

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4308687号
(P4308687)

(45) 発行日 平成21年8月5日 (2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日 (2009.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1
G O 3 F 7/11 (2006.01)	G O 3 F 7/11 5 0 3
G O 3 F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039
G O 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 0 5
G O 3 F 7/00 (2006.01)	G O 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 3 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2004-69478 (P2004-69478)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成16年3月11日 (2004.3.11)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-258070 (P2005-258070A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年9月22日 (2005.9.22)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成18年5月9日 (2006.5.9)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	永島 彰
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

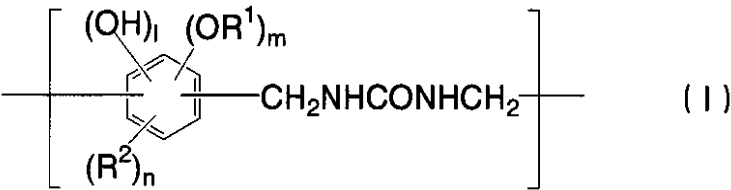
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有し、下記一般式（Ⅰ）で表される構成単位を有する樹脂を含有する下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上層と、を含む記録層を設けてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【化 1】



10

式（Ⅰ）中、R¹はエーテル残基、エステル残基、ウレタン残基、又はカーボネート残基を表す。R²は炭素数1～20の1価の有機基を表し、この有機基はさらに置換基を有するものであってもよい。

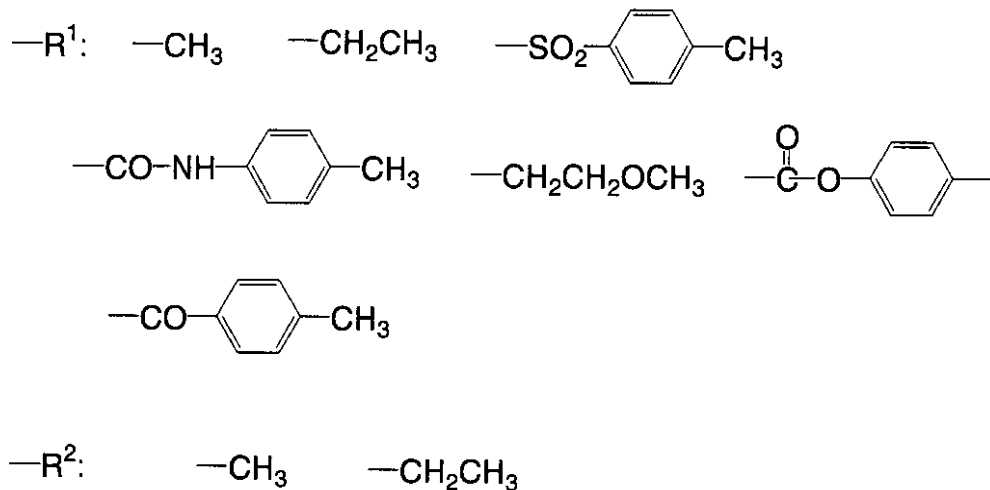
lは1～4の整数を表し、m及びnはそれぞれ0又は1～3の整数を表し、ここで、1 + m + nは1～4である。

20

【請求項 2】

前記一般式 (I) における R^1 及び R^2 が、以下に挙げる基から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



10

【請求項 3】

前記主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位を有する樹脂が、ジメチロールウレアと、フェノール類、ビスフェノール類、ヒドロキシナフタレン類、p-クレゾール/ホルムアルデヒドの低分子量縮合化合物からなる群より選ばれるいずれかのモノマーとの縮重合により得られる樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の平版印刷版原版。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オフセット印刷マスターとして使用できる平版印刷版原版に関し、詳細にはコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型平版印刷版原版に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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・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。

【0003】

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 IR 染料等とを必須成分とし、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。

40

【0004】

このような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版の画像形成能は、記録層表面の赤外線レーザー露光による発熱に依存しているため、支持体近傍では、支持体への熱の拡散により画像形成、即ち、記録層の可溶化に用いられる熱量が少なくなり、低感度となる。したがって、非画像部における記録層の現像抑制能消失効果が十分に得られず、画像部と非画像部との差が小さくなって、特に、網点や細線といった高精細画像の再現性が不十分であるという問題があった。

50

【 0 0 0 5 】

また、このような高精細画像においては、画像面積が小さいため、画像形成性を向上させるため、非画像部がより容易に現像し得る材料からなる記録層を用いた場合、現像液や、印刷中に使用されるインキ洗浄溶剤、プレートクリーナー等によりダメージを受けるなど、耐薬品性、耐刷性に劣るといった問題があった。

【 0 0 0 6 】

以上の問題を解決するため、アクリル樹脂を含むアルカリ溶解性に優れた下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含み露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が大きく増大する上層と、からなる記録層を設けた平版印刷版原版が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この平版印刷版原版によれば、感度と耐薬品性を向上させることができるが、支持体と記録層との密着性が不十分であり、特に、画像部と非画像部との境界において下層端部がアルカリ現像液により損傷を受けてサイドエッジという現象が生じ、画像のオン/オフが付きにくくなり画像のシャープさが低下するとともに、特に小面積の画像部では、記録層が剥離しやすくなり網点や細線における耐刷性に劣るといった問題があった。

10

また、同様の目的で種々の改良技術が提案され、例えば、親水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂を含有する下層と、赤外線感応性で耐アルカリ現像性の上層とを積層してなる平版印刷版原版を用いた印刷版作成方法（例えば、特許文献 2 参照。）などが提案されているが、用いられるアルカリ可溶性樹脂が耐薬品性に劣り、プレートクリーナー等が下層の端部に接触するとそこから浸透して膜強度を低下させ、画像形成層が剥離しやすくなるなどの問題を有しており、このように、下層の膜強度に依存する耐刷性と、耐薬品性との両立は困難であった。

20

【特許文献 1】特開平 1 0 - 2 5 0 2 5 5 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 1 9 4 4 8 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、デジタル信号に基づいた走査露光による直接製版が可能であり、且つ、高精細画像の再現性に優れ、シャープな画像が形成でき、網点、細線などの小面積画像部の耐刷性および耐薬品性に優れたポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、平版印刷版原版の記録層として、特定構造を有するフェノール樹脂を含有する下層を設けることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を解決するに至った。

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有する樹脂を含有する下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上層と、を含む記録層を設けてなることを特徴とする。

40

【 0 0 0 9 】

以下、作用は明確ではないが、本発明の平版印刷版原版の下層に用いられる主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有する樹脂（以下、適宜、特定フェノール樹脂と称する）は、単独で製膜した場合にも膜強度に優れ、耐刷性の向上に寄与するとともに、例えば、公知のアクリル系アルカリ可溶性樹脂に比較しても有機溶剤などに対する耐溶解性に優れるため、プレートクリーナーなどによるダメージを受けにくいものと考えられる。さらに、樹脂中のフェノール性水酸基の存在により、上層に含まれるアルカリ可溶性樹脂との親和性に優れ、上層と下層との密着性も良好である。このため、画像部、即ち、上層の画像記録層が耐アルカリ現像層として存在する領域では、高い膜強度と耐薬品性が有効に機能し、さらに耐アルカリ現像層との密着性に優れるため、小面積の画像部においても優れ

50

た耐刷性を発現するとともに、上層が除去された非画像部においては、本来のアルカリ可溶性により、アルカリ現像性に速やかに溶解、分散し、精細な画像の形成性にも優れるものと考えられる。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、デジタル信号に基づいた走査露光による直接製版が可能であり、且つ、高精細画像の再現性に優れ、シャープな画像が形成でき、網点、細線などの小面積画像部の耐刷性および耐薬品性に優れたポジ型平版印刷版原版を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有する樹脂を含有する下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上層と、を含む記録層を設けてなることを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版原版の各構成について、順次、詳細に説明する。

【0012】

〔主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを有し、下記一般式（I）で表される構成単位を有する樹脂を含有する下層〕

本発明に係る下層は、主鎖構造中にフェノール骨格と尿素結合とを含む特定の構成単位を有する樹脂を含有することを特徴とする。

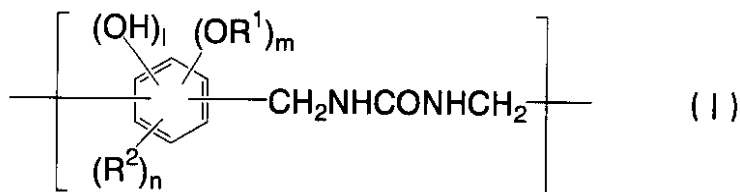
ここで用いられる特定フェノール樹脂としては、主鎖に、フェノール骨格と尿素結合（-NHCONH-）とを有する樹脂であって、主鎖中のフェノール性水酸基はエステル、エーテル等の誘導体であってもよい。この樹脂は水不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶であることが好ましく、ジメチロールウレアと、フェノール類、ビスフェノール類、ヒドロキシナフタレン類、p-クレゾール/ホルムアルデヒドの低分子量縮合化合物からなる群より選ばれるいずれかのモノマーとの縮重合により得られる樹脂であることが好ましい。

また、特定フェノール樹脂において、フェノール性水酸基が、エーテル基、エステル基、ウレタン基、及び、カーボネート基からなる群のいずれかに置換されていてもよい。

このような特定フェノール樹脂は、具体的には、下記一般式（I）で表される構成単位を有する樹脂である。

【0013】

【化1】



【0014】

式（I）中、R¹はエーテル残基、エステル残基、ウレタン残基、又は、カーボネート残基を表す。R²は炭素数1～20の1価の有機基を表し、この有機基はさらに置換基を有するものであってもよい。

R¹及びR²としては、具体的には、以下に挙げる基が好ましい。また、R²が置換基を有する場合、導入可能な置換基としては、炭素数12以下の炭化水素基、アルコキシ基、エステル基、アセチル基、置換アミノ基、ウレイド基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0015】

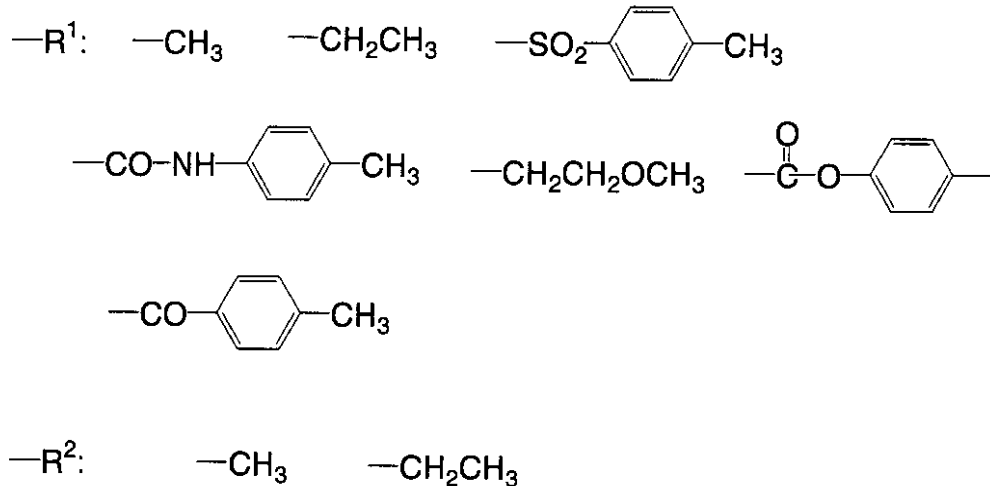
10

20

30

40

【化 2】



10

【0016】

1 は 1 ~ 4 の整数を表し、m 及び n はそれぞれ 0 又は 1 ~ 3 の整数を表し、ここで、 $1 + m + n$ は 1 ~ 4 である。

【0017】

本発明に好適に用いいうる特定フェノール樹脂は、例えば、フェノール骨格を有するモノマーと N, N' - ジメチロールウレア (DMU) とを縮重合することにより得ることができる。

20

【0018】

本発明に係る特定フェノール樹脂は、フェノール系水酸基が変性反応により置換されたものであってもよく、具体的には、フェノール系水酸基が、エーテル基 (—OR^0)、エステル基 (—OCOR^0)、ウレタン基 (—OCONHR^0)、カーボネート基 ($\text{—OCOR}_2\text{R}^0$) からなる群のいずれかに置換されているものが挙げられ、このような変性された特定フェノール樹脂は、耐溶剤性向上の観点から好ましく用いられる。ここで、 R^0 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、この炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。

【0019】

30

特定フェノール樹脂の変性反応としては、有機ハロゲン化物、有機シラン化合物または有機シリルクロリド類との置換反応や、イソシアナート化合物類やエポキシ化合物類などの反応性化合物との付加反応等が挙げられる。

具体的には、塩基性化合物の存在下で行われる以下の反応が挙げられ、例えば、有機ハロゲン化合物を反応させて得られるエーテル誘導体、有機シリルクロリド類を反応させて得られるシリルエーテル誘導体、有機シランやシロキサン類を反応させて得られるシリルエーテル誘導体、有機酸クロライド、有機スルホン酸クロライド、有機燐酸クロライド等の有機酸クロライド類を反応させて得られるエステル誘導体、クロル蟻酸エステル類を反応させて得られるカーボネート誘導体などが挙げられる。また、イソシアナートとの付加反応により得られるウレタン誘導体、エポキシ化合物との付加反応により得られるエーテル誘導体なども好ましく挙げることができる。

40

【0020】

本発明に係る特定フェノール樹脂は、前記一般式 (I) で表される構成単位を有するフェノール系樹脂であり、分子内に一般式 (I) で表される構成単位を 10 ~ 100 質量% 含有している樹脂が耐溶剤性及びハンドリング性の観点から好ましく、さらに好ましくは、50 ~ 100 質量% 含有している樹脂である。

前記一般式 (I) 以外の共重合成分としては、酸基を有する構造単位、具体的には、以下に詳述する (1) フェノール性水酸基、(2) スルホンアミド基、(3) 活性イミド基などを有する構造単位が挙げられ、より具体的な例として、フェノール類中のビスフェノール A 類やナフタレン類なども好ましく挙げられる。

50

特定フェノール樹脂の分子量は、耐溶剤性及び塗布溶剤への溶解性の観点から、質量平均分子量が1000以上、より好ましくは2000～5000で、数平均分子量が500以上、より好ましくは1000～2000の範囲である。

【0021】

本発明に用いられる特定フェノール樹脂は公知化合物であり、例えば、特開2003-315995公報に感光性組成物として記載されているが、記録層最表面に用いるにはインクの着肉性などになお解決すべき問題があった。しかしながら、これを重層構造記録層の下層に用いることで、画像のシャープさ、網点耐刷性などに優れた効果を発現することを見出したものである

【0022】

これら特定フェノール樹脂は下層中に単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に係る下層成分中に含まれる特定フェノール樹脂の含有量は、全固形分中、20～95質量%、好ましくは50～80質量%である。

【0023】

本発明に係る下層成分中には、前記特定フェノール樹脂に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂を併用することができる。下層自体は、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、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂が挙げられ、なかでも、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、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール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、前記特定フェノール樹脂に対して50質量%以下であることが好ましい。

【0024】

〔水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上層〕

本発明に係る上層は、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂（以下、適宜、「アルカリ可溶性樹脂」と称する）と、赤外線吸収剤と、を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大することを特徴とする。以下、本発明に係る上層の各成分について説明する。

【0025】

（水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂）

本発明における上層に使用可能なアルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものであれば特に制限はないが、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、またはこれらの混合物であることが好ましい。

このような酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、特に、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、（3）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物が挙げられる。例えば、以下のものが例示されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

（1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、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のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モ

10

20

30

40

50

ノマーを単独重合、或い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。

【0027】

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的にはN-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許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、オ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共重合体を併用してもよい。

【0028】

(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或い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。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-SO₂-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、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或い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。

【0029】

(3)活性イミド基を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1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、或い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。

【0030】

本発明に係るアルカリ可溶性樹脂としては、前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2種類以上を重合させた高分子化合物であることが好ましい。上記重合性モノマーの共重合比、および重合性モノマーの組み合わせに制限はないが、特に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、これら成分の配合重合比は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。

【0031】

更に、本発明に係るアルカリ可溶性樹脂としては、上記フェノール性水酸基を有する重

10

20

30

40

50

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から選択される１種或いは２種類以上の重合性モノマーの他に、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であることが好ましい。この場合の共重合比としては、アルカリ可溶性を付与するモノマーを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。アルカリ可溶性を付与するモノマーの共重合成分が１０モル％より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードが低下する傾向にある。

ここで使用可能な他の重合性モノマーとしては、下記（ｍ１）～（ｍ１２）に挙げる化合物を例示することができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００３２】

（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若しくはメタクリルアミド。

【００３３】

（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、－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、イソブ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。

【００３４】

本発明に係るアルカリ可溶性樹脂が、前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の単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が２，０００以上、数平均分子量が５００以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が５，０００～３００，０００で、数平均分子量が８００～２５０，０００であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が１．１～１０のものである。

10

20

30

40

50

特に、本発明に係るアルカリ可溶性樹脂が、フェノールホルムアルデヒド樹脂、または、クレゾールアルデヒド樹脂等である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

【0035】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、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、フェノール性水酸基を有する樹脂が望ましく、フェノール性水酸基を有する樹脂の中でも特に好ましくはノボラック樹脂である。

また、本発明においては、アルカリ性水溶液に対し溶解速度の異なる2種類以上のアルカリ可溶性樹脂を混合して用いてもよく、その場合の混合比は自由である。なお、該フェノール性水酸基を有する樹脂と混合するのに好適なアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する樹脂と相溶性が低いことから、アクリル樹脂であることが好ましく、更に好ましくはスルホアミド基を有するアクリル樹脂である。

【0036】

本発明に係る上層の全固形分中に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、記録層の感度と耐久性の観点から、50～98質量%の添加量で用いられることが好ましい。なお、この添加量は、アルカリ可溶性樹脂を複数種を併用する場合にはその合計量を指す。

【0037】

〔赤外線吸収剤〕

本発明の平版印刷版原版には、記録層の上層に赤外線吸収剤を添加する必要がある。赤外線吸収剤を添加することにより、記録層は赤外線レーザー感応性となる。ここで用いられる赤外線吸収剤としては、波長750nmから1,400nmに吸収極大を有し、この波長の光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収性染料として知られる種々の染料を用いることができる。

【0038】

本発明に係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。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザーでの利用に適する点で特に好ましい。

【0039】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を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号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0040】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号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57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示さ

10

20

30

40

50

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。

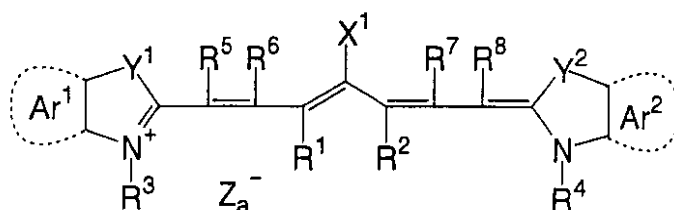
【 0 0 4 1 】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式 (i) で示されるシアニン色素が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

【 化 3 】

一般式 (i)

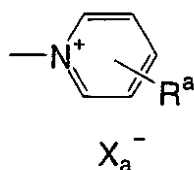


【 0 0 4 3 】

一般式 (i) 中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。 Xa^- は後述する Z^1 と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【 0 0 4 4 】

【 化 4 】



【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭

10

20

30

40

50

化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(i)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

【0047】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(i)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969公報の段落番号[0017]から[0019]

10

【0048】

これらの赤外線吸収剤は、感度の観点から記録層の上層に必須成分として含まれるが、さらに下層に添加してもよい。下層に赤外線吸収剤を添加することで露光部が局部的に発熱し、感度を向上させることができ、さらに、赤外線吸収剤としてシアニン色素の如き溶解抑制能を有するものを添加することにより下層も感熱記録層として機能させることができる。上層と下層の双方に赤外線吸収剤を添加する場合には、互いに同じ化合物を用いてもよく、また異なる化合物を用いてもよい。

また、これらの赤外線吸収剤は記録層と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、記録層に隣接する層へ添加するのが望ましい。

20

前記好ましい染料として挙げたシアニン色素などの赤外線吸収剤は前記アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成してアルカリ可溶性樹脂の溶解抑制剤として機能する。なお、赤外線吸収剤としてこのような溶解抑制能を有する化合物以外のものを用いる場合には、後述する溶解抑制剤を上層に添加することが好ましい。

【0049】

赤外線吸収剤の添加量としては、上層全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～30質量%、特に好ましくは1.0～30質量%の割合で添加することができる。添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなり、また50質量%を超えると上部記録層の均一性が失われ、上部記録層の耐久性が悪くなる。

【0050】

30

赤外線吸収剤は所望により下層にも添加しうるが、下層に添加する場合、下層全固形分に対し0～20質量%、好ましくは0～10質量%、特に好ましくは0～5質量%の割合で添加することができる。下層に赤外線吸収剤を添加する場合、溶解抑制能を有する赤外線吸収剤を用いると下層の溶解性が低下するが、一方、赤外線吸収剤が赤外線レーザ露光時に発熱し、熱による下層の溶解性向上が期待できるため、これらのバランスを考慮して添加する化合物及び添加量を選択すべきである。

【0051】

〔現像抑制剤〕

本発明に係る上層には、そのインヒビション(溶解抑制能)を高める目的で、現像抑制剤を含有させることが好ましい。

40

本発明に係る現像抑制剤としては、前記アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、未露光部においては該アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させ、且つ、露光部においては該相互作用が弱まり、現像液に対して可溶となり得るものであれば特に限定はされないが、特に4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が好ましく用いられる。また前記赤外線吸収剤として、現像抑制剤の機能を有する化合物を用いた場合には、後述する現像抑制剤を添加する必要はない。

【0052】

4級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリアルアンモニウム塩、ジアルキルジアリアルアンモニウム塩、アルキルトリアリアルアンモニウム塩、テトラアリアルアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二

50

環状アンモニウム塩が挙げられる。

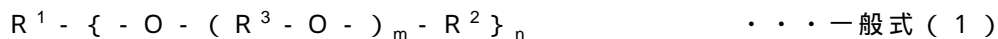
具体的には、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトララウリルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラナフチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラステアリルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ジベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メチルピリジニウムブロミド等が挙げられる。特に特願2001-226297号、特願2001-370059、特願2001-398047明細書記載の4級アンモニウム塩が好ましい。

【0053】

4級アンモニウム塩の添加量は上層全固形分に対して0.1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。0.1質量%未満では現像抑制効果が少なくなり好ましくない。また、50質量%を超えて添加した場合は、前記アルカリ可溶性樹脂の製膜性に悪影響を与えることがある。

【0054】

また、ポリエチレングリコール化合物としては、特に限定されないが、下記一般式(1)で表される構造のものが挙げられる。



上記一般式(1)中、 R^1 は、多価アルコール残基又は多価フェノール残基を表し、 R^2 は水素原子、置換基を有していても良い炭素原子数1～25のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基を表す。 R^3 は置換基を有していても良いアルキレン残基を表し、 m は平均で10以上、 n は1以上4以下の整数を表す。

【0055】

上記一般式(1)で表されるポリエチレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレングリコールソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

【0056】

さらにこれらの具体例としては、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール10000、ポリエチレングリコール20000、ポリエチレングリコール5000、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール200000、ポリエチレングリコール500000、ポリプロピレングリコール1500、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエ

チレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセチルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステアロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレングリコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポリプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリプロピレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレングリコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメチレンヘキサミンが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

ポリエチレングリコール系化合物の添加量は、現像抑制効果と画像形成性の観点からね上層全固形分に対して 0 . 1 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、 1 ~ 3 0 質量%であることがより好ましい。

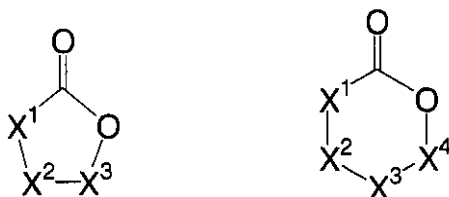
【 0 0 5 8 】

また、このようなインヒビション（溶解抑制能）を高めるための施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この場合、ラクトン化合物を添加することが有効である。このラクトン化合物は、露光部、即ち、インヒビションが解除された領域の記録層中に現像液が浸透する際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生して、露光部領域の記録層の溶解を促進させることにより感度が向上するものと考えられる。

このようなラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（L - I）及び一般式（L - II）で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

【 化 5 】



一般式（L - I）

一般式（L - II）

【 0 0 6 0 】

一般式（L - I）及び一般式（L - II）において、X¹、X²、X³及びX⁴は、環を構成する 2 価の非金属原子又は非金属原子団であって、それぞれ同じでも異なってもよい

。また、これらはそれぞれ独立に置換基を有していてもよい。さらに、一般式 (L - I) における X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つ、及び、一般式 (L - II) における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基であることが好ましい。

【0061】

好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレンウム原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

【0062】

また、本明細書において電子吸引性置換基とは、ハメットの置換基定数 p が正の値を取る基を指す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数 p が正の値を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子〔フッ素原子 (p 値: 0.06)、塩素原子 (p 値: 0.23)、臭素原子 (p 値: 0.23)、ヨウ素原子 (p 値: 0.18)〕、トリハロアルキル基〔トリブロモメチル (p 値: 0.29)、トリクロロメチル (p 値: 0.33)、トリフルオロメチル (p 値: 0.54)〕、シアノ基 (p 値: 0.66)、ニトロ基 (p 値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基〔例えば、メタンスルホニル (p 値: 0.72)〕、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基〔例えば、アセチル (p 値: 0.50)、ベンゾイル (p 値: 0.43)〕、アルキニル基〔例えば、 $C \equiv CH$ (p 値: 0.23)〕、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基〔例えば、メトキシカルボニル (p 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (p 値: 0.44)〕、カルバモイル基 (p 値: 0.36)、スルファモイル基 (p 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

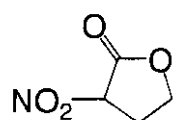
【0063】

また、好ましい電子吸引性基としては、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～9のアリアルスルホニル基、炭素数1～9のアルキルスルフィニル基、炭素数6～9のアリアルスルフィニル基、炭素数6～9のアリアルカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数1～9の含フッ素アルキル基、炭素数6～9の含フッ素アリアル基、炭素数3～9の含フッ素アリル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基が挙げられ、より好ましくは、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数6～9のアリアルスルホニル基、炭素数6～9のアリアルカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

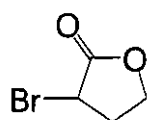
以下に、一般式 (L - I) 及び一般式 (L - II) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0064】

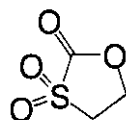
【化 6】



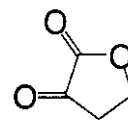
(L-I-1)



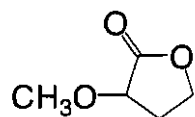
(L-I-2)



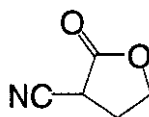
(L-I-3)



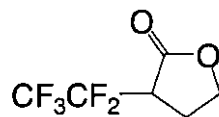
(L-I-4)



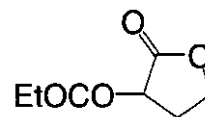
(L-I-5)



(L-I-6)

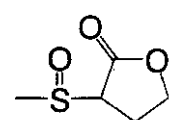


(L-I-7)

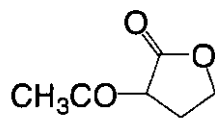


(L-I-8)

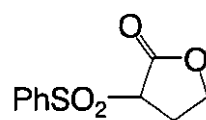
10



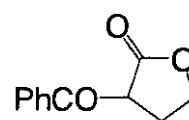
(L-I-9)



(L-I-10)

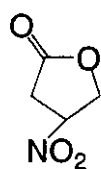


(L-I-11)

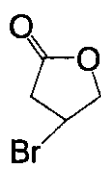


(L-I-12)

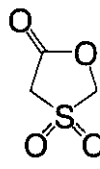
20



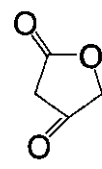
(L-I-13)



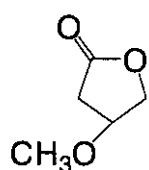
(L-I-14)



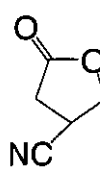
(L-I-15)



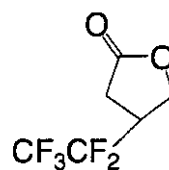
(L-I-16)



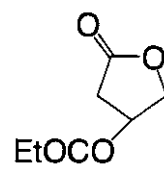
(L-I-17)



(L-I-18)

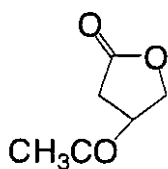


(L-I-19)

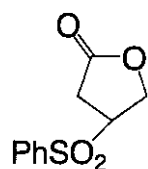


(L-I-20)

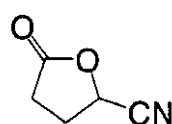
30



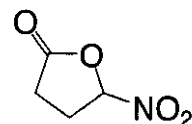
(L-I-21)



(L-I-22)



(L-I-23)

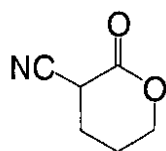


(L-I-24)

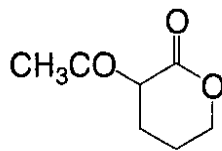
40

【 0 0 6 5 】

【化 7】



(L-11-1)



(L-11-2)

【0066】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物の添加量は、効果の観点から、上層全固形分に対して 0.1 ~ 50 質量% が好ましく、さらには、1 ~ 30 質量% がより好ましい。

10

本発明に用いられるラクトン化合物は、いずれか 1 種を用いても、2 種以上を併用してもよい。また 2 種類以上の一般式 (L-I) の化合物、又は 2 種類以上の一般式 (L-II) の化合物を用いる場合、合計添加量が上記範囲内であれば任意の比率で併用することができる。

【0067】

そのほか、オニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性であり、且つ、分解しない状態では、アルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することが画像部の現像液へのインヒビションの向上を図る点で好ましい。

20

【0068】

本発明において用いられるオニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げられ、特に好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Balet al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平 5 - 158230 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、特開平 3 - 140140 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号に記載のホスホニウム塩、

30

【0069】

J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 5,041,358 号、同第 4,491,628 号、特開平 2 - 150848 号、特開平 2 - 296514 号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、

40

【0070】

J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第 370,693 号、同 233,567 号、同 297,443 号、同 297,442 号、米国特許第 4,933,377 号、同 3,902,114 号、同 4,491,628 号、同 4,760,013 号、同 4,734,444 号、同 2,833,827 号、独国特

50

許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、

【0071】

J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

このようなオニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0072】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0073】

好適なキノンジアジド類としては*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により現像抑制剤としてのインヒビションを失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により上層の溶解性を助ける。

そのような*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノ(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノ(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ(1,2)-ジアジド-5スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0074】

さらにナフトキノ(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な*o*-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1

10

20

30

40

50

、251、345号、同第1、267、005号、同第1、329、888号、同第1、330、932号、ドイツ特許第854、890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

【0075】

o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは上層全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

また特開平11-288089号記載の少なくとも一部がエステル化されたアルカリ可溶性樹脂を含んでも良い。

【0076】

また、記録層表面のインヒビションの強化とともに表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。

添加量としては、上層全固形分に対し、0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0077】

(その他の添加剤)

前記記録層の下層および上層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。以下に挙げる添加剤は下層のみに添加してもよいし、上層のみに添加してもよいし、両方の層に添加してもよい。

【0078】

(現像促進剤)

本発明に係る記録層である上層および/または下層には、感度を向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加してもよい。

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、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、-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。

【0079】

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。

【0080】

有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、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の下層あるいは上層の全固形分に占める割合は、0.05～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.1～10質量%である。

10

20

30

40

50

【0081】

(界面活性剤)

本発明に係る記録層である上層および/または下層には、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、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特願2001-247351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。

【0082】

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(株)製)等が挙げられる。

【0083】

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の下層あるいは上層の全固形分に占める割合は、0.01~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%、さらに好ましくは0.05~0.5質量%である。

【0084】

(焼出し剤/着色剤)

本発明に係る記録層である上層および/または下層には、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。

焼出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸八口ゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0085】

画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレットラクトン、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

これらの染料は、下層あるいは上層の全固形分に対し、0.01~10質量%、好まし

10

20

30

40

50

くは0.1～3質量%の割合で添加することができる。

【0086】

(可塑剤)

本発明に係る記録層である上層および/または下層には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を添加しても良い。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。

【0087】

(WAX剤)

本発明に係る上層には、キズ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、特願2001-261627号、特願2002-032904号、特願2002-165584号の各明細書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出来る。添加量として好ましいのは、上層中に占める割合が0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0088】

(記録層の形成)

本発明の平版印刷版原版における下層及び上層は、通常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、ブチロラクトン、トルエン等をあ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あるいは混合して使用される。

【0089】

なお、該下層および上層は、原則的に2つの層を分離して形成することが好ましい。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる成分と、上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、または、上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。

以下、これらの方法について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

【0090】

下層に含まれる成分と上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上層用塗布液を塗布する際に、下層に含まれる成分のいずれもが不溶な溶剤系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、下層成分として、上層成分であるアルカリ可溶性樹脂を溶解するメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分を選択し、該下層成分を溶解する溶剤系を用いて下層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ可溶性樹脂を主体とする上層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布・乾燥することにより二層化が可能になる。

【0091】

次に、2層目(上層)を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール(加熱ロール)よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成で

10

20

30

40

50

きる。

【0092】

また、新たな機能を付与するために、本発明の効果を十分に発揮する範囲において、積極的に上層および下層の部分相溶を行う場合もある。そのような方法としては、上記溶剤溶解性の差を利用する方法、2層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法何れにおいても、その程度を調整する事によって可能となる。

【0093】

支持体上に塗布される下層/上層用塗布液中の、溶剤を除いた前記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50質量%である。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

特に、上層塗布時に下層へのダメージを防ぐため、上層塗布方法は非接触式である事が望ましい。また接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いる事も可能であるが、下層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布する事が望ましい。

【0094】

本発明の平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分の乾燥後の塗布量は、0.5~4.0g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.6~2.5g/m²の範囲である。0.5g/m²未満であると耐刷性が低下する原因となり、4.0g/m²を超えると画像再現性が劣化したり感度が低下したりするため好ましくない。

また、上層成分の乾燥後の塗布量は、0.05~1.0g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.08~0.7g/m²の範囲である。0.05g/m²未満であると現像ラチチュード、耐傷性が低下する原因となり、1.0g/m²を超えると感度が低下するため好ましくない。

下層および上層を合わせた乾燥後の塗布量としては、0.6~4.0g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.7~2.5g/m²の範囲である。0.6g/m²未満であると耐刷性が低下する原因となり、4.0g/m²を超えると画像再現性が劣化したり感度が低下したりするため好ましくない。

【0095】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に使用さ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)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0096】

中でも、本発明においては、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もしく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高々10質量%以下である。

【0097】

本発明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。

このように本発明に適用さ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。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0098】

このようなアルミニウム板には、必要に応じて粗面化处理、陽極酸化処理などの表面処理を行なってもよい。以下、このような表面処理について簡単に説明する。

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化处理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

以上のように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0099】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化处理が施される。

【0100】

本発明に使用される親水化处理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号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）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているような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。

【0101】

本発明に適用される平版印刷版原版は、支持体上に前記下層および上層の2層を積層して設けたものであるが、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。

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、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや - アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの

塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、２種以上混合して用いてもよい。

【 0 1 0 2 】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の 0 . 0 0 5 ~ 1 0 質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また 10
後者の方法では、溶液の濃度は 0 . 0 1 ~ 2 0 質量%、好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 質量%であり、浸漬温度は 2 0 ~ 9 0 、好ましくは 2 5 ~ 5 0 であり、浸漬時間は 0 . 1 秒 ~ 2 0 分、好ましくは 2 秒 ~ 1 分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質により p H 1 ~ 1 2 の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2 ~ 2 0 0 m g / m²が適当であり、好ましくは 5 ~ 1 0 0 m g / m²である。上記の被覆量が 2 m g / m²より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、2 0 0 m g / m²より大きくても同様である。

上記のようにして作成された平版印刷版原版は、画像様に露光され、その後、現像処理を施される。 20

【 0 1 0 3 】

〔 露 光 〕

本発明の平版印刷版原版の像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また g 線、i 線、D e e p - U V 光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、K r F エキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、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、半導体レーザが特に好ましい。 30

【 0 1 0 4 】

〔 現 像 処 理 〕

本発明の平版印刷版原版の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることができる。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。

本発明の平版印刷版原版の現像工程に、このような非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果は発現され、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特に p H 1 2 . 5 ~ 1 3 . 5 のものが好ましい。 40

【 0 1 0 5 】

本発明の平版印刷版原版の現像に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平 8 - 2 2 0 7 7 5 号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類〔特に一般式（Ⅰ）又は（Ⅱ）で表されるもの〕、オキシム類〔特に一般式（Ⅲ）で表されるもの〕、フェノール類〔特に一般式（Ⅳ）で表されるもの〕及びフッ素化アルコール類〔特に一般式（Ⅴ）で表されるもの〕等が挙げられる。一般式（Ⅰ）~（Ⅴ）で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式（Ⅰ）又は（Ⅱ）で表される糖類、一般式（Ⅴ）で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式（Ⅰ）又は 50

(II)で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が包含される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

【0106】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。

前記糖アルコールとしては、例えば、D, L - アラビット、リビット、キシリット、D, L - ソルビット、D, L - アンニット、D, L - イジット、D, L - タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。

さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

【0107】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D - ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1 ~ 30質量%が好ましく、1 ~ 20質量%がより好ましい。

【0108】

前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。

前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0109】

さらに、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、トリイソプロピルアミン、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、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。

【0110】

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。

また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0111】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩

10

20

30

40

50

等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0112】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0113】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0114】

本発明の平版印刷版原版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）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59-174842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。

【0115】

以上のようにして本発明の平版印刷版原版より得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭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、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、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や、自動コーターによる塗布などが適用される。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。

【0116】

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²（乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0117】

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。この様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】

【0118】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0119】

〔特定フェノール樹脂の合成〕

<合成例 1>

攪拌機および加熱装置付きの 200 ml フラスコ中に、メタノール 30 g と、N, N - ジメチルアセトアミド 5 g を投入した。次いで、カテコール 13.87 g (0.126 モル) と、N, N' - ジメチロールウレア 13.76 g (0.115 モル) を添加した。これを室温で攪拌しながら濃塩酸 6 g (12 規定) を加えた後、加熱を開始し 55 に達したら、そのまま温度を保ち、55 ~ 60 で 5 時間反応させた。この反応溶液を 400 ml の水中に攪拌しながら注ぐと、淡黄色の固形物が析出した。これをろ別後、乾燥して、特定フェノール樹脂 (1) 20 g を得た。この際の収率は 72 % であった。

【0120】

10

<合成例 2 ~ 4>

上記合成例 1 において、出発物質であるカテコール 13.87 g (0.126 モル) を、それぞれ 3 - メチルカテコール 15.64 g (0.126 モル)、4 - メチルカテコール 15.64 g (0.126 モル)、3 - メトキシカテコール 15.64 g (0.126 モル) に換えた以外は、合成例 1 と同様の方法で、樹脂を得た。それぞれ特定フェノール樹脂 (2) 25 g (収率 85 %)、特定フェノール樹脂 (3) 23 g (収率 78 %)、特定フェノール樹脂 (4) 22 g (収率 75 %) を得た。

【0121】

<合成例 5>

攪拌機および加熱装置付きの 500 ml フラスコ中に、メタノール 150 g と、水 15 g を投入した。次いで、ピロガロール 63.05 g (0.50 モル) 及び N, N' - ジメチロールウレア 50.0 g (0.45 モル) を添加し、攪拌溶解した。これに濃塩酸 7.0 g (12 規定) を添加した後、加熱を開始し 55 に達したら、そのまま温度を保ち、55 - 60 で 7 時間反応させた。反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール樹脂 (5) 89 g を得た。収率は 79 % であった。

20

【0122】

<合成例 6>

攪拌機、シリカゲル乾燥管及び加熱装置付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 100 ml を投入した。次いで、合成例 1 で得た特定フェノール樹脂 (1) 5.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これにフェニルイソシアナート 5.0 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.7 モル当量) を加え、更に、3 滴のジ - n - ブチル錫ジラウレートと 3 滴のトリエチルアミンを加え、50 にて 2 時間反応させた。反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール樹脂 (6) 8.0 g を得た。収率は 80 % であった。

30

【0123】

<合成例 7>

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 100 ml を投入した。次いで、合成例 1 で得た特定フェノール樹脂 (1) 5.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これに p - トルエンスルホニルクロリド 2.5 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.0 モル当量) を加え、更に、トリエチルアミン 2.0 g を加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の 65 % 硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール樹脂 (7) 6.0 g を得た。収率は 80 % であった。

40

<合成例 8>

p - トルエンスルホニルクロリドの添加量を 4.0 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.6 モル当量)、トリエチルアミンの添加量を 3.0 g とした以外は、合成例 7 と同様にして、特定フェノール樹脂 (8) 7.0 g を得た。収率は 78 % であった。

【0124】

50

< 合成例 9 >

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの200mlフラスコ中に、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド100mlを投入した。次いで、合成例5で得た特定フェノール樹脂(5)3.0gを加えて、室温にて攪拌溶解した。これにp-トルエンスルホニルクロリド6.0g(ピロガロールの水酸基3個に対して2.2モル当量)を加え、更に、トリエチルアミン4.6gを加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。反応終了後の反応溶液を1000mlの水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の65%硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール樹脂(9)7.0gを得た。収率は87%であった。

< 合成例 10 >

p-トルエンスルホニルクロリドの添加量を8.2g(ピロガロールの水酸基3個に対して3.0モル当量)、トリエチルアミンの添加量を6.8gとする以外は、合成例9と同様にして特定フェノール樹脂(10)7.2gを得た。収率は75%であった。

【0125】

< 合成例 11 >

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの200mlフラスコ中に、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド150mlを投入した。次いで、合成例5で得た特定フェノール樹脂(5)12.2gを加えて、室温にて攪拌溶解した。これに3-ニトロベンジルクロリド5.0g(ピロガロールの水酸基3個に対して1.5モル当量)を加え、更に、トリエチルアミン3.5gを加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。反応終了後の反応溶液を1000mlの水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の65%硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール(11)樹脂12.0gを得た。収率は73%であった。

【0126】

< 合成例 12 >

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの200mlフラスコ中に、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド150mlを投入した。次いで、合成例5で得た特定フェノール樹脂(5)5.0gを加えて、室温にて攪拌溶解した。これにp-トルオイルクロリド1.85g(ピロガロールの水酸基3個に対して1.5モル当量)を加え、更に、トリエチルアミン1.5gを加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。反応終了後の反応溶液を1000mlの水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の65%硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物をろ別乾燥して、特定フェノール樹脂(12)4.3gを得た。収率は55%であった。

【0127】

〔実施例 1〕

〔支持体の作成〕

厚さ0.24mmのアルミニウム板(Si:0.06質量%、Fe:0.30質量%、Cu:0.014質量%、Mn:0.001質量%、Mg:0.001質量%、Zn:0.001質量%、Ti:0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金)に対し以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0128】

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10g/リットル水溶液(アルミニウムイオンを5g/リットル、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、温度80℃であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20g/m²溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

【0129】

二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

陽極酸化処理されたアルミニウム板を温度 30°C の 3 号ケイ酸ソーダ 1 質量% 水溶液中へ、10 秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

上記のようにして得られたシリケート処理後のアルミニウム板上に、下記組成の下塗液を塗布し、 80°C で 15 秒間乾燥して、乾燥被覆量 15 mg/m^2 の下塗り塗膜を形成させて、支持体 A を作製した。

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、 80°C で 15 秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg/m^2 であった。

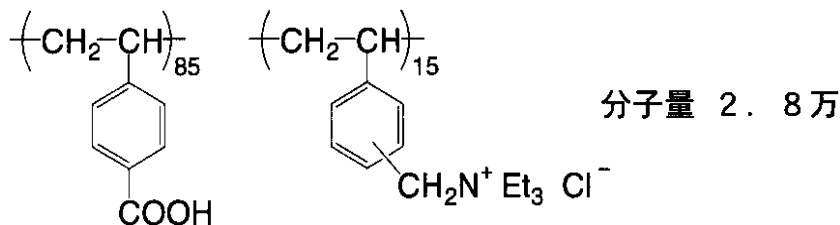
【0130】

< 下塗液組成 >

・ 下記化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

【0131】

【化 8】



【0132】

上記により得られたウェブ状の支持体に、下記組成の下層用塗布液 1 を塗布量が 0.85 g/m^2 になるようバーコーターで塗布したのち、 160°C で 44 秒間乾燥し、直ちに $17 \sim 20^\circ\text{C}$ の冷風で支持体の温度が 35°C になるまで冷却した。

その後、下記組成の上層用塗布液 1 を塗布量が 0.22 g/m^2 になるようバーコーターで塗布したのち、 148°C で 25 分間乾燥し、更に $20 \sim 26^\circ\text{C}$ の風で徐冷し、実施例 1 の平版印刷版原版を作成した。

【0133】

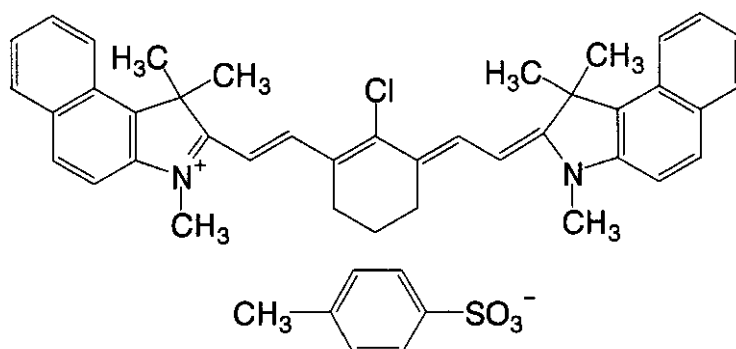
< 下層用塗布液 1 >

・ 合成例 1 で得られた特定フェノール樹脂 (1)	2.133 g	
・ シアニン染料 A (下記構造)	0.134 g	
・ 4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.126 g	
・ 無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g	
・ p-トルエンスルホン酸	0.008 g	
・ 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	0.032 g	
・ 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に変えたもの	0.781 g	
・ ポリマー 1 (下記構造)	0.035 g	
・ -ブチロラクトン	52.40 g	
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	17.60 g	

【0134】

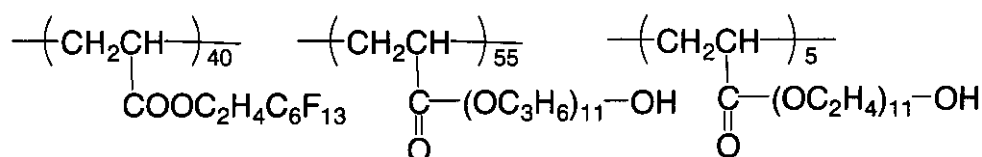
【化 9】

シアニン染料 A



10

ポリマー 1



20

【 0 1 3 5 】

< 上層用塗布液 1 >

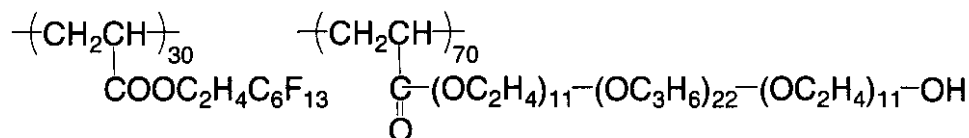
- ・ m , p - クレゾールノボラック 0 . 3 4 7 9 g
- (m / p 比 = 6 / 4、重量平均分子量 4 5 0 0、
未反応クレゾール 0 . 8 質量 % 含有)
- ・ シアニン染料 A (上記構造) 0 . 0 1 9 2 g
- ・ エチルメタクリレート / イソブチルメタクリレート / アクリル酸共重合体
(3 7 / 3 7 / 2 6 w t %) 3 0 % M E K 溶液 0 . 1 4 0 3 g
- ・ ポリマー 1 (上記構造) 0 . 0 1 5 g
- ・ ポリマー 2 (下記構造) 0 . 0 0 3 2 8 g
- ・ メチルエチルケトン 1 3 . 0 7 g
- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 6 . 7 9 g

30

【 0 1 3 6 】

【化 1 0】

ポリマー 2



40

【 0 1 3 7 】

〔実施例 2 ~ 1 1〕

実施例 1 における下層用塗布液 1 で用いた特定フェノール樹脂 (1) [表 1 中に (合成例 1) と記載、以下の樹脂も同様に記載] を、前記合成例で得られた特定フェノール樹脂 (2) ~ (4)、(6) ~ (1 2) に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 1 1 の平版印刷版原版を作成した。

【 0 1 3 8 】

50

〔比較例１〕

実施例１で下層用塗布液１に用いたポリウレタン樹脂（１）を、比較化合物〔Ｎ－（４－アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド／アクリロニトリル／メタクリル酸メチル（３６／３４／３０：重量平均分子量５０００、酸価２．６５）〕に変更した以外は実施例１と同様にして比較例１の平版印刷版原版を作成した。

【０１３９】

〔平版印刷版原版の評価〕

（耐刷性の評価）

実施例１～１１の平版印刷版原版及び比較例１の平版印刷版原版をＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒにて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士写真フイルム（株）製現像液ＤＴ－２（希釈して、電導度４３ｍＳ／ｃｍとしたもの）で現像した平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて連続して印刷した。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、耐刷性を評価した。枚数が多いほど耐刷性に優れるものと評価する。結果を以下の表１に示す。

10

【０１４０】

（耐薬品性の評価）

実施例１～１１の平版印刷版原版及び比較例１の平版印刷版原版を、上記耐刷性の評価と同様にして露光・現像および印刷を行った。この際、５，０００枚印刷する毎に、クリーナー（富士写真フイルム社製、マルチクリーナー）で版面を拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。枚数が多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に示す。

20

【０１４１】

（網点耐刷性の評価）

実施例１～１１の平版印刷版原版及び比較例１の平版印刷版原版をＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒにて、ビーム強度９Ｗ、ドラム速度１５０ｒｐｍで走査露光し、０．５％網点（ハイライト）を形成し、露光後、上記現像液で現像した。現像した平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて連続して印刷した。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、網点耐刷性を評価した。枚数が多いほど網点耐刷性に優れるものと評価する。結果を以下の表１に示す。

30

【０１４２】

（画像のシャープ性）

実施例１～１１及び比較例１の感熱性平版印刷版をＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒにてビーム強度９Ｗ、ドラム回転速度１５０ｒｐｍでテストパターン（Ｓｔａｃｃａｔｏ１０）を画像状に描き込みを行った。上記の条件で露光した平版印刷版原版１～１１を、富士写真フイルム（株）ＤＴ－２（水で希釈して電導度４３ｍＳ／ｃｍとしたもの）を仕込んだ富士写真フイルム（株）製ＰＳプロセッサ－９４０ＨＩＩを用い、液温を３０度に保ち、現像時間１２ｓで現像した。得られた画像のエッジ部を電子顕微鏡（日立Ｓ－８００ 日立製作所（株）製）にて観察した。画像シャープ性評価は下記基準で行った。

40

【０１４３】

< 画像のシャープの評価基準 >

- ： 画像の辺がまっすぐになっているもの
- ： 画像の辺の一部が少し欠けているもの
- ×： 画像の辺の１／２以上が欠けているもの

【０１４４】

（耐傷性の評価）

実施例１～１１及び比較例１の感熱性平版印刷版をロータリー・アブレーション・テスター（ＴＯＹＯＳＥＩＫＩ社製）を用い、２５０ｇの荷重下、アブレーザフェルトＣＳ５で１５回摩擦した。

50

その後、富士写真フイルム（株）ＤＴ－２（水で希釈して電導度４３ｍＳ／ｃｍとしたもの）を仕込んだ富士写真フイルム（株）製ＰＳプロセッサ－９４０ＨＩＩを用い、液温を３０度に保ち、現像時間１２ｓで現像した。耐傷性の評価は下記基準で行った。

【０１４５】

<耐傷性の評価基準>

：摩擦した部分の感光膜の光学濃度がまったく変化しなかったもの

：摩擦した部分の感光膜の光学濃度低下が目視でわずかに観察されたもの

×：摩擦した部分の感光膜の光学濃度が非摩擦部の２／３以下になったもの

【０１４６】

【表１】

10

	下層樹脂	耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)	画像の シャープさ	網点耐刷性 (万枚)	耐傷性
実施例１	合成例１	17	10	○	15	○
実施例２	合成例２	17	10	○	15	○
実施例３	合成例３	17	10	○	15	○
実施例４	合成例４	18	10	○	16	○
実施例５	合成例６	17	10	○	15	○
実施例６	合成例７	17	10	○	15	○
実施例７	合成例８	17	10	○	15	○
実施例８	合成例９	18	10	○	16	○
実施例９	合成例１０	17	10	○	15	○
実施例１０	合成例１１	17	10	○	15	○
実施例１１	合成例１２	17	10	○	15	○
比較例１	比較化合物	8	6	△	7	△

20

30

【０１４７】

表１に明らかなように、本発明の特定フェノール樹脂を下層に含有する実施例１～１１はいずれも、比較例１に比べてシャープな画像が得られ、耐傷性に優れ、優れた耐刷性、耐薬品性を示しており、特に小面積画像である網点耐刷性に優れていることが分かる。

【０１４８】

〔実施例１２〕

実施例１の支持体の作製において、陽極酸化処理した後、シリケート処理を行わなかった以外は、実施例１と同様の下塗層を設けた支持体Ｂに、記録層（下層、上層）を設け、実施例１２の平版印刷版原版を作製した。

40

得られた感熱性平版印刷版に実施例１と同様の方法で露光を行い、下記アルカリ現像液Ａを仕込んだ富士写真フイルム（株）製ＰＳプロセッサ－９００ＨＩＩを用い、現像温度を２８に保ち、現像時間２５秒で現像を行った。その後、実施例１と同様の方法で、耐刷性、耐薬品性、耐傷性、及び画像のシャープさの評価を行った。

【０１４９】

結果は、耐刷性１７万枚、耐薬品１０万枚、網点耐刷１５万枚であり、実施例１と同様の印刷枚数が得られた。また、耐傷性、画像のシャープさも実施例１と同じように優れていた。

50

このことにより、シリケート処理した支持体を用いた平版印刷版を非シリケート現像液で現像した実施例 1 と同様に、シリケートによる親水化処理を施さない支持体を用いた平版印刷版をシリケート現像液で現像した実施例 1 2 においても、優れた性能が得られることが確認された。

【 0 1 5 0 】

< アルカリ現像液 A 組成 >

- ・ $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 / 1$ (モル比)) 4 . 0 質量部
- ・ クエン酸 0 . 5 質量部
- ・ ポリエチレングリコール変性ソルビトール 1 . 0 質量部
(平均 3 0 ユニット付加体)
- ・ 水 5 0 . 0 質量部

10

【 0 1 5 1 】

〔実施例 1 3〕

実施例 1 で用いた支持体の代わりに、下記支持体の作製で得た支持体 C を用いた以外は実施例 1 と同様に、平版印刷版原版を作製した。この平版印刷版原版も、実施例 1 と同じ評価をしたところ、耐刷性 1 7 万枚、耐薬品性 1 0 万枚、網点耐刷性 1 5 万枚であり、耐傷性、画像のシャープさも実施例 1 と同様に良好であった。

【 0 1 5 2 】

(支持体 C の作製)

厚さ 0 . 3 mm のアルミニウム板 (材質: J I S A 1 0 5 0) を苛性ソーダ濃度 3 0 g / l、アルミニウムイオン濃度 1 0 g / l、液温 6 0 °C で 1 0 秒間エッチング処理を行い、流水で水洗し、1 0 g / l 硝酸で中和洗浄後、水洗した。これを印加電圧 $V_a = 2 0 \text{ V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、塩化水素濃度 1 5 g / l、アルミニウムイオン濃度 1 0 g / l、液温 3 0 °C の水溶液中で、 $5 0 0 \text{ C} / \text{dm}^2$ の電気量で電気化学的な粗面化処理を行い水洗後、苛性ソーダ濃度 3 0 g / l、アルミニウムイオン濃度 1 0 g / l、液温 4 0 °C で 1 0 秒間エッチング処理を行い、流水で水洗した。次に、硫酸濃度 1 5 質量%、液温 3 0 °C の硫酸水溶液中でデスマット処理を行い水洗した。さらに、液温 2 0 °C の 1 0 質量% 硫酸水溶液中、直流にて電流密度 $6 \text{ A} / \text{dm}^2$ の条件下で、陽極酸化皮膜量が $2 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$ 相当となるように陽極酸化処理し、水洗、乾燥した。その後、珪酸ナトリウム 2 . 5 質量% 水溶液で 3 0 分において 1 0 秒間処理し、支持体を作製した。この支持体の中心線平均粗さ (R a) を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、0 . 4 8 μm であった。

20

30

上記のようにして得たシリケート処理済みアルミニウム板上に、実施例 1 と同じ下塗液を塗布し、8 0 °C で 1 5 秒間乾燥し、塗布量 $1 7 \text{ mg} / \text{m}^2$ の下塗層を有する支持体 C を得た。

フロントページの続き

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特許第4076843(JP, B2)
特開2003-315995(JP, A)
特開2001-166462(JP, A)
米国特許第04708925(US, A)
特開2000-250202(JP, A)
特開2001-201849(JP, A)
特表2003-518265(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00 - 7/42