80モル%が更に好ましく、30モル%～70モル%が特に好ましい。

[0073] このような構成単位を含む高分子化合物は、上記式S-1又は式S-2で表される構成単位以外に、他の構成単位を含む共重合体であってもよい。

他の構成単位としては、モノマーの側鎖構造に、アルキル基、アリール基などの置換基を有する疎水性のモノマーや、モノマーの側鎖構造に、酸性基、アミド基、ヒドロキシ基又はエチレンオキシド基などを有する親水性のモノマーなどが挙げられ、これらより目的に応じて適宜選択することができるが、共重合させるモノマー種の選択は、特定ポリマーのアルカリ可溶性を損なわない範囲でなされることを要する。

[0074] 他の共重合成分としては、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、N-置換マレイミド、（メタ）アクリル酸エステル、ポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、スチレンスルホン酸、o-、p-、又はm-ビニルベンゼン酸、ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクタム、N

ービニルピロリジン、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、グリシジル（メタ）アクリレート、加水分解ビニルアセテート、ビニルホスホン酸などが挙げられる。これらの中でも、好ましい共重合成分としては、N-ベンジル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸などが挙げられる。

[0075] 上記式S-1で表される構成単位及び上記式S-2で表される構成単位のうち少なくとも1種を有するポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、10,000～500,000の範囲であることが好ましく、10,000～200,000の範囲であることがより好ましく、10,000～100,000の範囲であることが特に好ましい。また、重量平均分子量（ M_w ）は、10,000～1,000,000の範囲であることが好ましく、20,000～500,000の範囲であることがより好ましく、20,000～200,000の範囲であることが特に好ましい。

[0076] <<ウレア結合を側鎖に有する高分子化合物>>

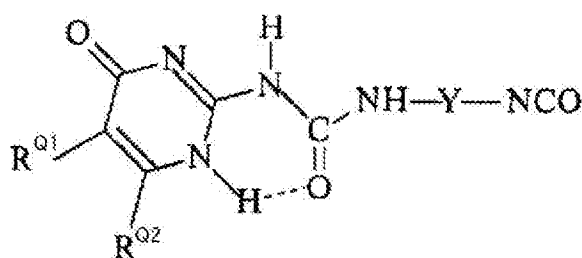
ウレア結合を側鎖に有する高分子化合物としては、後述するQH B-変性ノボラック樹脂が挙げられる。

QH B-変性ノボラック樹脂は、その他の分子または分子の部分の類似の又は補足の単位と4個又はそれ以上、典型的には4個の水素結合を形成できる構造的な特徴、すなわちQH B（4重水素結合形成）単位を含む。QH B単位は、もう1つのQH B単位に対し少なくとも4個の水素結合を経て結合され得る単位である。お互いに少なくとも4個の水素結合を対で形成するポリマー材料は、S i j b e s m aの米国特許第6,320,018号明細書に開示されている。QH B単位は、好ましくは実質的に平で、硬直した構造を有する。特に、その単位は、好ましくは1又はそれ以上の平らな6員環を含む。好ましくは、QH B単位は、2個の連続した供与部位、それに続く2個の受容部位を有する。1つの好ましい実施態様は、QH B単位はイソシトシン単位（イソシトシン部分）であり、QH B変性ポリマー分子は、少なくとも2個のイソシトシン単位を含む。

[0077] QH B変性ポリマーは、例えば6-アルキルイソシトシン、典型的には6

ーメチルイソシトシンのようなイソシトシンをイソシアネートと反応させて、イソシトシン／イソシアネート付加物、すなわち4重水素結合形成体（QHBE）を作り出すことにより製造され得る。4重水素結合形成体は、QHBE変性ポリマーを製造するために適当なポリマーと反応させられる。6ーメチルイソシトシン／イソシアネートモノ付加物、すなわちQHBEは下記の式で表される。

[0078] [化12]



[0079] 式中、 R^{Q1} は、水素原子を表し、 R^{Q2} はメチル基を表し、Yは、式： $Y(NCO)_2$ によって表されるジイソシアネートから誘導されたヒドロカルビレン基を表す。

[0080] ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、好ましいジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、それらの2量体、それらのジオールとの付加体、及び、それらの混合物が挙げられる。中でも、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

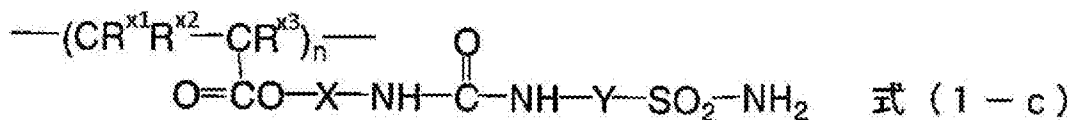
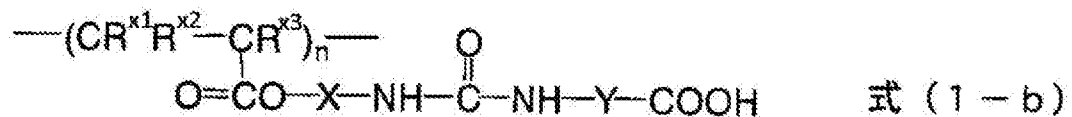
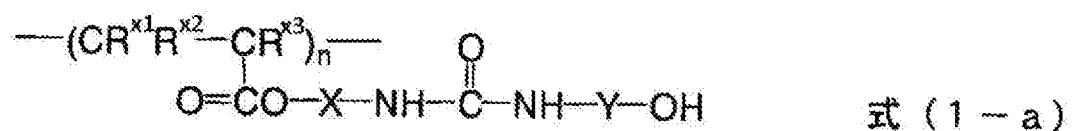
[0081] 1モルのイソシトシンと1モルのジイソシアネートとの反応は、QHBEを製造し、それは自然に2量化して、4個の熱可逆性水素結合によって結合された2量体化されたモノ付加体を形成するだろう。生成した2量化されたQHBEは、それぞれの末端に遊離のイソシアネート基を有し、そのイソシアネート基は、ノボラック樹脂と反応して、QHBE変性ノボラック樹脂を製造することができる。

[0082] QHBE中の未反応のジイソシアネートは、2分子のポリマーとの反応に

よってポリマーを架橋することができる。未反応のジイソシアネートによる未変性のポリマーの架橋を避けるために、過剰のイソシアネート、すなわち約10～20%モル過剰で好ましくは使用される。しかしながら、過剰のイソシトシンは、更にQHBEと反応して2個のイソシトシン単位を有する付加体を与える。より低いオーダーの付加体の形成を最大化するために、過剰のジイソシアネートがQHBE形成反応の初期の段階で存在するように、イソシトシンはジイソシアネートにゆっくりと加えられる。

[0083] また、ウレア結合を側鎖に有する高分子化合物としては、下記式(1-a)～式(1-c)のいずれかで表される構成単位を有するビニル重合系又は縮重合系の高分子化合物、又は側鎖にウレア結合を有するノボラック樹脂が、特に好適に挙げられる。更に、側鎖に、ウレア結合に加え、アルカリ水溶液可溶性に寄与するような官能基が存在することが、感度の向上という観点から好ましい。

[0084] [化13]



[0085] 上記式(1-a)～(1-c)において、 R^{x1} 及び R^{x2} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、又はそれらの塩を表す。 R^{x3} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を表す。 X は、2価の連結基を表し、例えば置換基を有してもよいアルキレン基又はフェニレン基等が好適に挙げられる。 Y は置換基を有しても

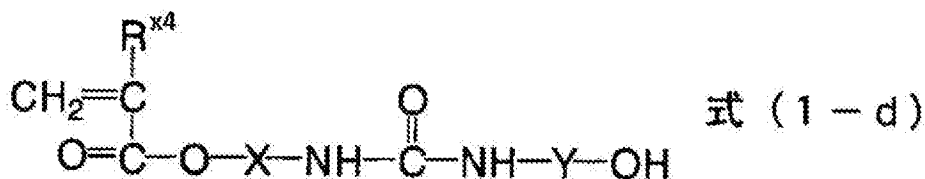
よい2価の芳香族基を表し、例えば、置換基を有してもよいフェニレン基又はナフチレン基が好適に挙げられる。

[0086] 上記式(1-a)～(1-c)のいずれかで表される構成単位の、高分子化合物における含有量としては、対応するモノマーの仕込み比で10～80モル%含まれる共重合体であることが好ましく、15～70モル%がより好ましく、20～60モル%が特に好ましい。

[0087] 上記式(1-a)～(1-c)のいずれかで表される構成単位を有する高分子化合物の製造方法としては、特に制限はなく、公知の種々の方法で製造することが可能であり、例えば、重合性単量体を、重合開始剤を用いて溶媒中で重合する方法等が挙げられる。

[0088] 上記重合性単量体を、重合開始剤を用いて溶媒中で重合する方法において、上記重合性単量体としては、1分子中に1以上のウレア結合と、1以上の重合可能な不飽和結合とを有する単量体であり、例えば、下記式(1-d)で表される化合物等が好適に挙げられる。

[0089] [化14]



[0090] 式(1-d)において、 R^{x4} は、水素原子又はアルキル基を表す。Xは2価の連結基を表し、例えば、置換基を有してもよいアルキレン基又はフェニレン基が挙げられる。Yは、置換基を有してもよい2価の芳香族基を表し、例えば、置換基を有してもよいフェニレン基又はナフチレン基が挙げられる。

[0091] 上記式(1-d)で表される化合物としては、例えば、1-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)メチルアクリレート、1-(N'-(3-ヒドロキシフェニル)ウレイド)メチルアクリレート、1-(N'-(2-ヒドロキシフェニル)ウレイド)メチルアクリレート、1-(N'-(3-

ーヒドロキシー4ーメチルフェニル) ウレイド) メチルアクリレート、1ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) ウレイド) メチルアクリレート、1ー(N'ー(5ーヒドロキシナフチル) ウレイド) メチルアクリレート、1ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーフェニルフェニル) ウレイド) メチルアクリレート、2ー(N'ー(4ーヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(3ーヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(2ーヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(3ーヒドロキシー4ーメチルフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(5ーヒドロキシナフチル) ウレイド) エチルアクリレート、2ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーフェニルフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、4ー(N'ー(4ーヒドロキシフェニル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(3ーヒドロキシフェニル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(2ーヒドロキシフェニル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(3ーヒドロキシー4ーメチルフェニル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(5ーヒドロキシナフチル) ウレイド) ブチルアクリレート、4ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーフェニルフェニル) ウレイド) ブチルアクリレートの如きアクリレート誘導体：1ー(N'ー(4ーヒドロキシフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(3ーヒドロキシフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(2ーヒドロキシフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(3ーヒドロキシー4ーメチルフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(5ーヒドロキシナフチル) ウレイド) メチルメタクリレート、1ー(N'ー(2ーヒドロキシー5ーフェニルフェニル) ウレイド) メチルメタクリレート、2ー(N'ー(4ーヒドロキシフ

エニル)ウレイド)エチルメタクリレート、2-(N'-(3-ヒドロキシ
 フェニル)ウレイド)エチルメタクリレート、2-(N'-(2-ヒドロキシ
 フェニル)ウレイド)エチルメタクリレート、2-(N'-(3-ヒドロ
 キシー-4-メチルフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート、2-(N'
 -(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ウレイド)エチルメタクリレー
 ト、2-(N'-(5-ヒドロキシナフチル)ウレイド)エチルメタクリレ
 ート、2-(N'-(2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)ウレイド)
 エチルメタクリレート、4-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド
)ブチルメタクリレート、4-(N'-(3-ヒドロキシフェニル)ウレイ
 ド)ブチルメタクリレート、4-(N'-(2-ヒドロキシフェニル)ウレ
 イド)ブチルメタクリレート、4-(N'-(3-ヒドロキシ-4-メチル
 フェニル)ウレイド)ブチルメタクリレート、4-(N'-(2-ヒドロキ
 シー-5-メチルフェニル)ウレイド)ブチルメタクリレート、4-(N'
 -(5-ヒドロキシナフチル)ウレイド)ブチルメタクリレート、4-(N'
 -(2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)ウレイド)ブチルメタクリレ
 ートのようなメタクリレート誘導体等が挙げられる。これらは、1種単独で
 使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0092] 上記重合性単量体は、ウレア結合に基づく赤外線吸収スペクトルの1, 6
 00 cm⁻¹~1, 700 cm⁻¹に特性吸収を持つため、赤外線吸収スペクトル
 の測定により、同定することができる。また、融点、プロトンNMR等での
 同定も可能である。

例えば、上述の具体例中、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレ
 イド)エチルメタクリレートは、融点が131℃~133℃であり、水酸基
 及び上記ウレア結合に基づくIRスペクトルの吸収から同定可能である。

[0093] また、上記式(1-d)で表される化合物以外にも、例えば、2-(N'
 -(4-カルボキシルフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-(N'
 -(4-スルファモイルフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-
 (N'-(4-スルホフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-(N

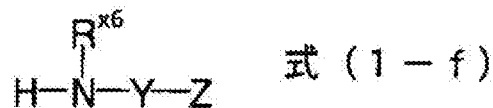
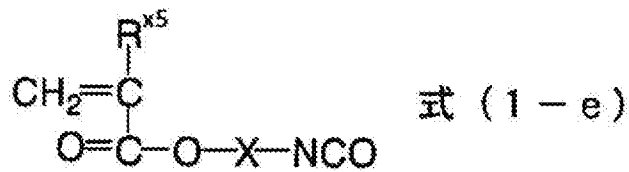
’－（４－ホスホノフェニル）ウレイド）エチルアクリレート等のような酸性基を有するアクリレート類：２－（N’－（４－カルボキシフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（４－スルファモイルフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（４－スルホフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（４－ホスホノフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート等のような酸性基を有するメタクリレート類：２－（N’－メチルウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－プロピルウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－フェニルウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－（４－メチルフェニル）ウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－（２－メチルフェニル）ウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－ナフチルウレイド）エチルアクリレート、２－（N’－（２－フェニルフェニル）ウレイド）エチルアクリレート等のような酸性基を有していないアクリレート類：２－（N’－メチルウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－プロピルウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－フェニルウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（４－メチルフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（２－メチルフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－ナフチルウレイド）エチルメタクリレート、２－（N’－（２－フェニルフェニル）ウレイド）エチルメタクリレート等のような酸性基を有していないメタクリレート類等の重合性単量体が好ましく挙げられる。

[0094] 上述の具体例中、２－（N’－（４－カルボキシフェニル）ウレイド）エチルメタクリレートは、分解温度が２２０℃であり、カルボキシ基及び上記ウレア結合に基づくIRスペクトルの吸収から同定可能である。

[0095] 上記重合性単量体の製造方法については、特に制限はなく、例えば、下記式（１－e）で表されるイソシアネート化合物と、下記式（１－f）で表されるアミン化合物とを反応させる公知の製造方法等が好適に挙げられる。

[0096]

[化15]



[0097] 式(1-e)において、 R^{x5} は、水素原子又はアルキル基を表す。Xは上記式(1-d)と同様である。式(1-f)において、 R^{x6} は、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Yは、上記式(1-d)と同様である。Zは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はスルホンアミド基を表す。

[0098] 上記製造方法において、上記式(1-e)の化合物と、上記式(1-f)で、Zが水酸基、 R^{x6} が、水素原子である化合物とを用いることにより、上記式(1-d)で表される重合性単量体を好適に得ることができる。

[0099] 上記製造方法においては、式(1-f)におけるアミノ基は、水酸基、カルボキシ基、又は $-NH-CO-$ 基等に比べ、イソシアネート基に対する活性が高いため、容易に上記式(1-d)で表されるような重合成単量体を得ることができる。

また、所望により、上記式(1-f)で表されるアミン化合物を過剰にし、これに、徐々に上記式(1-e)で表されるイソシアネート化合物を加えることにより、より有効に反応を進めることができる。

[0100] 上記溶媒としては、公知の有機溶媒であれば特に制限はないが、活性水素原子を有しないものが好適に挙げられ、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ

ーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-エトキシ-2-プロピルアセテート、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジオキサン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0101] 上記反応の時間としては、上記式(1-e)で表されるイソシアネート化合物が無くなるまで、又は、ウレア結合の量が一定量となるまで行えばよく、通常は、15分～24時間である。

また、上記反応の温度としては、0℃～40℃が好ましい。

[0102] 上記重合性単量体は、上記式(1-f)で表されるアミン化合物の過剰系で反応させた場合の未反応の原料成分や副生成物を除去する目的で、所望により、希塩酸等の酸性化合物で中和して、式(1-f)で表されるアミン化合物を塩とした後、水洗、濾過、真空乾燥することにより、高純度とすることができる。

[0103] 上記式(1-a)～式(1-c)のいずれかで表される構成単位を有するビニル重合系又は縮重合系の高分子化合物は、上記ウレア結合を含む各重合性単量体(例えば、上記式(1-a)～(1-c)で表される単量体など)の単独重合体又は2種以上の共重合体であってもよいが、1以上の重合可能な不飽和結合を有し、かつウレア結合を含まない化合物との共重合体であることが、耐刷性の観点から好ましい。上記共重合体としては、ブロック体、ランダム体、又はグラフト体等のいずれの構造であってもよい。

[0104] また、耐薬品性を発現する観点から、中間層の厚さは厚い方がより効果が大きいため、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましい。一方で、膜厚が大きいほど現像性が劣化することから、中間層の厚さは、下層の厚さと同等以下が好ましく、4分の1以下がより好ましく、10分の1以下が更に好ましい。

また、上述したように、高分子化合物2は、下層中に島状の分散相となっ

て存在してもよい。高耐薬品性の分散相が存在することによって、高耐刷性の連続相の耐刷性を大きく損なうことなく、下層への薬品の浸透を抑制することができると考えられる。

また、中間層には、後述する赤外線吸収剤、酸発生剤、界面活性剤などが含まれていてもよい。

[0105] 中間層は、例えば下記の方法によって得ることができる。

第1の方法は、高分子化合物1を含む下層を形成した後に、高分子化合物2を含む中間層を下層上に塗設する方法である。

第2の方法は、高分子化合物1と高分子化合物2とを含んでなる下層及び中間層形成用塗布液組成物を塗設し、相分離によって下層及び中間層を形成する方法である。

中間層の形成の詳細については、平版印刷版原版の製造方法において詳述する。

[0106] 中間層において、高分子化合物2を、1種単独で含有していても、2種以上含有していてもよい。

中間層における高分子化合物2の含有量は、下層の全質量に対し、20質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、75質量%～100質量%であることが更に好ましい。

また、中間層は、高分子化合物1及び3などの他の高分子化合物を含有しないことが好ましい。

[0107] <上層>

本開示のポジ型平版印刷版原版は、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物3を含む上層を有する。

また、本開示に係る平版印刷版原版における上層は、熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する層であることが好ましい。

また、上層に用いる高分子化合物3としては、水不溶性かつアルカリ可溶

性で、熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール性ヒドロキシ基含有アセタール樹脂、ウレタン等の水素結合能を有するアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

更に、高分子化合物 3 は、高分子化合物 1 と同じ高分子化合物であってもよいが、異なることが好ましい。

更に、上層は、溶解抑制作用のある化合物を更に含むことが好ましい。

また、上層に、赤外線吸収剤を更に添加することにより、上層で発生する熱も画像形成に利用することができる。赤外線吸収剤を含む上層の構成としては、例えば、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と酸発生剤とを含む層などが好ましく挙げられる。

[0108] <<フェノール樹脂>>

高分子化合物 3 としては、フェノール又は置換フェノール類由来の構成単位を含むフェノール樹脂が好ましく挙げられ、ノボラック樹脂がより好ましく挙げられる。

ノボラック樹脂は、未露光部において強い水素結合性を生起し、露光部において一部の水素結合が容易に解除されるといった点から、本開示における画像記録層に好ましく用いられるアルカリ可溶性樹脂である。

このノボラック樹脂は、分子内に構成単位としてフェノール類由来の構成単位を含むものであれば特に制限はない。

本開示におけるノボラック樹脂は、フェノール、以下に示される置換フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応により得られる樹脂である。

フェノール類としては、具体的には、フェノール、イソプロピルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*t*-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3-メチル-4-クロロ-6-*t*-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、*t*-ブチルクレゾール、及び、*t*-アミルクレゾールが挙げられる。中でも、*t*-ブチルフェノール、及び、*t*-ブチルクレゾールが好ましく挙げられる。

また、アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒドが挙げられる。中でも、ホルムアルデヒド、及び、アセトアルデヒドが好ましく挙げられる。

より具体的には、本開示におけるノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体（フェノールホルムアルデヒド樹脂）、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、*m*-/*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、フェノールとクレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体（フェノール／クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂）等が挙げられる。

また、ノボラック樹脂としては、更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

これらノボラック樹脂の中でも、特に好ましいものとして、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール混合ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

ノボラック樹脂の重量平均分子量は、500～50,000であることが好ましく、700～20,000であることがより好ましく、1,000～10,000であることが特に好ましい。また、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

このようなノボラック樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本開示における上層中のノボラック樹脂の添加量は、バーニング適性、画像形成性の観点から、上層の全質量に対し、1質量%～90質量%が好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましく、10質量%～30質量%であることが特に好ましい。

また、フェノール性ヒドロキシ基含有アセタール樹脂としては、高分子化合物1で記載のアセタール構造を主鎖に有する高分子化合物を用いることもできる。

[0109] 更に、本開示における上層中には、本開示の効果を損なわない範囲でフェノール性ヒドロキシ基を有しない他の樹脂を併用することができる。上層自体は、特に非画像部領域において、アルカリ可溶性を発現することを要するため、この特性を損なわない樹脂を選択する必要がある。この観点から、併用可能な樹脂としては、フェノール性ヒドロキシ基を有しない水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。一般的な水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂については以下に詳述するが、中でも、例えば、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂等を好ましく挙げることができる。

また、混合する量としては、上記水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂に対して50質量%以下であることが好ましい。

[0110] 上記フェノール性ヒドロキシ基を有しない水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が2,000以上、かつ数平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5,000～300,000で、かつ数平均分子量が800～250,000であることがより好ましい。また、上記アルカリ可溶性樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

上記アルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0111] 上層における高分子化合物3の含有量は、上層の全質量に対し、2.0質量%～99.5質量%であることが好ましく、10.0質量%～99.0質

量%であることがより好ましく、20.0質量%～90.0質量%であることが更に好ましい。高分子化合物3の含有量が2.0質量%以上であると上層の耐久性に優れ、また、99.5質量%以下であると、感度、及び、耐久性の両方に優れる。

[0112] <赤外線吸収剤>

本開示のポジ型平版印刷版原版は、上記下層、中間層及び上層のうち1つ以上の層に赤外線吸収剤を含有する。

赤外線吸収剤としては、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収剤として知られる種々の染料を用いることができる。

また、赤外線吸収剤としては、波長750nm～1,400nmの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることが好ましい。

本開示に用いることができる赤外線吸収剤としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本開示において、これらの染料のうち、赤外光又は近赤外光を少なくとも吸収するものが、赤外光又は近赤外光を発光するレーザーでの利用に適する点で好ましく、シアニン染料が特に好ましい。

[0113] そのような赤外光又は近赤外光を少なくとも吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国

特許 4 3 4, 8 7 5 号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

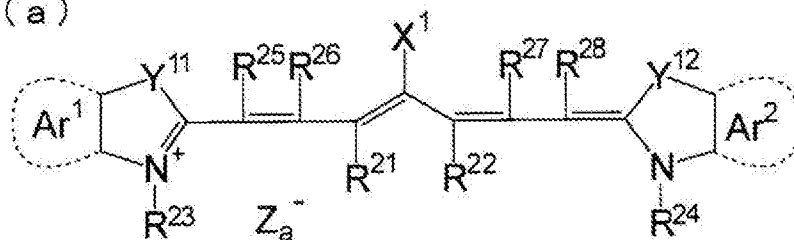
また、染料として米国特許第 5, 1 5 6, 9 3 8 号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 8 8 1, 9 2 4 号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 5 7 - 1 4 2 6 4 5 号公報（米国特許第 4, 3 2 7, 1 6 9 号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 5 8 - 1 8 1 0 5 1 号、同 5 8 - 2 2 0 1 4 3 号、同 5 9 - 4 1 3 6 3 号、同 5 9 - 8 4 2 4 8 号、同 5 9 - 8 4 2 4 9 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号公報記載のシアニン色素、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号、同 5 - 1 9 7 0 2 号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製の E p o l i g h t I I I - 1 7 8、E p o l i g h t I I I - 1 3 0、E p o l i g h t I I I - 1 2 5 等が特に好ましく用いられる。

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第 4, 7 5 6, 9 9 3 号明細書中に式 I、II として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

[0114] これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、下記式（a）で表されるシアニン色素は、本開示における上層に使用した場合に、高い重合活性を与え、かつ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

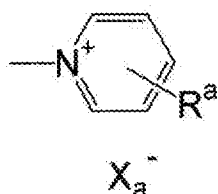
[0115] [化16]

式（a）



[0116] 式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、ジアリールアミノ基($-NPh_2$)、 X^2-L^2 又は以下に示す基を表す。 X^2 は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 L^2 は、炭素数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素数1~12の炭化水素基を表す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子又はSeを表す。

[0117] [化17]



[0118] 上記式中、 X_a^- は後述する Z_a^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及び、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、炭素数1~12の炭化水素基を表す。塗布液の保存安定性から、 R^{21} 及び R^{22} は、炭素数2~12の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^{21} と R^{22} とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

[0119] Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数1~12の炭化水素基、ハロゲン原子、及び、炭素数1~12のアルコキシ基が挙げられる。

Y^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素数3~12のジアルキルメチレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基を表す。好ましい置換基としては、炭素数1~12のアルコキシ基、カルボキシ基、及び、スルホ基が挙げられる。

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、原料の入手性から、好ましくは

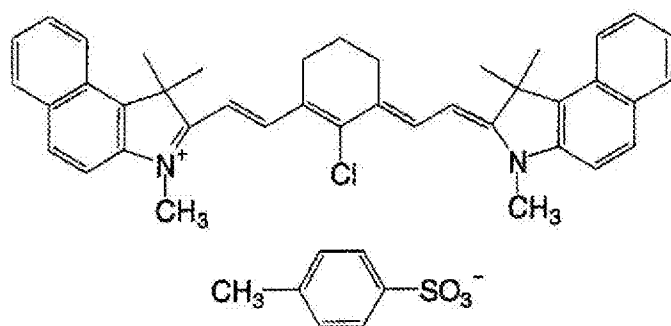
水素原子である。また、 $Z a^-$ は、対アニオンを表す。ただし、式(a)で表されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、 $Z a^-$ は必要ない。好ましい $Z a^-$ は、感光性樹脂組成物の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びアレーンスルホン酸イオンである。

[0120] 好適に用いることのできる式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0017~0019、特開2002-40638号公報の段落0012~0038、又は、特開2002-23360号公報の段落0012~0023に記載されたものを挙げることができる。

上層が含有する赤外線吸収剤として特に好ましくは、以下に示すシアニン染料Aである。

[0121] [化18]

シアニン染料A



[0122] 赤外線吸収剤の含有量としては、下層、中間層及び上層の全質量に対し、0.01~50質量%であることが好ましく、0.1~30質量%であることがより好ましく、1.0~30質量%であることが特に好ましい。含有量が0.01質量%以上であると、高感度となり、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、上層に赤外線吸収剤を含むことが

好ましい。上層に赤外線吸収剤を含有することで、高感が良好となる。

上層における赤外線吸収剤の添加量としては、上層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～30質量%であることがより好ましく、1.0質量%～10質量%であることが特に好ましい。添加量が0.01質量%以上であることで感度が改良され、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

[0123] 本開示における下層、中間層及び上層には、本開示の効果を損なわない限りにおいて、所望により他の成分を含有してもよい。

以下、上記他の成分である、他のアルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、酸増殖剤、及び、その他の添加剤について説明する。

[0124] <酸発生剤>

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、感度向上の観点から、酸発生剤を含有することが好ましい。

本開示において酸発生剤とは、光又は熱により酸を発生する化合物であり、赤外線の照射や、100℃以上の加熱によって分解し酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が2以下の強酸であることが好ましい。この酸発生剤から発生した酸が触媒として機能し、上記酸分解性基における化学結合が開裂して酸基となり、画像記録層のアルカリ水溶液に対する溶解性がより向上するものである。

[0125] 本開示において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、米国特許第4,708,925号明細書や特開平7-20629号公報に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号明細書記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,632,703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、米国

特許第5, 135, 838号や米国特許第5, 200, 544号の各明細書に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。更に、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特開平9-197671号の各公報に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号公報に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

更に、上記特開平8-220752号公報において、「酸前駆体」として記載されている化合物、あるいは、特開平9-171254号公報において「(a) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物」として記載されている化合物なども本開示の酸発生剤として適用しうる。

[0126] 中でも、感度と安定性の観点から、酸発生剤としてオニウム塩化合物を用いることが好ましい。以下、オニウム塩化合物について説明する。

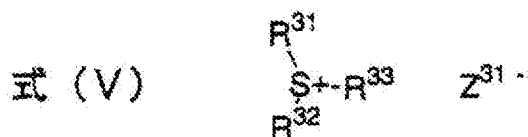
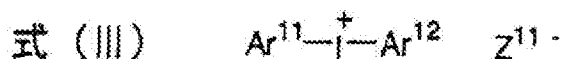
本開示において好適に用い得るオニウム塩化合物としては、赤外線露光、及び、露光により赤外線吸収剤から発生する熱エネルギーにより分解して酸を発生する化合物として知られる化合物を挙げることができる。本開示に好適なオニウム塩化合物としては、感度の観点から、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する、以下に述べるオニウム塩構造を有するものを挙げることができる。

本開示において好適に用いられるオニウム塩としては、公知のジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジニウム塩等が挙げられ、中でも、トリアリールスルホニウム、又は、ジアリールヨードニウムのスルホン酸塩、カルボン酸塩、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- などが好ましい。

本開示において酸発生剤として用いるオニウム塩としては、下記式III～式Vで表されるオニウム塩が挙げられる。

[0127]

[化19]



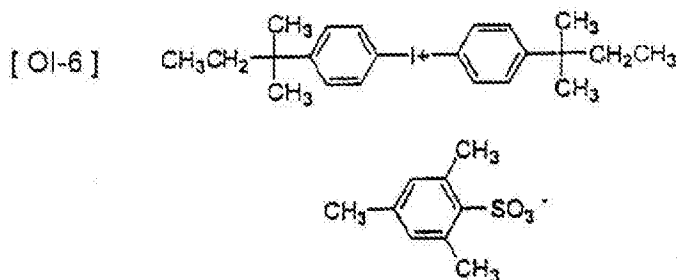
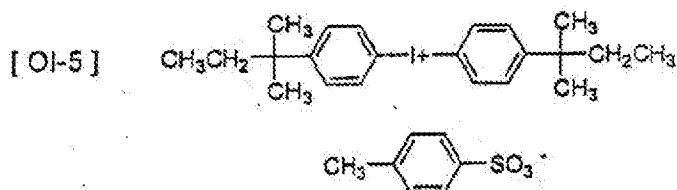
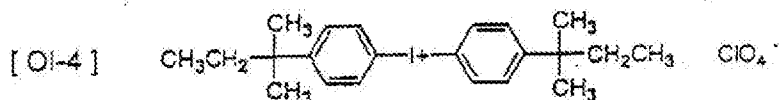
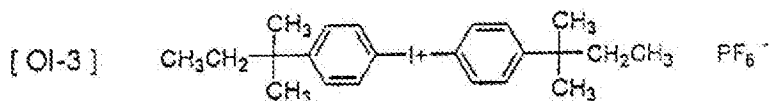
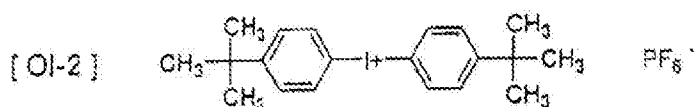
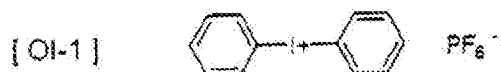
[0128] 上記式III中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数6～20のアリール基を表す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は、炭素数1～12のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、スルホン酸イオン、及び、ペルフルオロアルキルスルホン酸イオン等フッ素原子を有するスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、アリールスルホン酸イオン、及びペルフルオロアルキルスルホン酸である。

上記式IV中、 Ar^{21} は、置換基を有していてもよい炭素数6～20個のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数6～12のアリールアミノ基、又は、炭素数12～20のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

上記式V中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は炭素数6～12のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

[0129] 本開示において、好適に用いることのできる式IIIで示されるオニウム塩（OI-1～OI-10）、式IVで示されるオニウム塩（ON-1～ON-5）、及び、式Vで示されるオニウム塩（OS-1～OS-6）の具体例を以下に挙げる。

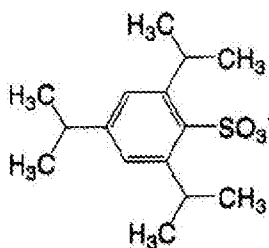
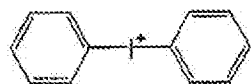
[0130] [化20]



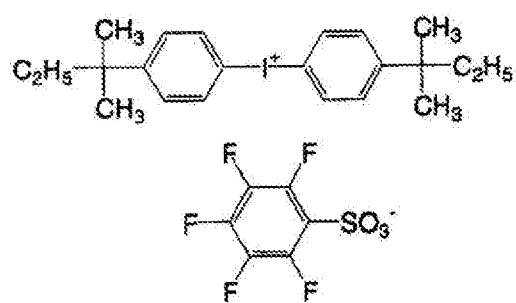
[0131]

[化21]

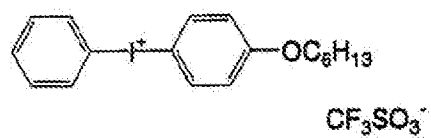
[O 1 - 7]



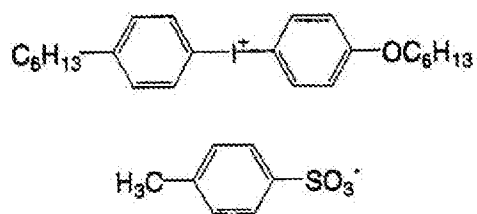
[O 1 - 8]



[O 1 - 9]

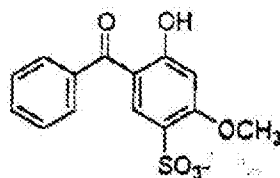
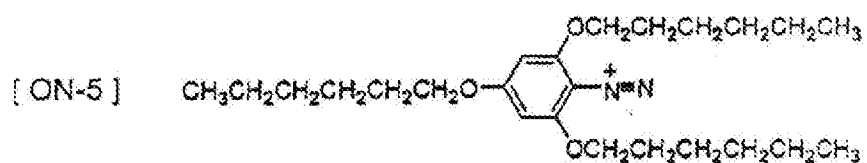
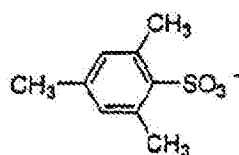
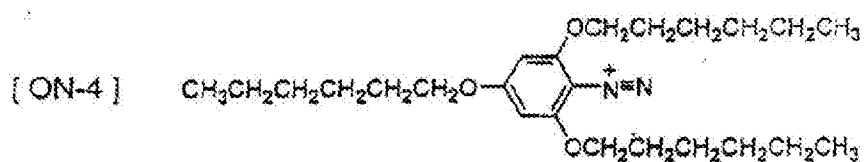
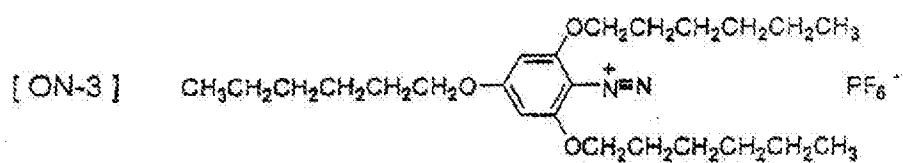
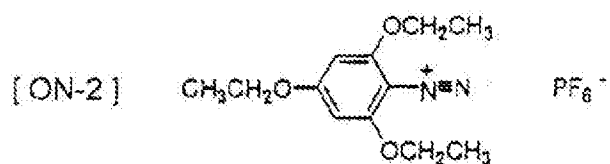
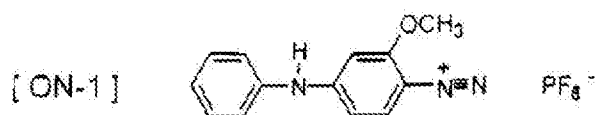


[O 1 - 10]



[0132]

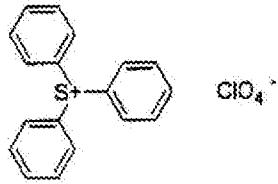
[化22]



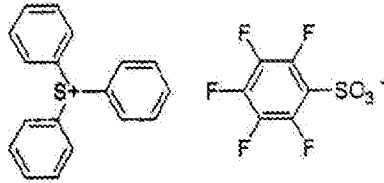
[0133]

[化23]

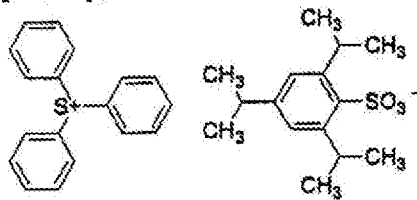
[OS-1]



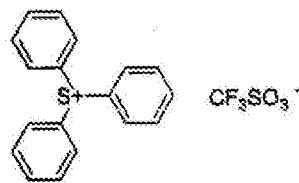
[OS-2]



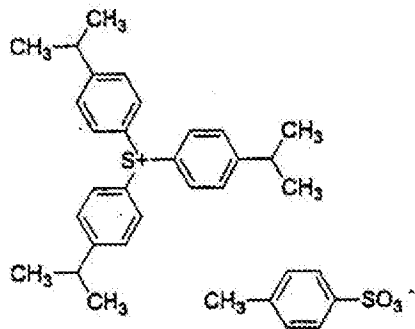
[OS-3]



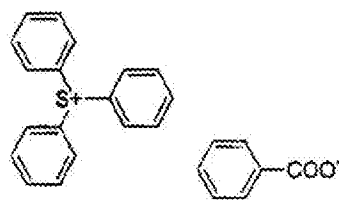
[OS-4]



[OS-5]



[OS-6]

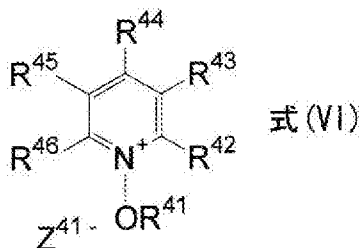


[0134] また、上記式III～式Vで表される化合物の別の例としては、特開2008-195018号公報の段落0036～0045において、ラジカル重合開始剤の例として記載の化合物を、本開示における酸発生剤として好適に用いることができる。

[0135] 本開示に用いられる酸発生剤として好ましいオニウム塩の別の例として、下記式VIで表されるアジニウム塩化合物が挙げられる。

[0136]

[化24]



[0137] 式VI中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、及び R^{46} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の置換基を表す。

一価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、等が挙げられ、導入可能な場合には更に置換基を有していてもよい。

[0138] 式VIで表される化合物としては、式VIで表される化合物における特定構造の骨格（カチオン部）が、 R^{41} を介して結合し、カチオン部が分子中に2個以上含まれる化合物（多量体型）も包含され、このような化合物も好適に用いられる。

Z^{41-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

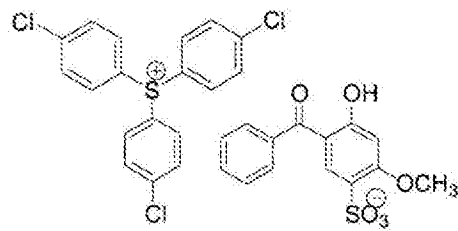
上記式VIで示されるアジニウム塩化合物の具体例としては、特開2008-195018号公報の段落0047～0056に記載の化合物を挙げることができる。

また、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号の各公報に記載のN-O結合を有する化合物群もまた、本開示における酸発生剤として好適に用いられる。

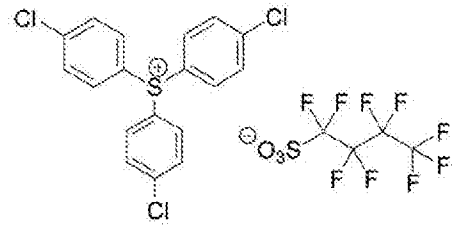
[0139] 本開示に用いる酸発生剤のより好ましい例として、下記化合物（PAG-1）～（PAG-5）が挙げられる。Meはメチル基を表す。

[0140]

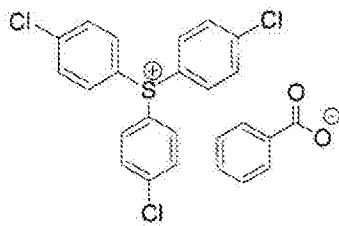
[化25]



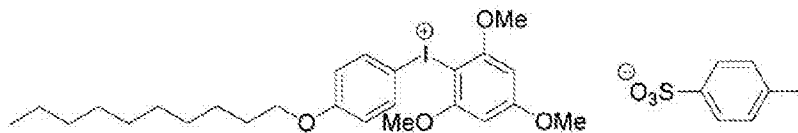
PAG-1



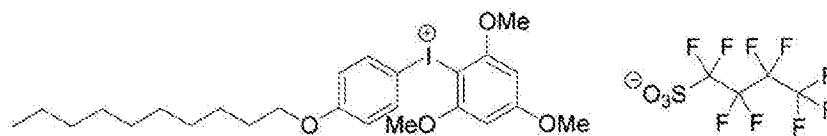
PAG-2



PAG-3



PAG-4



PAG-5

[0141] 酸発生剤は、1種単独で使用してもよく、また、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

酸発生剤の好ましい添加量は、添加する層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～40質量%であることがより好ましく、0.5質量%～30質量%であることが更に好ましい。添加量が上記範囲において、酸発生剤添加の効果である感度の向上が見られるとともに、非画像部における残膜の発生が抑制される。

[0142] <酸増殖剤>

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも１層、好ましくは上層には、酸増殖剤を添加してもよい。

本開示における酸増殖剤とは、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、酸触媒の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。即ち、酸触媒反応によって分解し、再び酸（以下、式で ZOH と記す。）を発生する。１反応で１つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感度が向上する。この発生する酸の強度は、酸解離定数（ pK_a ）として３以下であり、更に２以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であると、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。

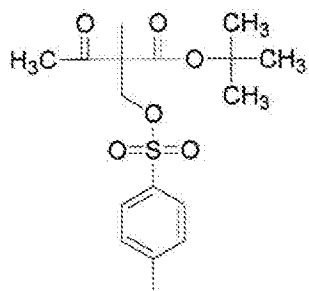
このような酸触媒に使用される酸としては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルスルホン酸等が挙げられる。

[0143] 酸増殖剤は、国際公開第９５／２９９６８号、国際公開第９８／２４０００号、特開平８－３０５２６２号、特開平９－３４１０６号、特開平８－２４８５６１号、特表平８－５０３０８２号、米国特許第５，４４５，９１７号、特表平８－５０３０８１号、米国特許第５，５３４，３９３号、米国特許第５，３９５，７３６号、米国特許第５，７４１，６３０号、米国特許第５，３３４，４８９号、米国特許第５，５８２，９５６号、米国特許第５，５７８，４２４号、米国特許第５，４５３，３４５号、米国特許第５，４４５，９１７号、欧州特許第６６５，９６０号、欧州特許第７５７，６２８号、欧州特許第６６５，９６１号、米国特許第５，６６７，９４３号、特開平１０－１５９８号等の各公報に記載の酸増殖剤を１種、あるいは２種以上組み合わせ用いることができる。

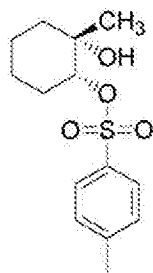
[0144] 本開示における酸増殖剤の好ましい具体例としては、例えば、特開２００１－６６７６５号公報の段落００５６～００６７に記載される化合物を挙げることができる。中でも、例示化合物（ $ADD-1$ ）、（ $ADD-2$ ）、（

A D D - 3) として記載された下記化合物を好適に用いることができる。

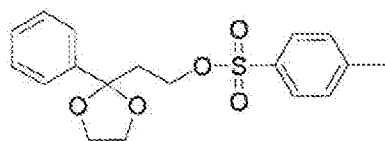
[0145] [化26]



(ADD-1)



(ADD-2)



(ADD-3)

[0146] これらの酸増殖剤を下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層、好ましくは上層中に添加する場合の添加量としては、添加した層の全質量に対し、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.01質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが更に好ましい。酸増殖剤の添加量が上記範囲において、酸増殖剤を添加する効果が十分に得られ、感度向上が達成されるとともに、画像部の膜強度低下が抑制される。

[0147] <その他の添加剤>

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層は、その他の添加剤として、現像促進剤、界面活性剤、焼き出し剤／着色剤、可塑剤、ワックス剤等を含んでもよい。

[0148] ー現像促進剤ー

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、感度を向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、及び、有機酸類よりなる群から選ばれた化合物を添加してもよい。

酸無水物類としては、環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物と

しては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては、無水酢酸などが挙げられる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、2, 2'-ビスヒドロキシスルホン、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されており、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類を添加した層におけるこれらの含有割合は、添加した層の全質量に対し、0.05質量%~20質量%が好ましく、0.1質量%~15質量%がより好ましく、0.1質量%~10質量%が特に好ましい。

[0149] 一界面活性剤一

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されて

いるような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特開2003-57820号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両性活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

界面活性剤を添加した層における界面活性剤の含有割合は、添加した層の全質量に対し、0.01質量%～15質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましく、0.05質量%～2.0質量%が更に好ましい。

[0150] ー焼出し剤／着色剤ー

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼出し剤及び着色剤としては、例えば、特開2009-229917号公報の段落0122～0123に詳細に記載され、ここに記載の化合物を本開示にも適用しうる。

これらの染料は、添加した層の全質量に対し、0.01質量%～10質量%の割合で添加することが好ましく、0.1質量%～3質量%の割合で添加することがより好ましい。

[0151] ー可塑剤ー

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、塗膜の

柔軟性等を付与するために可塑剤を添加してもよい。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

これらの可塑剤は、添加した層の全質量に対し、0.5質量%～10質量%の割合で添加することが好ましく、1.0質量%～5質量%の割合で添加することがより好ましい。

[0152] ワックス剤

本開示における下層、中間層及び上層のうち少なくとも1層には、傷に対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第6,117,913号明細書、特開2003-149799号公報、特開2003-302750号公報、又は、特開2004-12770号公報に記載されているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることができる。

ワックス剤の添加量としては、添加した層の全質量に対し、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0153] <各成分の組成比>

本開示に係る平版印刷版原版における下層、中間層及び上層の全質量に対して、高分子化合物1、2及び3の総含有量は10質量%～90質量%であることが好ましく、赤外線吸収剤の含有量は0.01質量%～50質量%であることが好ましく、酸発生剤の含有量は0質量%～30質量%であることが好ましく、酸増殖剤の含有量は0質量%～20質量%であることが好ましく、現像促進剤の含有量は0質量%～20質量%であることが好ましく、界面活性剤の含有量は0質量%～5質量%であることが好ましく、焼き出し剤／着色剤の含有量は0質量%～10質量%であることが好ましく、可塑剤の

含有量は0質量%～10質量%であることが好ましく、ワックス剤の含有量は0質量%～10質量%であることが好ましい。

[0154] <溶剤>

本開示に係る平版印刷版原版における下層、中間層及び上層は、上記各成分を溶剤に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。

ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。

[0155] 上記下層、中間層及び上層における高分子化合物1、2又は3の含有量は、含有される層の全質量に対して、10質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～98質量%であることがより好ましく、60質量%～95質量%であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、現像した際のパターン形成性が良好となる。

[0156] 本開示に係る平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分及び中間層成分の乾燥後の塗布量の合計は、0.5 g/m²～4.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、0.6 g/m²～2.5 g/m²の範囲にあることがより好ましい。0.5 g/m²以上であると、耐刷性に優れ、4.0 g/m²以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

また、上層成分の乾燥後の塗布量は、0.05 g/m²～1.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、0.08 g/m²～0.7 g/m²の範囲であることがより好ましい。0.05 g/m²以上であると、現像ラチチュード、及び、

耐傷性に優れ、 1.0 g/m^2 以下であると、感度に優れる。

下層、中間層及び上層を合わせた乾燥後の塗布量としては、 0.6 g/m^2 ～ 4.0 g/m^2 の範囲にあることが好ましく、 0.7 g/m^2 ～ 2.5 g/m^2 の範囲にあることがより好ましい。 0.6 g/m^2 以上であると、耐刷性に優れ、 4.0 g/m^2 以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

[0157] <支持体>

本開示に用いられる支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙、又は、プラスチックフィルム等が挙げられる。

[0158] なお、本開示に係る平版印刷版原版における支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸度安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であることが好ましい。

[0159] 本開示において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本開示に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定される

ものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本開示で用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1 mm～0.6 mmであることが好ましく、0.15 mm～0.4 mmであることがより好ましく、0.2 mm～0.3 mmであることが特に好ましい。

[0160] このようなアルミニウム板には、必要に応じて粗面化処理、陽極酸化処理などの表面処理を行ってもよい。アルミニウム支持体の表面処理については、例えば、特開2009-175195号公報の段落0167～0169に詳細に記載されるような、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理、表面の粗面化処理、陽極酸化処理などが適宜、施される。

陽極酸化処理を施されたアルミニウム表面は、必要により親水化処理が施される。

親水化処理としては、特開2009-175195号公報の段落0169に開示されているような、アルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法、フッ化ジルコン酸カリウムあるいは、ポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

また、特開2011-245844号公報に記載された支持体も好ましく用いられる。

[0161] <下塗層>

本開示に係る平版印刷版原版は、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。なお、下記に示す下塗層は、親水性層として機能する。

下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン等のアミノ基を有するホスホン酸類、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスフィン酸、アミノ酸類、並びに、ヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等が好ましく挙げられる。また、これら下塗層成分は、1種単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。下塗層に使用される化合物の詳細、下塗層の形成方法は、特開2009-175195号公報の段落0171～0172に記載され、これらの記載は本開示にも

適用される。

下塗層の被覆量は、 $2\text{ mg/m}^2 \sim 200\text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。被覆量が上記範囲であると、十分な耐刷性能が得られる。

[0162] <バックコート層>

本開示に係る平版印刷版原版の支持体裏面には、必要に応じてバックコート層が設けられる。かかるバックコート層としては、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報に記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

[0163] (ポジ型平版印刷版原版の製造方法)

本開示に係るポジ型平版印刷版原版の製造方法は、特に制限はなく、例えば、下層、中間層及び上層を逐次形成してもよいし、下記製造方法であってもよいが、下記製造方法であることが好ましい。

本開示に係るポジ型平版印刷版原版の製造方法は、高分子化合物1及び高分子化合物2を含む塗布液を準備する工程、親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、上記塗布液を塗布及び乾燥して相分離により下層及び中間層を形成する工程、並びに、上記中間層上に上層を形成する工程を含む製造方法であることが好ましい。

高分子化合物1と高分子化合物2とは、極性が異なり、互いに相溶しない場合が多いため、高分子化合物1及び高分子化合物2を含む塗布液を塗布乾燥すると、相分離が生じ、2つの層(下層及び中間層)を1つの塗布液から形成することができることを本発明者らは見出した。

[0164] 下層中の相分離によって中間層を形成するためには、高分子化合物1と高分子化合物2とが実質的に相溶しないことが必要となる。高分子化合物1と

高分子化合物 2 とが相溶しないのは、高分子化合物 2 が側鎖に極性基を導入することにより高極性となり、2 つの高分子化合物の極性が離れているためと考えられる。

また、高分子化合物 1 に高極性の官能基が含まれていても、高分子化合物 2 との主鎖骨格が大きく異なれば、例えば、主鎖にスルホンアミド基を有する、ポリウレタン又はポリウレアなどは、実質的に相溶せず相分離を形成することができる。

塗布液における高分子化合物 1 の含有量が高分子化合物 2 の含有量より多いとき、極性の関係から、高分子化合物 1 が下層となり、高分子化合物 2 が中間層を形成する。

したがって、下層に高耐刷性の高分子化合物 1 を配し、中間層に高分子化合物 2 を配するため、下層及び中間層形成用塗布液中の高分子化合物 1 及び高分子化合物 2 の存在比は、質量基準で、95 : 5 ~ 50 : 50 が好ましく、90 : 10 ~ 60 : 40 がより好ましく、85 : 15 ~ 70 : 30 が更に好ましい。

[0165] 上記高分子化合物 1 及び高分子化合物 2 を含む塗布液は、溶剤を更に含むことが好ましい。

溶剤の量としては、特に制限はなく、各成分を溶解可能な量を用いればよく、また、塗布性を考慮し、所望の粘度となる量とすることができる。

高分子化合物 1 及び高分子化合物 2 をすべて溶解可能かつ、乾燥されやすく、塗布性の観点から所望の塗布液粘度とするため、上述した溶剤を好適に組合せて用いることが好ましい。

[0166] また、下層と中間層とを逐次形成する方法としては、例えば、特開 2011-209343 号公報の段落 0068 ~ 0069 に記載されているように、下層に含まれる成分と、中間層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、又は、中間層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去する方法等が挙げられる。後者の方法を併用することにより、層間の分離が一層良好に行われることになるため好ましい。

また、中間層形成用塗布液を、スプレー噴霧やインクジェット式による液滴の供給後、急速に乾燥することで、中間層を形成することもできる。

中間層形成用塗布液を下層表面に接触させてから乾燥終了までの時間は、層間の分離が良好になる観点から、より短いことが好ましいが、一方で、短すぎると溶剤の乾燥が不十分となり、残留溶剤による影響から面状不良や塗布後経時での画像形成不良の原因となる場合がある。よって、塗布液を下層表面に接触させてから乾燥終了までの時間は、10秒以上90秒以下が好ましく、20秒以上80秒以下がより好ましく、30秒以上60秒以下が更に好ましい。

[0167] 上記上層の形成は、特に制限はないが、中間層を溶解しない溶剤を用いた塗布液により形成することが好ましい。

本開示に係るポジ型平版印刷版原版の製造方法における各層の好ましい成分等の好ましい態様は、上述した好ましい態様と同様である。

また、支持体及び必要に応じた親水性層（下塗層）の形成についても、特に制限はなく、これらの好ましい態様は、上述した好ましい態様と同様である。

[0168] （平版印刷版の作製方法）

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、上記平版印刷版原版を画像様（所望の画像及び文字等の形状）に露光する露光工程、及び、現像液を用いて現像する現像工程、及び必要に応じて加熱処理（バーニング処理）工程、をこの順で含む。なお、上記加熱処理工程は含まないことが好ましい。

本開示に係る平版印刷版の作製方法によれば、バーニング処理なしで耐薬品性及び耐刷性に優れる平版印刷版が得られる。

以下、本開示に係る作製方法の各工程について詳細に説明する。

[0169] ＜露光工程＞

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係るポジ型平版印刷版原版を画像様に露光する露光工程を含む。

本開示に係る平版印刷版原版の画像露光に用いられる活性光線の光源とし

ては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーがより好ましい。中でも、本開示においては、波長750nm～1,400nmの赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーにより画像露光されることが特に好ましい。

レーザーの出力は、100mW以上が好ましく、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。また、1画素あたりの露光時間は20μ秒以内であることが好ましい。

平版印刷版原版に照射されるエネルギーは、10mJ/cm²～300mJ/cm²であることが好ましい。上記範囲であると、レーザーアブレーションを抑制し、画像が損傷を防ぐことができる。

[0170] 本開示における露光は、光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは、副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表したとき、FWHM/副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本開示ではこのオーバーラップ係数が、0.1以上であることが好ましい。

[0171] 本開示に使用することができる露光装置の光源の走査方式は、特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

[0172] <現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、pH8.5～13.5のアルカリ水溶液（以下、「現像液」ともいう。）を用いて現像する現像工程を含む。

現像工程に使用される現像液は、pH12.5～13.5であることが好ましい。

また、上記現像液は、界面活性剤を含むことが好ましく、アニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤を少なくとも含むことがより好ましい。界

面活性剤は処理性の向上に寄与する。

上記現像液に用いられる界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性の界面活性剤のいずれも用いることができるが、既述のように、アニオン性、ノニオン性の界面活性剤が好ましい。

本開示における現像液に用いられるアニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性界面活性剤としては、特開 2013-134341 号公報の段落 0128～0131 に記載の物を使用することができる。

[0173] また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、HLB 値が、6 以上であることが好ましく、8 以上であることがより好ましい。

上記現像液に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましく、スルホン酸又はスルホン酸塩を含有するアニオン性界面活性剤及び、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するノニオン性界面活性剤が特に好ましい。

界面活性剤は、単独又は組み合わせて使用することができる。

界面活性剤の現像液中における含有量は、0.01 質量%～10 質量%が好ましく、0.01 質量%～5 質量%がより好ましい。

[0174] 上記現像液を pH 8.5～13.5 に保つためには、緩衝剤として炭酸イオン、炭酸水素イオンが存在することで、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。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もよい。

[0175] 炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、現像液の全質量に対して、0.3 質量%～20 質量%が好ましく、0.5 質量%～10 質量%がより好ましく、1 質

量%～5質量%が特に好ましい。総量が0.3質量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、20質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、更に現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

[0176] また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部感光層の溶解を補助する目的で、補足的に他のアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらの他のアルカリ剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

上記現像液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。ただし、水溶性高分子化合物を添加すると、特に現像液が疲労した際に版面がベトツキやすくなるため、添加しないことが好ましい。

[0177] 湿潤剤としては、特開2013-134341号公報の段落0141に記載の湿潤剤を好適に用いることができる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。湿潤剤は、現像剤の全質量に対し、0.1質量%～5質量%の量で使用されることが好ましい。

[0178] 防腐剤としては、特開2013-134341号公報の段落0142に記載の防腐剤を好適に用いることができる。種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液の全質量に対して、0.01質量%～4質量%の範囲が好ましい。

- [0179] キレート化合物としては、特開2013-134341号公報の段落0143に記載のキレート化合物を好適に用いることができる。キレート剤は現像液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものを選ばれる。添加量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%～1.0質量%が好適である。
- [0180] 消泡剤としては、特開2013-134341号公報の段落0144に記載の消泡剤を好適に用いることができる。消泡剤の含有量は、現像液の全重量に対して、0.001質量%～1.0質量%の範囲が好適である。
- [0181] 有機酸としては、特開2013-134341号公報の段落0145に記載の消泡剤を好適に用いることができる。有機酸の含有量は、現像液の全質量に対して、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。
- [0182] 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）、ガソリン、若しくは、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、又は、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。
- [0183] 極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール等）、ケトン類（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、乳酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、その他（トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。
- [0184] 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る。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が好ましい。
- [0185] 無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム

ム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%~0.5質量%が好ましい。

[0186] 現像の温度は、現像可能であれば特に制限はないが、60℃以下であることが好ましく、15~40℃であることがより好ましい。自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液が疲労してくることがあるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。また、特開平9-96910号公報に記載されているような自動現像装置を用いて、現像補充液を補充するタイミングを決定する基準電導度を処理疲労と炭酸ガス疲労との比を配慮して適性な値に、自動的に設定することにより、現像液の活性度を長期に渡って良好な状態に維持してもよい。

現像及び現像後の処理の一例としては、アルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する方法が例示できる。また、他の例としては、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び界面活性剤を含有する水溶液を用いることにより、前水洗、現像及びガム引きを同時に行う方法が好ましく例示できる。よって、前水洗工程は特に行わなくともよく、一液を用いるだけで、更には一浴で前水洗、現像及びガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。現像の後には、スクイズローラ等を用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。得られた平版印刷版に不必要な画像部がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平5-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

[0187] 現像工程は、擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像露光後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号公報、特開昭60-59351号公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像露光後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許第5148746号、同5568768号、英国特許第2297719号の各明細書に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

[0188] 本開示に使用する回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、更には、平版印刷版原版の支持体における腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報、特開平3-100554号公報に記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

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

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

[0189] 回転ブラシロールの回転方向は、平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、2本以上の回転ブラシロールを

使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感光層の除去が更に確実となる。更に、回転ブラシロールをブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

[0190] 現像工程の後、連続的又は不連続的に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線等によって行う。

本開示の平版印刷版の作製方法においては、平版印刷版原版に対して、現像槽で、現像とガム引きとが行なわれ、その後、乾燥部で乾燥されて平版印刷版が得られる自動処理機を用いてもよい。

[0191] <加熱処理（バーニング処理）工程>

本開示においては、以上のようにして得られた平版印刷版に、必要により不感脂化ガムを塗布したのち、加熱処理（バーニング処理）を行ってもよいが、行わないことが好ましい。

[0192] バーニング処理は、バーニングプロセッサ（例えば、富士フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで、150℃以上350℃以下の範囲に加熱することにより行われる。

加熱温度は、150℃以上350℃以下が好ましく、160℃以上300℃以下がより好ましく、180℃以上270℃以下が更に好ましい。また、加熱時間は、1分以上20分以下が好ましく、1分以上15分以下がより好ましく、1分以上10分以下が更に好ましい。

加熱温度及び加熱時間については、画像を形成している成分の種類を考慮して、最適な条件が選択される。

[0193] バーニング処理に際しては、バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、整面液を平版印刷版上に塗布する方法、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法、自動コーターにより塗布する方法などが適用される。また

、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は、 $0.03 \text{ g/m}^2 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥質量）であることが好ましい。

[0194] バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

実施例

[0195] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「部」とは、特に断りのない限り、「質量部」を意味する。

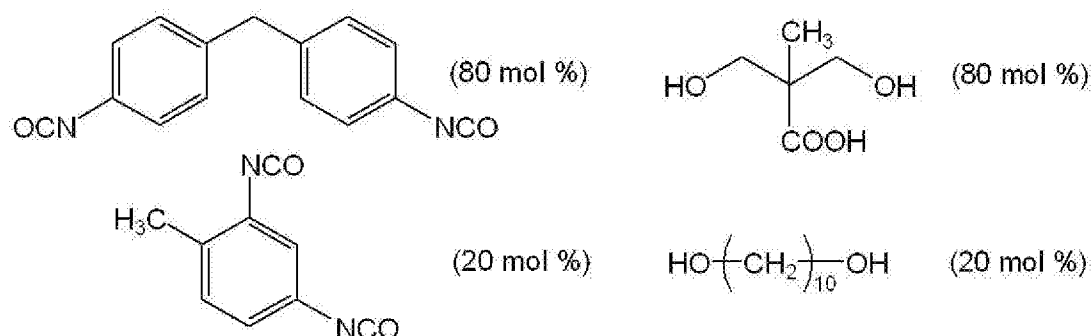
[0196] 以下に実施例及び比較例で使用した各種成分の詳細を示す。

[0197] 〔高分子化合物 1〕

<ポリウレタン P-1>

下記式で表されるジイソシアネート化合物とジオール化合物とを 1 : 1 のモル比となるように重合させ、ポリウレタン P-1 を得た（重量平均分子量 36,000）。

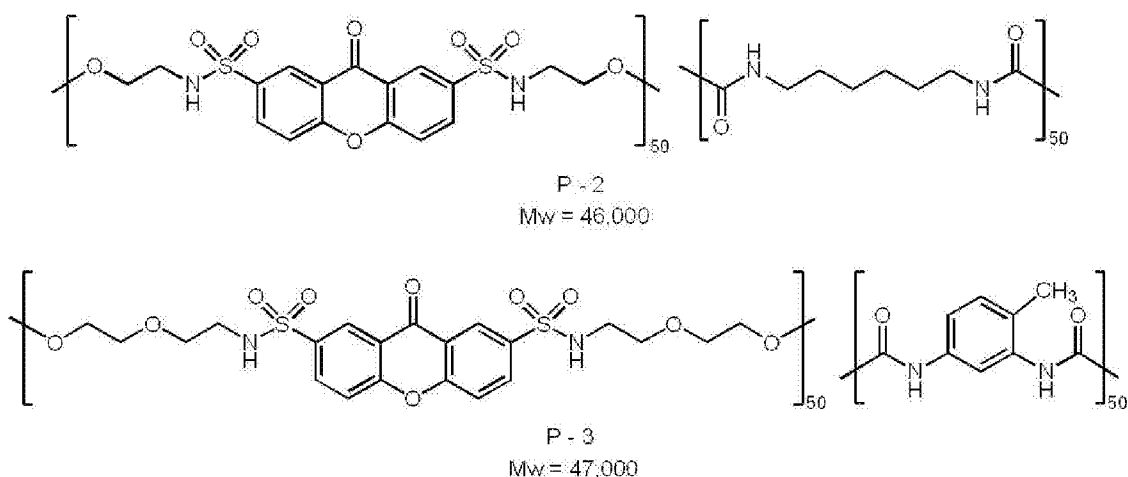
[0198] [化27]



[0199] <ポリウレタン P-2 及び P-3>

N, N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）溶媒中、触媒として、ネオスタンU-600（日東化成（株）製：ビスマス触媒）を使用し、対応するジオール化合物及びジイソシアネート化合物を70℃にて反応させ、下記ポリウレタンP-2及びP-3を得た。なお、括弧の右下の数値は各構成単位の含有比（モル比）を表す。

[0200] [化28]



[0201] <ポリビニルアセタールP-4>

ポリビニルアセタールP-4を下記のように調製した：

BF-03（Chang Chun Petrochemical社製ポリビニルアセタール、加水分解率98%、Mw=15,000）（50部）を、水冷凝縮器、滴下漏斗及び温度計を備えた、ジメチルスルホキシド（200部）を含有する反応容器に添加した。連続的に攪拌しながら、混合物をこれが透明な溶液になるまで、80℃で30分間にわたって加熱した。次いで温度を60℃に調節し、そしてジメチルスルホキシド（50部）中のメタンスルホン酸（99%）（2.7部）を添加した。15分間にわたって、反応混合物にブチルアルデヒド（10.4部）の溶液を添加し、そしてこれを1時間にわたって55℃～60℃で維持した。ジメチルスルホキシド（100部）中の2-ヒドロキシベンズアルデヒド（サリチル酸アルデヒド、39部）を、反応混合物を添加した。次いで、反応混合物をアニソール（350部）で希釈し、そして真空蒸留を開始した。アニソール：水共沸混合物を反応混合物から蒸留した（0

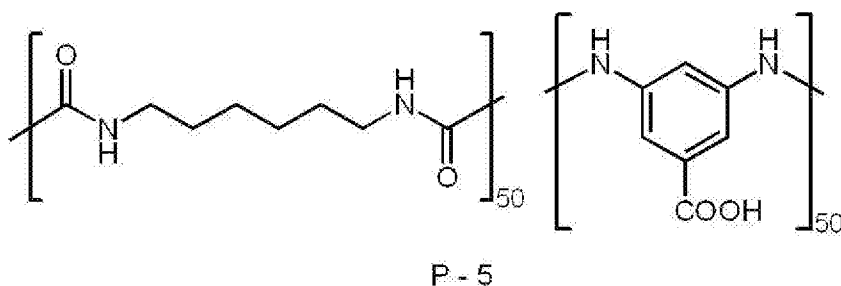
、1%未満の水が溶液中に残った)。反応混合物を室温(25℃、以下同様)まで冷却し、そしてジメチルスルホキシド(30部)中に溶解されたトリエタノールアミン(8部)で中和し、次いで6,000部の水とブレンドした。結果として生じた沈殿ポリマーを水で洗浄し、濾過し、そして50℃で24時間にわたって真空中で乾燥させることにより、86部の乾燥ポリビニルアセタールP-4を得た。P-4のMwは、5.2万であった。

[0202] <ポリウレアP-5>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、上記で得られたB-1を5.59部、3.5-ジアミノ安息香酸(東京化成工業(株)製)1.52部、N,N-ジメチルアセトアミド20.88部を秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。

ヘキサメチレンジイソシアネート(東京化成工業(株)製)3.36部、ネオスタンU-600(日東化成(株)製:ビスマス触媒)0.01部をこの順に添加し、室温で1時間攪拌後、60℃、3時間反応させた。次いで、メタノールを5部添加し、90℃、2時間反応させ、重量平均分子量140,000のバインダーポリマー(ポリウレアP-5、下記に示すポリマー)を得た。目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC(ポリスチレン換算)から確認した。なお、括弧の右下の数値は各構成単位の含有比(モル比)を表す。

[0203] [化29]



[0204] <ポリウレアP-6>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、クロロスルホン酸139.82部を秤取し、次いで、室温中、キサントン(東京化成工業(

株) 製) 29.43部を添加し、室温にて1時間攪拌した。反応液を80℃まで昇温し、8時間攪拌した。本反応液を攪拌しながら、室温まで冷却し、2,000部の氷冷水に晶析し、10分攪拌した後、これをろ取し、2,690部の酢酸エチルに溶解した。本酢酸エチル溶液を分液ロートに移し、純水にて2回分液洗浄し、次いで、飽和食塩水にて分液洗浄した。有機層を三角フラスコに移し、硫酸マグネシウム30部を添加し、攪拌し、固形物をろ過で取り除いた後、エバポレーターを用いて酢酸エチルを留去し、40℃で24時間真空乾燥し、目的物の前駆体S-1 (ジスルホン酸クロリド体) 28部を得た。前駆体(S-1)であることはNMR (核磁気共鳴) スペクトルから確認した。前駆体S-1について¹H-NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

¹H-NMRデータ (重ジメチルスルホキシド (重DMSO)、400MHz、内部標準: テトラメチルシラン)

δ (ppm) = 7.62–7.65 (d、2H)、8.02–8.05 (d、2H)、8.40 (s、2H)

[0205] コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3口フラスコに、エチレンジアミン (東京化成工業 (株) 製) 36.06部、テトラヒドロフラン40部を秤量し、0～5℃に冷却しながら攪拌した。上記で得られた前駆体(S-1) 11.79部をテトラヒドロフラン66部に溶解した後、滴下ロートに移し、攪拌中の上記三口フラスコ内に1時間かけて滴下し、滴下後、更に1時間攪拌した。本反応液を室温に戻し、2時間攪拌すると、固形成分と液体成分に分離するため、液体成分をデカンテーションした。次いで、フラスコ内の固形成分をN,N-ジメチルアセトアミド (関東化学 (株) 製) 150部、純水20部に溶解させ、炭酸水素ナトリウムを20部溶解した水溶液2,000部に晶析し、これをろ過した。ろ過物を純水500部で洗浄し、次いでテトラヒドロフラン445部洗浄した後、これをろ過し、結晶を得た。結晶を60℃で24時間真空乾燥し、目的物(SA-18) 10.1部を得た。目的物であることはNMRスペクトルから確認した。

SA-18について¹H-NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

¹H-NMRデータ（重DMSO、400MHz、内部標準：テトラメチルシラン）

δ (ppm) = 2.52–2.55 (t, 4H)、2.75–2.79 (t, 4H)、7.93–7.95 (d, 2H)、8.22–8.25 (d, 2H)、8.57 (s, 2H)

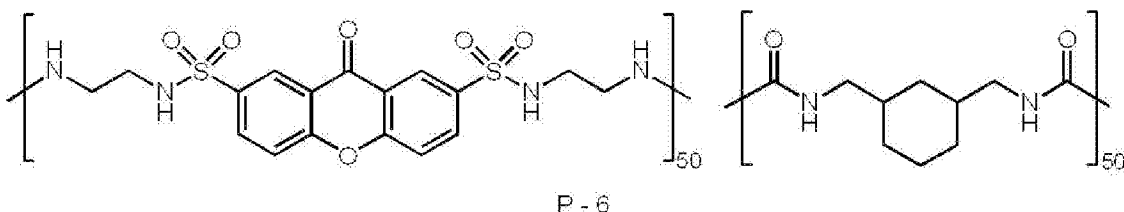
[0206] コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、SA-18を35.24部、n-ブチルアミン（和光純薬工業（株）製）0.078部、N,N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）200.0部を秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。次いで、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（東京化成工業（株）製）15.54部、N,N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）80.0部を秤取し室温中、滴下ロートを用いて30分かけて滴下し、その後室温で30分間攪拌して反応させた。次いで、n-ブチルアミン（和光純薬工業（株）製）1.00部、メタノール39.6部を反応液に加え、室温中、30分間反応させた。

上記反応液を純水2,000部、メタノール1,580部の混合液にあげ、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量53,000のバインダーポリマー（ポリウレタP-6）46.7部を得た。

目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。ポリウレタP-5の構造は下記の通りである。

なお、括弧の右下の数値は各構造単位の含有比（モル比）を表す。

[0207] [化30]



[0208] <アクリル樹脂 P-14>

N-フェニルマレイミド/メタクリル酸/メタクリルアミド=60/15/25 (モル比) の共重合体 (重量平均分子量 50,000)

[0209] [高分子化合物 2]

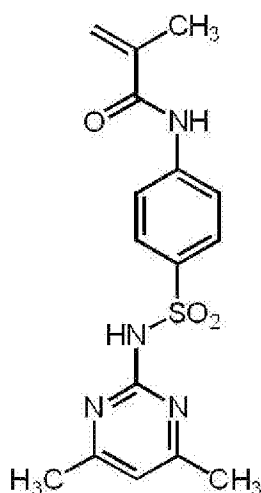
<スルホンアミド基含有アクリル樹脂 P-7>

N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル=35/35/30 (モル比) の共重合体 (重量平均分子量 6.5 万)

[0210] <スルホンアミド基含有アクリル樹脂 P-8>

Hofmann et al., Makromolekulare Chemie, 第 177 巻、P1791-1813 (1976 年) に記載の方法により、下記モノマーを合成した。

[0211] [化 31]



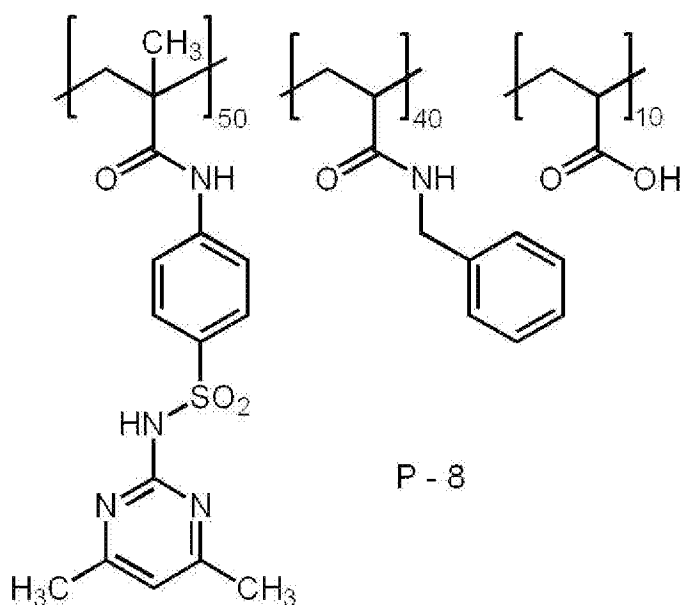
[0212] 250 ml の反応容器中に、160 ミリモルのスルホンアミド基を有する上記モノマー、20.6 g (132 ミリモル) のベンジルアセトアミド、2.31 g (32 ミリモル) のアクリル酸及び 104 g の γ -ブチロラクトンを加え、200 rpm で攪拌しながら混合物を 140℃ に加熱した。この反応は窒素環流下で行った。固形物が溶解した後、反応容器を 100℃ まで降温した。トリゴノックス DC50 (AKZO NOBEL 社製) 0.37 ml とトリゴノックス 141 (AKZO NOBEL 社製) 1.48 ml をブチロラクトン 3.66 ml に溶解したものを順次加えた。反応が開始し

たのち、反応容器温度を143℃とし、2時間以上かけてトリゴノックス DC50 1.87 mlを加えた。反応混合物は400 rpmで攪拌しつつ、140℃で2時間反応させた。反応混合物を120℃に降温し、攪拌条件を500 rpmに上昇させた。1-メチル-2-プロパノール86.8 mlを加え、温度を室温まで降温した。

ポリマーの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトログラフィーとサイズエクスクルージョントマトグラフィーにより、ジメチルアセトアミド/0.21% LiClを標章とし、混合カラムにてポリスチレン換算で確認した。

下記に示すスルホンアミド基含有アクリル樹脂P-8のMwは、66,000であった。なお、括弧の右下の数値は各構成単位の含有比（モル比）を表す。

[0213] [化32]



[0214] <マレイミド含有アクリル樹脂P-9>

N-フェニルマレイミド/N-4-メチルフェニルマレイミド/アクリロニトリル/メタアクリレート=30/30/20/20（モル比）の共重合体（重量平均分子量6.3万）

[0215] <マレイミド含有アクリル樹脂P-10>

N-フェニルマレイミド/N-メチルフェニルマレイミド/アクリロニト

リル／N－ヒドロキシフェニルマレイミド＝30／20／20／30（モル比）の共重合体（重量平均分子量6．1万）

[0216] ＜ウレア含有ノボラック樹脂P－11＞

無水エタノール（473部）、グアニジンカーボネート91．89部及びエチルアセトアセテート146．1部をフラスコに加えた。反応溶液をゆっくりと還流温度に加熱し、一晚攪拌した。エタノール（237部）が蒸発され、反応混合物は還流下に2時間加熱された。反応混合物を冷却後、196部のヘキサンを加えた。得られた沈殿物をろ過し、洗浄し、乾燥した。6－メチル－イソシトシン119．3部が得られた。

[0217] シリカゲル乾燥チューブが取り付けられたフラスコ中に乾燥されたN，N－ジメチルアセトアミド280．48部及び乾燥された6－メチル－イソシトシン43．76部が加えられた。この混合物にイソホロンジイソシアネート66．22部を加えた。その混合物を、室温で5日間攪拌した。得られた混合物は、更に処理することなしに下記に使用した。

[0218] シリカゲル乾燥チューブが取り付けられたフラスコ中にノボラック樹脂50部及び乾燥されたN，N－ジメチルアセトアミド125部を加えた。これに、上記で得られた混合物16．9部及びジブチル錫ジラウレート0．5部を更に加えた。60℃で12時間攪拌した後、反応混合物を水中に注いだ。沈殿をろ別しノボラック樹脂を得た。これを、40℃で真空下に乾燥し、ウレア含有ノボラック樹脂P－11を得た。収率は90％であった。

[0219] 〔高分子化合物3〕

＜ノボラック樹脂P－12＞

m－クレゾール／p－クレゾール／フェノール＝3／2／5（モル比）の共重合体、Mw8，000

[0220] ＜フェノール性水酸基含有アクリル樹脂P－13＞

ヒドロキシフェニルアクリルアミド／ α －メチルスチレン／アクリロニトリル＝35／35／30（モル比）の共重合体（重量平均分子量6万）

[0221] （実施例1～41、及び、比較例1～8）

〔支持体 A の作製〕

＜処理＞

（a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

パミスの懸濁液（比重 1.1 g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

研磨材のメジアン径（μm）を 30 μm、ブラシ本数を 4 本、ブラシの回転数（rpm）を 250 rpm とした。束植ブラシの材質は 6・10 ナイロンで、ブラシ毛の直径 0.3 mm、毛長 50 mm であった。ブラシは、φ 300 mm のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（φ 200 mm）の距離は 300 mm であった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 10 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

[0222] （b）アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、10 g/m²であった。

[0223] （c）酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硝酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的な粗面化に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は 35℃であった。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

[0224] （d）電気化学的粗面化処理

硝酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度 35℃、硝酸 10.4 g/L の水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整

した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 185 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0225] (e) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 $5 \text{ 質量}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $0.5 \text{ 質量}\%$ のカセイソーダ水溶液を、温度 50°C でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.5 g/m^2 であった。

[0226] (f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、硫酸濃度 170 g/L 、アルミニウムイオン濃度 5 g/L の液を用いた。その液温は、 30°C であった。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間 デスマット処理を行った。

[0227] (g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温 35°C 、塩酸 6.2 g/L の水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2

であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0228] (h) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.1 g/m^2 であった。

[0229] (i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。具体的には、陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸 170 g/L 水溶液中にアルミニウムイオン 5 g/L を溶解）を用い、液温 35℃で 4 秒間デスマット処理を行った。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

[0230] (j) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各 6 m、第一及び第二給電部長各 3 m、第一及び第二給電極部長各 2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 50 g/L（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）、温度 20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0231] (k) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 50℃で 7 秒間ディップしてシリケート処理を施した。Si の付着量は 10 mg/m^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0232] <下塗層の形成>

上述の様に作製された支持体上に、以下に示す下塗層塗布液 1 を塗布した後、80℃で 15 秒間乾燥し、下塗層を設けた支持体 A を作製した。乾燥後の被覆量は、 15 mg/m^2 であった。

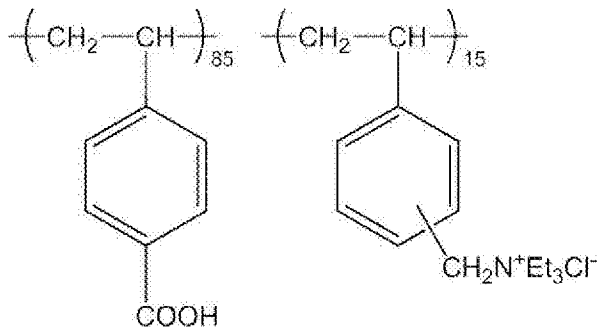
[0233] ー下塗層塗布液 1 ー

・重量平均分子量 2.8 万の下記共重合体：0.3 部

・メタノール：１００部

・水：１部

[0234] [化33]



[0235] なお、Etはエチル基を表し、括弧の右下の数値は、モル比を表す。

[0236] [下層の上に中間層を塗設する場合（実施例１～１９、及び、比較例１～５）]

<画像記録層の形成>

下塗層を設けた支持体上に、下記組成の下層用塗布液を乾燥後の塗布量が
 １．１ｇ／ｍ^２になるようバーコーターで塗布したのち１４０℃で６０秒間乾燥し、塗膜を形成した。

その後、下記組成の中間層形成用塗布液組成物（ⅠⅠ）を、乾燥後の塗布量が、下記表中記載の中間層膜厚になるようにバーコーターで塗布したのち
 １４０℃で６０秒間乾燥し、塗膜を形成した。

その後、更に下記組成の上層形成用塗布液組成物（ⅠⅠⅠ）を乾燥後の塗布量が０．２６ｇ／ｍ^２になるようバーコーターで塗布したのち、１４０℃で
 ３０秒乾燥し、実施例及び比較例のポジ型平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

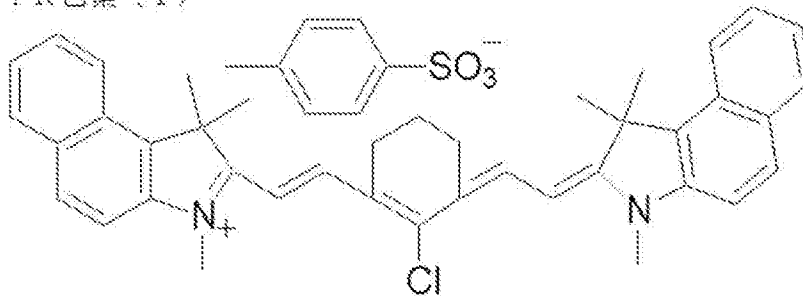
[0237] （下層形成用塗布液組成物（Ⅰ））

- ・表に記載の高分子化合物１：３．５部
- ・赤外線吸収剤（ⅠＲ色素（１）：下記構造）：０．２部
- ・４，４′－ビスヒドロキシフェニルスルホン：０．３部
- ・テトラヒドロフタル酸：０．４部
- ・ｐ－トルエンスルホン酸：０．０２部

- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート：0.06部
- ・ エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの：0.15部
- ・ フッ素系界面活性剤（メガファックF-780、DIC（株）製）：0.07部
- ・ メチルエチルケトン：30部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：15部
- ・ γ -ブチロラクトン：15部

[0238] [化34]

IR色素(1)



[0239] (中間層形成用組成物(11))

- ・ 表に記載の高分子化合物2：1部
- ・ γ -ブチロラクトン：15部
- ・ メチルエチルケトン：30部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：15部

[0240] (上層形成用塗布液組成物(111))

- ・ 表に記載の高分子化合物3：0.68部
- ・ 赤外線吸収剤（IR色素(1)：上記構造）：0.045部
- ・ フッ素系界面活性剤（メガファックF-780、DIC（株）製）：0.03部
- ・ メチルエチルケトン：15.0部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：30.0部

・ 1 - (4 - メチルベンジル) - 1 - フェニルピペリジニウムの 5 - ベン
ゾイル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メトキシベンゼンスルホン酸塩 : 0. 0 1 部

[0241] [下層の上に中間層を塗設する場合 (実施例 4 0)]

下層用塗布液 (I) 中の 3 - メトキシ - 4 - ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェートを上記オニウム塩化合物 ON - 3 に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 0 のポジ型平版印刷版原版を作製した。

[0242] [下層の上に中間層を塗設する場合 (比較例 6)]

上記下塗層を設けた支持体上に、下記組成の下層用塗布液組成物 (V) を乾燥後の塗布量が、 $1. 1 \text{ g/m}^2$ になるようバーコーターで塗布したのち 140°C で 6 0 秒間乾燥し、塗膜を形成した。

その後、下記組成の中間層形成用塗布液組成物 (V I) を、乾燥後の塗布量が、下記表中記載の中間層膜厚になるようにバーコーターで塗布したのち 160°C で 4 0 秒間乾燥し、塗膜を形成した。

その後、下記上層形成用塗布液組成物 (V I I) を乾燥後の塗布量が $0. 4 \text{ g/m}^2$ になるようバーコーターで塗布したのち、 130°C で 4 0 秒乾燥し、比較例 6 のポジ型平版印刷版原版を作製した。

[0243] (下層用塗布液 (V))

- ・ 上記の高分子化合物 P - 1 4 : 3. 2 部
- ・ 赤外線吸収剤 (IR 色素 (1) : 下記構造) : 0. 9 4 部
- ・ クリスタルバイオレット : 0. 0 8 部
- ・ メガファック F - 1 7 7 : 0. 0 5 部
- ・ γ - ブチロラクトン : 1 0. 0 部
- ・ メチルエチルケトン : 6 1. 0 部
- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール : 1 4. 0 部
- ・ 水 : 9. 3 4 部

[0244] (中間層形成用組成物 (V I))

- ・ 上記特定高分子化合物 P - 7 : 3. 5 0 部
- ・ メガファック F - 1 7 7 : 0. 0 2 部

- ・ γ -ブチロラクトン：20.0部
- ・ メチルエチルケトン：60.0部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：20.0部

[0245] (上層形成用塗布液組成物 (V I I))

- ・ 上記高分子化合物 P-1：10.0部
- ・ エチルバイオレット：0.03部
- ・ メガファック F-177：0.05部
- ・ 3-ペンタノン：60.0部
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル-2-アセテート：8.0部

[0246] [下層からの相分離によって中間層を形成する場合 (実施例 20~39、並びに、比較例 7 及び 8)]

<画像記録層の形成>

下塗層を設けた支持体上に、下記組成の下層及び中間層形成用塗布液組成物 (I V) を、乾燥後の塗布量が、 1.1 g/m^2 になるようバーコーターで塗布したのち 140°C で 60 秒間乾燥し、塗膜を形成した。

その後、上記上層形成用塗布液組成物 (I I I) を乾燥後の塗布量が 0.26 g/m^2 になるようバーコーターで塗布したのち、 140°C で 30 秒乾燥し、実施例及び比較例のポジ型平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

[0247] [下層からの相分離によって中間層を形成する場合 (実施例 41)]

下層及び中間層形成用塗布液 (I V) 中の 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェートを上記オニウム塩化合物 ON-3 に変更した以外は、実施例 22 と同様にして実施例 41 のポジ型平版印刷版原版を作製した。

[0248] (下層及び中間層形成用塗布液 (I V))

- ・ 表に記載の高分子化合物 1：表に記載の添加量
- ・ 表に記載の高分子化合物 2：表に記載の添加量
- ・ 赤外線吸収剤 (IR 色素 (1)：上記構造)：0.2部
- ・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン：0.3部

- ・テトラヒドロフタル酸：0.4部
- ・p-トルエンスルホン酸：0.02部
- ・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート：0.06部
- ・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの：0.15部
- ・フッ素系界面活性剤（メガファックF-780、DIC（株）製）：0.07部
- ・メチルエチルケトン：30部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：15部
- ・ γ -ブチロラクトン：15部

[0249] <中間層及び下層における相分離形成状態の観察>

上記で得られた実施例1～41及び比較例1～8の平版印刷版原版を、ミクロトーム等で切断して得た画像記録層断面に導電性をもたせた後、走査型電子顕微鏡（SEM）で写真撮影して観察した。明瞭なコントラストが得にくい場合は、切断した断面を富士フイルム（株）製現像液XP-Dを純水で10倍に希釈したアルカリ水溶液に1秒から5秒適宜浸漬し、高分子化合物1、2及び3のアルカリ溶解性の差異によって、コントラストのある画像を得た。

実施例1～41の平版印刷版原版には、下層と上層との間に約10nm～30nmの中間層が形成され、比較例1、2、4及び7の平版印刷版原版には、明確な中間層は見られなかった。

また、実施例20～39及び41、並びに、比較例5の平版印刷版原版における各下層には分散相が存在することが確認された。分散相の大きさは0.05 μ m～0.55 μ mの範囲であった。一方、比較例1～4及び6～8の下層は均一な相であり、明確な分散相は見られなかった。

[0250] <画像形成性の評価>

作製した上記各平版印刷版原版を、富士フイルム（株）製現像液XP-D

(希釈して、電導度を 43 mS/cm としたもの、 $\text{pH}13.1$ 、 30°C)を入れた容器に2秒ごとに時間を変えて浸漬し、その後水洗した。グレタグマクベス社製の光学濃度計を用いて、各浸漬時間における未露光部の記録層のシアン濃度を測定した。

次いで、Creo社製Trendsetterにてビーム強度 15 W 、ドラム回転速度 150 rpm で全面露光し、上記と同様にして、露光部の記録層のシアン濃度を測定した。

未露光部の濃度が、浸漬時間0秒の濃度に対して3%以上を維持する時間をa、露光部のシアン濃度が完全に支持体の濃度となるまでの時間をbとしたとき、 $a-b$ の値を求め、画像形成性評価の基準とした。得られた値が大きいほど、露光時の溶解促進効果が大きく、溶解ディスクリミネーションに優れ、画像形成性に優れると評価する。

$a-b$ が0未満の場合1点、0以上5未満の場合2点、5以上10未満の場合3点、10以上15未満の場合4点、15以上の場合5点とし、4点以上で良好と評価した。

結果を以下の表1～表4に示す。

[0251] <UVインキ耐刷性の評価>

—露光及び現像—

上記のようにして得られた各ポジ型平版印刷版原版を、Creo社製Trendsetterにて、ビーム強度 15 W 、ドラム回転速度 150 rpm で、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士フイルム(株)製現像液XP-D(希釈して、電導度 43 mS/cm としたもの、 $\text{pH}13.1$)を仕込んだ富士フイルム(株)製PSプロセッサLP940Hを用い、現像温度 30°C 、現像時間はそれぞれの画像形成性の評価から得たbの値に対して2秒長い現像時間で現像を行った。

以上のようにして、実施例1～41及び比較例1～8の平版印刷版をそれぞれ得た。

[0252] —印刷(紫外線硬化型インキ(UVインキ))を使用した耐刷性評価—

得られた平版印刷版を、三菱重工（株）製印刷機ダイヤ１Ｆ－２を用いて連続して印刷した。インキとしては、（株）Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製Ｔ＆Ｋ　ＢＥＳＴ　ＣＵＲＥ　ＢＦ　ＷＲＯ墨（ＵＶインキ）を使用した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、ＵＶインキ耐刷性を評価した。枚数が多いほどＵＶインキ耐刷性に優れ、５万枚以上で良好と評価する。結果を以下の表１～表４に示す。

[0253] ＜耐薬品性の評価１＞

上記耐刷性の評価と同様にして印刷を行った。この際、５，０００枚印刷する毎に、クリーナー（東洋インキ（株）製、ＦＤプレートクリーナー）を含ませたポリスチレン（ＰＳ）スポンジで版面を５往復拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。この時の耐刷性が、上述の耐刷枚数の８０％～１００％であるものを５、６０％～８０％であるものを４、４０～６０％であるものを３、２０～４０％であるものを２、２０％未満を１とした。クリーナーで版面を拭く工程を加えた場合であっても、耐刷指数に変化が小さいほど耐薬品性に優れるものと評価する。結果を以下の表１～表４に示す。

[0254] ＜耐薬品性の評価２＞

得られた平版印刷版の５０％網点画像部に、ＵＶウォッシュ　５８（ＬＯＨＡＳ　ＰＲＩＮＴ製）を１ｍｌ滴下し、１０分静置後水洗し、富士フィルム（株）製ＰＳガム液ＧＵ－７を含ませたポリスチレン（ＰＳ）スポンジで版面を２往復拭く工程を加えた。

上記の平版印刷版を、三菱重工（株）製印刷機ダイヤ１Ｆ－２を用いて連続して印刷した。インキとしては、（株）Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製Ｔ＆Ｋ　ＢＥＳＴ　ＣＵＲＥ　ＢＦ　ＷＲＯ墨（ＵＶインキ）を使用した。

５００枚印刷後、印刷紙面上の網点画像部を観察し、滴下部の網点画像の損傷の程度を目視で官能評価した。このとき、滴下の跡が分からないものを５、滴下部の網点がやや細り滴下の跡が識別できるものを４、滴下部の網点が細り残った網点がややかすれているものを３、滴下部の網点のほとんどがかすれているものを２、滴下部の網点が完全に抜けているものを１とし、４

[0256] [表2]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 5	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 6
下層	高分子 化合物1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-4	P-4	P-4	P-14
中間層	高分子 化合物2	P-7	P-7	P-7	P-7	P-7	P-7	P-8	P-9	P-9	P-7
	膜厚	10nm	20nm	200nm	30nm	30nm	30nm	30nm	30nm	30nm	30nm
上層	高分子 化合物3	P-12	P-12	P-12	P-4	P-13	なし	P-12	P-12	P-4	P-1
評価	UVインキ 耐刷性 (枚)	6万	6万	6万	6.5万	6万	—	6万	6万	6万	4.5万
	耐薬品性 評価1 (点)	4	4	4	5	4	—	4	4	4	4
	耐薬品性 評価2 (点)	4	4	4	5	4	—	4	4	4	3
	画像 形成性 (点)	5	5	5	5	4	1	5	5	5	3

[0257]

[表3]

	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 41	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 7	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
下層	高分子 化合物1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	塗布液(IV) 中の添加量	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	3.5部	1.8部	2.5部	2.8部	3.32部
中間層	高分子 化合物2	P-7	P-7	P-7	P-7	P-7	P-7	なし	P-7	P-7	P-7	P-7
	塗布液(IV) 中の添加量	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	なし	1.7部	1.0部	0.7部	0.18部
上層	高分子 化合物3	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12
評価	UVインキ 耐刷性 (枚)	6万	6万	6万	6万	6万	6万	6万	5万	6万	6万	6万
	耐薬品性 評価1 (点)	4	4	5	4	4	5	2	5	5	5	4
	耐薬品性 評価2 (点)	4	4	5	4	4	5	1	5	5	4	4
	画像 形成性 (点)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4

[0258]

[表4]

	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 8	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
下層	高分子 化合物1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-4	P-4	P-4	P-4	P-1	P-1
	塗布液(IV) 中の添加量	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部	2.8部
中間層	高分子 化合物2	P-8	P-9	P-10	P-11	P-4	P-8	P-9	P-9	P-7	P-7
	塗布液(IV) 中の添加量	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部	0.7部
上層	高分子 化合物3	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-12	P-4	P-13	P-4
評価	UVインキ 耐刷性 (枚)	6万	6万	6万	6万	6万	6万	6万	6万	6万	6万
	耐薬品性 評価1 (点)	5	5	4	4	1	4	4	4	4	4
	耐薬品性 評価2 (点)	5	4	4	4	1	4	4	4	4	4
	画像 形成性 (点)	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5

[0259] 表1及び表2の結果から明らかなように、高分子化合物1を含む下層の上に、高分子化合物2を含む中間層を塗設し、更に高分子化合物3を含む上層を塗設した本開示に係る平版印刷版原版は、良好なUVインキ耐刷性、良好な耐薬品性、及び、画像形成性を示すことが分かる。

また、中間層の膜厚については、膜厚 10 nm 以上の実施例 11～14 では、良好な耐薬品性を示した。

表 3 及び表 4 の結果から明らかなように、本開示の高分子化合物 1 と高分子化合物 2 を特定の存在比で含む下層及び中間層形成用塗布液を塗設することで下層及び中間層を形成し、更に高分子化合物 3 を含む上層を塗設した平版印刷版原版も、良好な UV インキ耐刷性、良好な耐薬品性、画像形成性を示すことが分かる。

また、下層及び中間層形成用塗布液中の高分子化合物 1 の割合が、高分子化合物の全質量に対し、50 質量%以上である実施例 26～29 では良好な耐刷性を示した。

[0260] 2016 年 9 月 29 日に出願された日本国特許出願第 2016-192050 号、及び、2017 年 3 月 21 日に出願された日本国特許出願第 2017-054715 号の開示、及び、は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、下層、中間層及び上層をこの順に少なくとも有し、
- 前記下層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、ウレタン結合、アセタール構造、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を主鎖に有する高分子化合物 1 を含み、
- 前記中間層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、スルホンアミド基、活性イミド基、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれる少なくとも一つの構造を側鎖に有する高分子化合物 2 を含み、
- 前記上層が、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な、フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物 3 を含み、
- 前記下層、中間層及び上層のうち 1 つ以上の層に赤外線吸収剤を含有する
- ポジ型平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記下層が、高分子化合物 2 を更に含む請求項 1 に記載のポジ型平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記下層において、高分子化合物 1 と高分子化合物 2 とが海島構造を形成している請求項 2 に記載のポジ型平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記中間層の厚さが、5 nm 以上である請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のポジ型平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記中間層の厚さが、10 nm 以上である請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記高分子化合物 3 が、フェノール樹脂、及び、側鎖にフェノール性ヒドロキシ基を有するアセタール樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の高分子化合物である請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記高分子化合物 3 が、フェノール性ヒドロキシ基を有するノボラック樹脂である請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型平

版印刷版原版。

[請求項8] 前記上層が、赤外線吸収剤を含有する請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のポジ型平版印刷版原版。

[請求項9] 前記下層、中間層及び上層のうち少なくとも1つの層に、オニウム塩化合物を含有する請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のポジ型平版印刷版原版。

[請求項10] 高分子化合物1及び高分子化合物2を含む塗布液を準備する工程、
親水性表面又は親水性層を有する支持体上に、前記塗布液を塗布及び乾燥して相分離により下層及び中間層を形成する工程、並びに、
前記中間層上に上層を形成する工程を含む
請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のポジ型平版印刷版原版的製造方法。

[請求項11] 前記塗布液に含まれる前記高分子化合物1と前記高分子化合物2との存在比が、質量基準で95：5～50：50である請求項10に記載のポジ型平版印刷版原版的製造方法。

[請求項12] 前記塗布液に含まれる前記高分子化合物1と前記高分子化合物2との存在比が、質量基準で90：10～60：40である請求項10又は請求項11に記載のポジ型平版印刷版原版的製造方法。

[請求項13] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版的画像様に露光する露光工程、及び、
露光した平版印刷版原版的をpH8.5～13.5のアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程、を含む
平版印刷版の作製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i,
G03F7/032 (2006.01) i, G03F7/035 (2006.01) i, G03F7/095 (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)

G03F7/11, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/032, G03F7/035, G03F7/095

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-156850 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS LLC.) 30 May 2003, claim 1 & US 2003/0108817 A1, claim 1 & EP 1312483 A2 & CA 2410018A & BR 204688 A & CN 1420019 A & CA 2410018 A1	1-13
A	JP 2004-157460 A (FUJI PHOTO FILM CO.) 03 June 2004, claim 1 (Family: none)	1-13



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

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032371

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 2005-17599 A (FUJI PHOTO FILM CO.) 20 January 2005, claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2005-258070 A (FUJI PHOTO FILM CO.) 22 September 2005, claim 1 & US 2005/0202342 A1, claim 1 & EP 1574331 A2 & DE 602005007784 D & CN 1667509 A & AT 399641 T	1-13
A	JP 2006-154512 A (FUJI PHOTO FILM CO.) 15 June 2006, claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2007-256537 A (FUJIFILM CORP.) 04 October 2007, claim 2 (Family: none)	1-13
A	JP 2005-91703 A (FUJI PHOTO FILM CO.) 07 June 2005, claim 2 (Family: none)	1-13
A	JP 2012-78457 A (FUJIFILM CORP.) 19 April 2012, claims 1, 5, 6, paragraphs [0024], [0071] (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032371

In view of disclosures in paragraph [0011] of the description, it is found that the functions required of the intermediate layer in solving the problem to be addressed by the invention of the present application are to prevent the lower layer from being damaged by the UV ink and to prevent solvent in the upper layer from permeating into the lower layer and causing interlayer mixing.

It is understood that whether or not such functions are fulfilled depends on the main chain structure, not just side chains, of the polymer compound 2 contained in the intermediate layer, and the invention as in claim 1 only specifies the structure of side chains, and does not specify the structure of the main chain.

The examples in the detailed description of the invention are carried out using only an acrylic resin-based main chain structure or a novolac resin-based main chain structure, and even if side chain structures are specified, it is not found that the functions mentioned above can be fulfilled by any arbitrary main chain structure, and even in view of other disclosures in the description, no evidence can be found by which it would be possible to expand or generalize matters relating to polymer compound 2 contained in the intermediate layer so as to encompass the invention as in claim 1.

Therefore, the invention as in claim 1 goes beyond the scope disclosed in the description, and fails to satisfy requirements relating to support specified in PCT Article 6.

The same is true for the invention as set forth in claims 2-13, which cite claim 1.

Therefore, a search was not carried out for cases other than cases where "the main chain structure of polymer compound 2 in the intermediate layer is an acrylic resin-based structure or a novolac resin-based structure" because a meaningful search cannot be carried out.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i, G03F7/035(2006.01)i, G03F7/095(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. G03F7/11, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/032, G03F7/035, G03F7/095

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2003-156850 A (コダック ポリクロム グラフィックス カンパニーリミテッド) 2003.05.30, [請求項1] & US 2003/0108817 A1[claim1] & EP 1312483 A2 & CA 2410018 A & BR 204688 A & CN 1420019 A & CA 2410018 A1	1-13
A	JP 2004-157460 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.06.03, [請求項1] (ファミリーなし)	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

国際調査を完了した日

22.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 真隆

2H

3809

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
A	JP 2005-17599 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 01. 20, [請求項 1] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-258070 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 09. 22, [請求項 1] & US 2005/0202342 A1[claim1] & EP 1574331 A2 & DE 602005007784 D & CN 1667509 A & AT 399641 T	1-13
A	JP 2006-154512 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 06. 15, [請求項 1] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2007-256537 A (富士フイルム株式会社) 2007. 10. 04, [請求項 2] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-91703 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 04. 07, [請求項 2] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2012-78457 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 19, [請求項 1][請求項 5][請求項 6][0024][0071] (ファミリーなし)	1-13

明細書[0011]の記載を参酌すると、本願発明の課題解決において中間層に求められる役割は、下層がUVインキによるダメージを受けないようにすること、上層の溶剤が下層に浸透して層間混合が生じないことと、認められる。

このような役割を発揮させられるか否かは、中間層に含まれる高分子化合物2の側鎖のみならず主鎖構造も寄与すると解されるところ、請求項1に係る発明には、側鎖の構造が規定されているだけであって、主鎖の構造は規定されていない。

発明の詳細な説明の実施例には、アクリル樹脂系の主鎖構造、ノボラック樹脂系の主鎖構造でしか実施されておらず、このような実施例から側鎖構造さえ規定すればどのような主鎖構造においても、上記役割を発揮できるとまでは認められず、明細書の他の記載を参酌しても中間層に含まれる高分子化合物2に関して、請求項1に係る発明まで拡張ないし一般化するための根拠も見いだせない。

したがって、請求項1に係る発明は、明細書に記載した範囲を超えるものであり、PCT第6条に規定される裏付けに関する要件をみたしていない。

請求項1を引用する請求項2～13に係る発明も同様である。

よって、「中間層の高分子化合物2の主鎖構造がアクリル樹脂系又はノボラック樹脂系」以外の場合については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。