

(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9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/159710 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007612
- (22) 国際出願日: 2018年2月28日(28.02.2018)
- (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 2017-037664 2017年2月28日(28.02.2017) 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: 荒木 健次郎 (ARAKI, Kenjiro); 〒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).
 倉本 守(KURAMOTO, Mamoru); 〒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,

(54) Title: ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, METHOD FOR PLATEMAKING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND LITHOGRAPHIC PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法

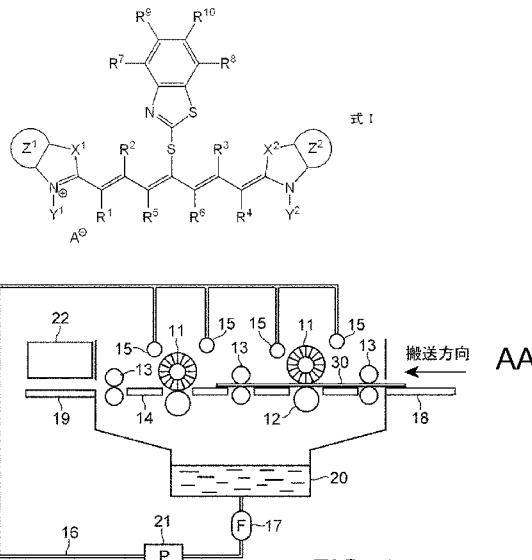
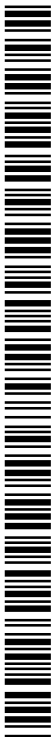


FIG. 1:
AA Conveying direction

(57) Abstract: Provided are an original plate for lithographic printing plate having an image-recording layer that includes an infrared ray-absorbing agent represented by formula I on a support, a method for platemaking lithographic printing plate using the original plate for lithographic printing plate, and a lithographic printing method.

(57) 要約: 支持体上に、式 I で表される赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法。



WO 2018/159710 A1

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, 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：

平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法

技術分野

[0001] 本開示は、平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

[0003] また、地球環境への関心の高まりから、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

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

従来の機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば、特開平 1 1 - 2 6 5 0 6 2 号公報、又は、国際公開第 2 0 1 4 / 0 7 8 1 4 0 号に記載のものが知られている。

[0004] 特開平 1 1 - 2 6 5 0 6 2 号公報には、親水性表面を有する平版印刷ベース上に、スチレンのホモポリマーもしくはコポリマーの熱可塑性粒子及びカルボキシル基を含有する親水性ポリマーを含む画像記録層を含んでなる感熱性画像形成要素であって、上記画像形成要素がさらに上記画像記録層又はそれに隣接する層に存在するアニオン性 I R - シアニン色素を含有することを特徴とする感熱性画像形成要素が記載されている。

国際公開第 2 0 1 4 / 0 7 8 1 4 0 号には、特定の赤外線吸収剤を含むネガ型平版印刷版原版が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 平版印刷版においては、版の印刷可能な枚数（以下、「耐刷性」ともいう。）に優れた平版印刷版が求められている。

本発明者等は、鋭意検討した結果、特開平 1 1 - 2 6 5 0 6 2 号公報、及び、国際公開第 2 0 1 4 / 0 7 8 1 4 0 号に記載の平版印刷版原版では、得られる平版印刷版の耐刷性が不十分であるという問題点が存在することを見出した。

[0006] 本発明の実施形態が解決しようとする課題は、得られる平版印刷版の耐刷性に優れた平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法を提供することである。

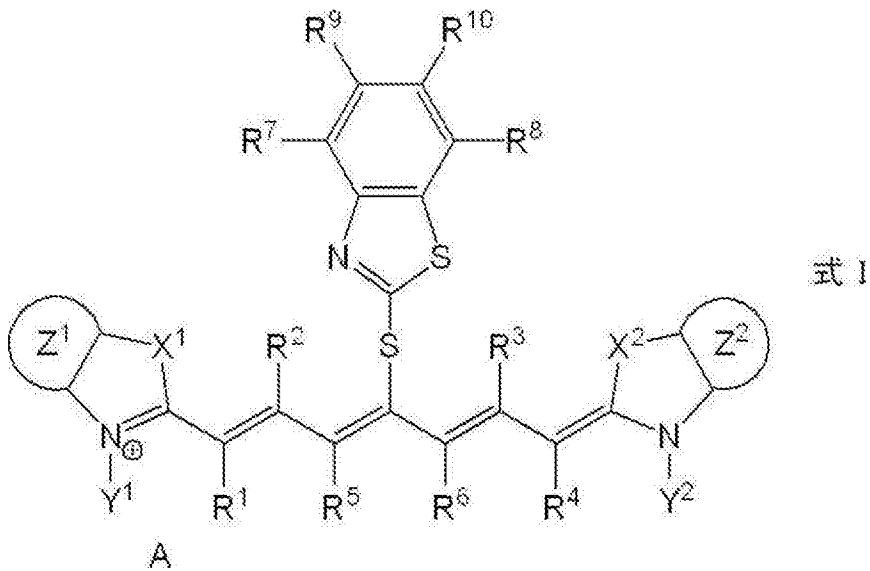
課題を解決するための手段

[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 > 支持体上に、式 I で表される赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版。

[0008]

[化1]

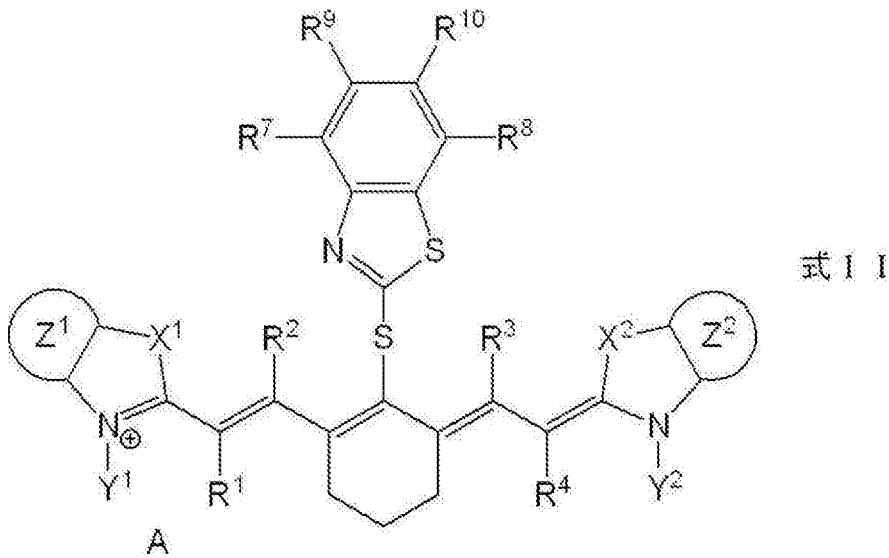


[0009] 式 I 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6～20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6～20 のヘテロ芳香環を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、炭化水素基を示し、それぞれが連結し 5 員環又は 6 員環を形成してもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

<2> 式 I で表される赤外線吸収剤が、式 II で表される赤外線吸収剤である、<1>に記載の平版印刷版原版。

[0010]

[化2]



[0011] 式 I I 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6~20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6~20 のヘテロ芳香環を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

<3> 上記画像記録層が、重合性化合物及び重合開始剤を更に含有する、
<1> 又は <2> に記載の平版印刷版原版。

<4> 上記重合開始剤が、ヨードニウム系重合開始剤である、<3> に記載の平版印刷版原版。

<5> 上記画像記録層が、熱可塑性ポリマー粒子を更に含有する、<1> ~<4> のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

<6> 上記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーが、スチレンに由来するモノマー単位及びアクリル化合物に由来するモノマー単位のいずれか又は両方のモノマー単位を含有する、<5> に記載の平版印刷版原版。

<7> 上記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーが、スチレン-アク

リロニトリル樹脂である、〈5〉又は〈6〉に記載の平版印刷版原版。

〈8〉 上記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーの重量平均分子量が、5,000~1,000,000である、〈5〉~〈7〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈9〉 上記熱可塑性ポリマー粒子の体積平均粒径が、0.01 μm ~50 μm である、〈5〉~〈8〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈10〉 上記画像記録層の全質量に対する、上記熱可塑性ポリマー粒子の含有量が、20質量%~95質量%である、〈5〉~〈9〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈11〉 上記画像記録層が、ロイコ化合物を更に含有する、〈1〉~〈10〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈12〉 上記画像記録層が、湿し水及び印刷インキのいずれか又は両方により除去可能である、〈1〉~〈11〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈13〉 上記画像記録層が、ガム現像可能である、〈1〉~〈12〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

〈14〉 〈1〉~〈13〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程を含む平版印刷版の製版方法。

〈15〉 〈1〉~〈13〉のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程、及び、上記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む平版印刷方法。

発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、得られる平版印刷版の耐刷性に優れた平版印刷版原版、平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法を提供することがで

きる。

発明を実施するための形態

[0013] 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、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及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、本明細書において、「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。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

なお、本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0014] 本明細書において、特に断りのない限り、ポリマー成分における分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）又は数平均分子量（M_n）である。

[0015] （平版印刷版原版）

本開示に係る平版印刷版原版（以下、単に「平版印刷版原版」ともいう。）は、支持体上に、式Iで表される赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する。

[0016] 上述の通り、従来の平版印刷版原版においては、耐刷性の向上が課題とな

っていることを本発明者は見出した。

そこで、本発明者は鋭意検討した結果、式Iで表される赤外線吸収剤を含むことにより、得られる平版印刷版の耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られることを見出した。

上記効果が生じる理由は明確ではないが、次のように考えている。

本開示に係る平版印刷版原版を赤外線（IR）により露光した場合、画像記録層に含まれる式Iで表される赤外線吸収剤は分解すると考えられる。式Iで表される赤外線吸収剤は、上記分解の際に、熱の発生、及び、必要に応じて画像記録層に含まれる重合開始剤への電子移動のいずれか又は両方を、効率よく行うと考えられる。

そのため、画像記録層が例えば重合性化合物及び重合開始剤を含む場合には、重合性化合物の重合が効率よく進行し、耐刷性に優れた、強固な画像部が形成されることが考えられる。

更に、式Iで表される赤外線吸収剤は、分解後にメルカプトベンゾチアゾール構造を有する化合物を生成すると考えられる。このメルカプトベンゾチアゾール構造を有する化合物は優れた連鎖移動能を有しているため、画像記録層が重合性化合物及び重合開始剤を含む場合には、重合性化合物の重合が更に効率よく進行し、更に耐刷性に優れた、強固な画像部が形成されることが考えられる。

また、画像記録層が、例えば熱可塑性ポリマー粒子を含む場合には、式Iで表される赤外線吸収剤は光熱変換効率に優れており、露光量に対する熱の発生量が大きくなるため、熱可塑性ポリマー粒子がしっかりと熔融し、耐刷性に優れた、強固な画像部が形成されることが考えられる。

[0017] また、本開示に用いられる式Iで表される色素は、上述の露光による分解により吸収波長が大きく変化するため、露光箇所（画像部）の発色性にも優れる。

加えて、画像記録層が例えばロイコ色素等の発色剤を含む場合には、上述の熱の発生量が大きくなることに起因して、より発色性に優れた平版印刷版

原版が得られると考えられる。

以下、本開示に係る平版印刷版原版に含まれる各成分の詳細について記載する。

[0018] <画像記録層>

本開示における画像記録層は、式Iで表される赤外線吸収剤（「特定赤外線吸収剤」ともいう。）を含む。

本開示における画像記録層は、下記第一の態様～第五の態様のいずれかの態様であることが好ましい。

第一の態様：特定赤外線吸収剤、重合性化合物及び重合開始剤を含有する

。

第二の態様：特定赤外線吸収剤及び熱可塑性ポリマー粒子を含有する。

第三の態様：第一の態様において、ポリマー粒子又はマイクロゲルを更に含有する。

第四の態様：第一の態様において、熱可塑性ポリマー粒子を更に含有する

。

第五の態様：第四の態様において、マイクロゲルを更に含有する。

上記第一の態様又は第二の態様によれば、得られる平版印刷版の耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる。

上記第三の態様によれば、機上現像性に優れた平版印刷版原版が得られる

。

上記第四の態様によれば、更に耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる

。

上記第五の態様によれば、更に耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる

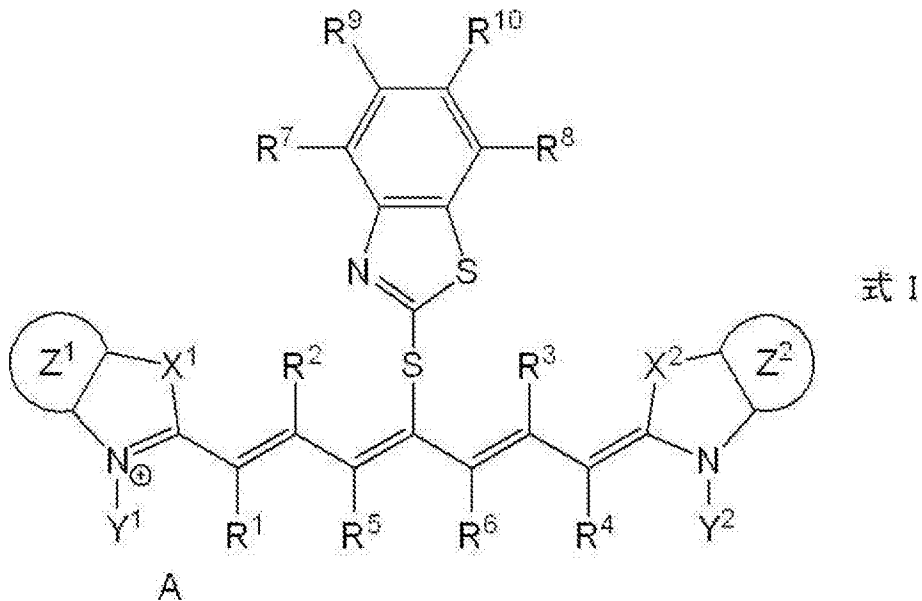
。

[0019] [特定赤外線吸収剤]

本開示における画像記録層は、特定赤外線吸収剤を含む。

[0020]

[化3]



[0021] 式 1 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6～20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6～20 のヘテロ芳香環を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、炭化水素基を示し、それぞれが連結し 5 員環又は 6 員環を形成してもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

[0022] 式 1 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基が好ましく、2つのアルキル基の炭素数がそれぞれ独立に 1～4 のジアルキルメチレン基がより好ましく、ジメチルメチレン基が更に好ましい。

X^1 及び X^2 は、異なる構造であってもよいが、同一の構造であることが好ましい。

[0023] 式 1 中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基であることが好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルコキシアルキル基

、炭素数7～24のアリールオキシアルキル基、又は、炭素数1～10のアルキルスルホン酸基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基又は炭素数1～10のアルキルスルホン酸基が更に好ましく、組成物における溶解性の観点から、エチル基、プロピル基又はメトキシプロピル基が特に好ましく、メトキシプロピル基が最も好ましい。

上記炭素数1～10のアルキル基としては、炭素数2～4のアルキル基がより好ましく、エチル基又はプロピル基がより好ましい。

上記炭素数2～10のアルコキシアルキル基としては、炭素数2～6のアルコキシアルキル基が好ましく、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、又は、プロポキシプロピル基がより好ましく、メトキシプロピル基が更に好ましい。

上記炭素数7～24のアルコキシアルキル基としては、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基、ナフトキシメチル基、ナフトキシエチル基、又は、ナフトキシプロピル基が好ましい。

炭素数1～10のアルキルスルホン酸基としては、炭素数1～8のアルキルスルホン酸基が好ましく、炭素数1～6のアルキルスルホン酸基がより好ましい。上記アルキルスルホン酸基に含まれるスルホン酸は、公知のカチオンと塩を形成していてもよい。カチオンとしては、例えば、後述のAに含まれるカチオンが挙げられる。

Y¹及びY²は、異なる構造であってもよいが、同一の構造であることが好ましい。

[0024] 式I中、Z¹及びZ²はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数6～20のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数6～20のヘテロ芳香環を表し、電子供与性基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数6～20のヘテロ芳香環がより好ましく、電子供与性基により置換された、ベンゼン環又はナフタレン環が更に好ましい。

上記ヘテロ芳香環に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が挙げられる。

Z¹及びZ²が上記構造であることにより、耐刷性により優れると考えられる。

本開示において、電子供与性基とは、分子の特定の位置と結合することにより、上記特定の位置における電子密度を増加させる効果を有する置換基をいう。

上記電子供与性基としては、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又は、アミノ基が好ましく、メトキシ基、又はアミノ基がより好ましく、メトキシ基が更に好ましい。

これらの電子供与性基は、上述の電子密度を増加させる効果を失わない限りにおいて、更に置換基を有していてもよい。

上記アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

上記アルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が更に好ましい。

上記アミノ基としては、無置換アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基が更に好ましい。

上述の炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

Z¹及びZ²において、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数6～20のヘテロ芳香環は、上記電子供与性基又は上記炭素数6～20のアリール基を複数有していてもよいが、1つのみ有していることが好ましい。

Z¹及びZ²は、異なる構造であってもよいが、同一の構造であることが好ましい。

[0025] 式I中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0026] 式 I 中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。

式 I 中、耐刷性及び発色性の観点から、 R^5 及び R^6 はそれぞれが連結し 5 員環又は 6 員環を形成することが好ましい。

[0027] 式 I 中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアルコシアルキル基、又はハロゲン原子（ハロゲノ基）が好ましく、水素原子であることがより好ましい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素（F）原子、塩素（Cl）原子、臭素（Br）原子又はヨウ素（I）原子が好ましく、F 原子又は Cl 原子がより好ましい。

[0028] A は、電荷の中和に必要な対イオンを表し、アニオンであってもよい、カチオンであってもよい。

式 I で示される赤外線吸収剤のうち、対イオンを除く構造が電氣的に中性の構造であり、電荷の中和が必要ない場合には A は必要ない。

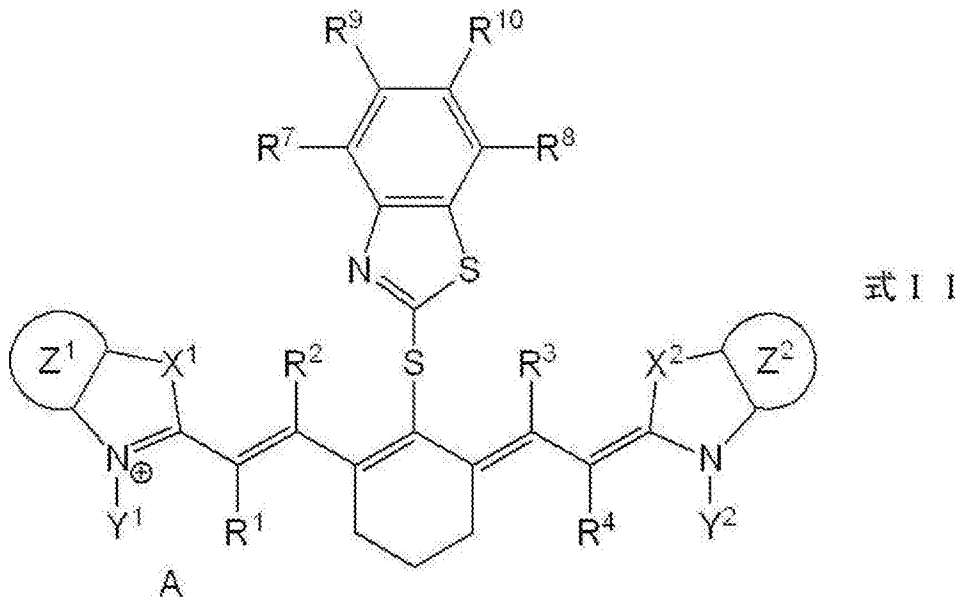
A がアニオンである場合、得られる平版印刷版の耐刷性及び平版印刷版原版の発色性の観点から、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、テトラアリアルボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、テトラアリアルボレートイオンが好ましく、テトラフェニルボレートイオンがより好ましい。

A がカチオンである場合、得られる平版印刷版の耐刷性及び平版印刷版原版の発色性の観点から、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、又は、スルホニウムイオンが挙げられ、スルホニウムイオンが好ましい。

[0029] 一式 II で表される赤外線吸収剤

式 I で表される赤外線吸収剤は、耐刷性及び発色性の観点から、式 II で表される赤外線吸収剤であることが好ましい。

[0030] [化4]



[0031] 式 I I 中、X¹及びX²はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、Y¹及びY²はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、Z¹及びZ²はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6～20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6～20 のヘテロ芳香環を表し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

[0032] 式 I I 中、X¹、X²、Y¹、Y²、Z¹、Z²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びA は、式 I 中のX¹、X²、Y¹、Y²、Z¹、Z²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びA と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0033] 特定赤外線吸収剤は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

また、特定赤外線吸収剤の含有量は、上記画像記録層の全質量に対し、0.05 質量%～30 質量%であることが好ましく、0.1 質量%～20 質量%であることがより好ましく、0.2 質量%～10 質量%であることが更に

好ましい。

以下、特定赤外線吸収剤の具体例を記載するが、これに限定されるものではない。

[0034] [表1]

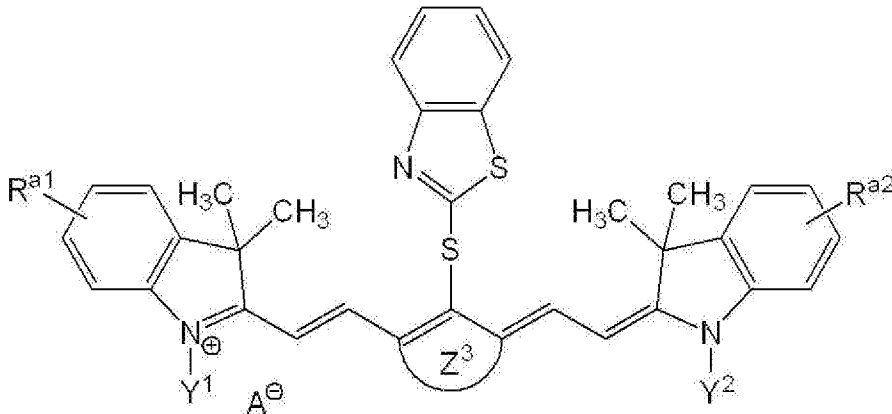
No.	Z ³	R ^{a1} 及びR ^{a2}	Y ¹ 及びY ²	A
IR-1	6	無し	メチル基	BPh ₄
IR-2	5	無し	メチル基	BPh ₄
IR-3	6	メチル基	メトキシプロピル基	BPh ₄
IR-4	6	メチル基	メトキシプロピル基	OTf
IR-5	6	メチル基	メトキシプロピル基	OTs
IR-6	6	メチル基	メトキシプロピル基	BF ₄
IR-7	6	メチル基	メトキシプロピル基	PF ₆
IR-8	5	メチル基	メトキシプロピル基	BPh ₄
IR-9	6	メチル基	メチル基	BPh ₄
IR-10	6	メチル基	エチル基	BPh ₄
IR-11	6	メチル基	n-プロピル基	BPh ₄
IR-12	6	メトキシ基	メトキシプロピル基	BPh ₄
IR-13	6	ジメチルアミノ基	メトキシプロピル基	BPh ₄
IR-14	6	フェニル基	メトキシプロピル基	BPh ₄

[0035] 表1中、Z³の欄に記載の数値は、下記化合物中のZ³に該当する炭化水素環の環員数を表し、R^{a1}及びR^{a2}、Y¹及びY²並びにAの記載はそれぞれ、下記化合物中のR^{a1}及びR^{a2}、Y¹及びY²並びにAに該当する構造を示している。なお、R^{a1}及びR^{a2}の欄に「無し」と記載されている化合物は、ベンゼン環に置換基を有していないことを示している。

また、表1中、Phはフェニル基を、OTfはトリフラートイオンを、OTsはp-トルエンスルホネートイオンをそれぞれ表す。

[0036]

[化5]



[0037] [重合性化合物]

重合性化合物としては、重合性基を有する化合物であればよいが、ラジカル重合性基を有する化合物が好ましい。

ラジカル重合性基を有する化合物としては、エチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられる。

エチレン性不飽和化合物としては、単官能及び多官能のいずれでもよいが、多官能エチレン性不飽和化合物が好ましく、耐刷性の観点から、3官能以上の多官能エチレン性不飽和化合物がより好ましく、10官能以上の多官能エチレン性不飽和化合物が更に好ましい。

また、重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、ポリマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

多官能エチレン性不飽和化合物としては、アルコールの不飽和型エステルが好ましく、ポリオールのアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物がより好ましい。

オリゴマー又はプレポリマーとしては、例えば、ウレタンアクリレート及びメタクリレート、エポキシドアクリレート及びメタクリレート、ポリエステルアクリレート及びメタクリレート、ポリエーテルアクリレート及びメタクリレート、並びに、不飽和型ポリエステル樹脂を使用することもできる。

これらの中でも、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物が好まし

く、多官能アクリレート化合物及び多官能メタクリレート化合物がより好ましい。

また、重合性化合物としては、耐刷性の観点から、ウレタン結合を有することが好ましい。

ウレタン結合を有する重合性化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレート化合物が好ましく挙げられる。

[0038] また、重合性化合物としては、例えば「Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists (光反応性ポリマー: レジストの科学及び技術)」A. Reiser, Wiley, New York, 1989, 第102-177頁; 「Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems (感光性ポリマー: 放射線硬化性画像形成系)」B. M. Monroe; 「Radiation Curing: Science and Technology (放射硬化: 科学及び技術)」S. P. Pappas編、Plenum, New York, 1992, 第399-440頁; 「Polymer imaging (ポリマー画像形成)」A. B. Cohen及びP. Walker; 「画像形成プロセス及び材料 (Imaging Processes and Material)」J. M. Sturge他編、Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 第226-262頁に記載されているものが挙げられる。

[0039] 重合性化合物の分子量（分布を有する場合は、重量平均分子量）は、100~5,000であることが好ましく、200~2,000であることがより好ましく、200~1,000であることが更に好ましい。

本開示において、低分子化合物の分子量は、質量分析法（MS）により測定される。

[0040] 上記画像記録層中の重合性化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対し、10質量%~70質量%であることが好ましく、20質量%~60質量%

であることがより好ましく、30質量%～50質量%であることが特に好ましい。

[0041] [重合開始剤]

本開示に係る平版印刷版原版の画像記録層は、重合開始剤を含むことが好ましい。

本開示において、重合開始剤は、特に制限されないが、特開2013-205569号公報に記載のラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。中でもオキシムエステル化合物及びオニウム塩が好ましく、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩等のオニウム塩がより好ましく、ヨードニウム塩が更に好ましい。

重合開始剤は、1種単独でも、2種以上を適宜併用することもできる。

ヨードニウム塩及びスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0042] 上記ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、非対称のジフェニルヨードニウム塩が更に好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム＝テトラフェニルボラートが挙げられる。

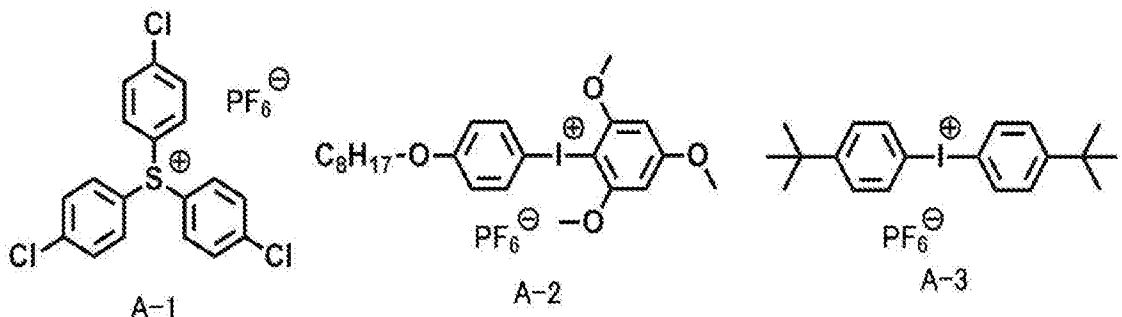
[0043] 上記スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（４－クロロフェニル）フェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（４－クロロフェニル）－４－メチルフェニルスルホニウム＝テトラフルオロボラート、トリス（４－クロロフェニル）スルホニウム＝３，５－ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、トリス（４－クロロフェニル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0044] また、重合開始剤としては、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル；ヒドロペルオキシド、例えばクミルヒドロペルオキシド；アゾ化合物、例えばアゾビス－イソブチロニトリル；D u e b e r 他、米国特許第４，５６５，７６９号明細書に開示されているような２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体（ヘキサアリールビスイミダゾール）；トリハロメチルトリアジン；ホウ酸塩；及びこれらの混合物等も用いることができる。

[0045] 上記画像記録層中の重合開始剤の含有量は、上記画像記録層全質量に対し、０．０１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．１質量％～１５質量％であることがより好ましく、１．０質量％～１０質量％であることが更に好ましい。

[0046] 以下に、好ましい重合開始剤の例を示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0047] [化6]



[0048] [増感剤]

また、画像記録層は、増感剤を更に含有していてもよい。

このような増感剤及び重合開始剤の併用の例としては、例えば、米国特許

第4, 997, 745号明細書 (Kawamura他) に記載されているような、単独での、又は別個の光増感剤と一緒に状態でのトリハロメチルトリアジン；例えば米国特許第5, 599, 650号明細書 (Bi他) に記載されているような、トリハロメチルトリアジンと一緒に状態での可視光活性化用分光増感剤；米国特許第5, 942, 372号明細書 (West他) に記載されているような、ポリカルボン酸共開始剤、例えばアニリノーN, N-二酢酸、及び二次共開始剤、例えばジアリールヨードニウム塩、チタノセン、ハロアルキルトリアジン、ヘキサアリールビスイミジゾール、ホウ酸塩、及び、アルコキシ基又はアシルオキシ基によって置換された複素環式窒素原子を含有する光酸化剤と一緒に状態の、紫外線及び可視光の活性化のための3-ケトクマリン；例えば米国特許第5, 368, 990号明細書 (Kawabata他) に記載されているような、シアニン色素、ジアリールヨードニウム塩、及び、芳香族環に直接的に結合されたN、O又はS基に、メチレン基を介して結合されたカルボン酸基を有する共開始剤；例えば米国特許第5, 496, 903号明細書 (Watanabe他) に記載されているような、トリハロメチルトリアジン及び有機ホウ素塩と一緒に状態の赤外線活性化用シアニン色素；赤外線吸収剤、トリクロロメチルトリアジン及びアジニウム化合物を含む、開始用フリーラジカルを生成することができる化合物、並びに、例えば米国特許第6, 309, 792号明細書 (Hauck他) に記載されているような、芳香族環に直接的に結合されたN、O又はS基に、メチレン基を介して結合されたカルボン酸基を有するポリカルボン酸共開始剤が挙げられる。

[0049] [ミクロゲル及びポリマー粒子]

平版印刷版原版の機上現像性を向上させるために、画像記録層は、ミクロゲル又はポリマー粒子を含有してもよい。上記ミクロゲルやポリマー粒子は、赤外線照射による光や熱により架橋、溶融、又は、これら両方が生じる、或いは疎水性に変化することが好ましい。ミクロゲルやポリマー粒子は、非架橋性ミクロゲル、架橋性ミクロゲル、熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性が

リマー粒子、及び、重合性基を有するポリマー粒子よりなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。これらはコアシェル構造を有していてもよく、他の化合物を内包していてもよい。

[0050] 熱可塑性ポリマー粒子

熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載のポリマー粒子が好適に挙げられる。

熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、並びに、ポリメタクリル酸メチルが挙げられる。

[0051] 熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーとしては、スチレンに由来するモノマー単位及びアクリル化合物に由来するモノマー単位のいずれか又は両方のモノマー単位を含有することが好ましく、スチレンに由来するモノマー単位及びアクリル化合物に由来するモノマー単位の両方のモノマー単位を含有することが好ましい。すなわち、熱可塑性ポリマー粒子としては、スチレン-アクリロニトリル粒子であることが好ましい。

[0052] 上記スチレン-アクリロニトリル粒子は、マクロモノマーに由来するモノマー単位を含有してもよい。

マクロモノマーとは、高分子鎖及び重合性基を有するモノマーであり、例えば、単官能のマクロモノマーを共重合することにより、簡便にグラフトポリマーを形成することができる。

マクロモノマーの数平均分子量は、300~10,000であることが好

ましい。

マクロモノマーとしては、ポリ（アルキレングリコール）アルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物が好ましく、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物がより好ましく、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテルメタクリレート化合物がより好ましい。上記態様であると、機上現像性により優れる。

[0053] 本開示において用いられる熱可塑性ポリマー粒子は、スチレンに由来するモノマー単位（モノマー単位S t）と、アクリロニトリルに由来するモノマー単位（モノマー単位A N）とを、モノマー単位S t：モノマー単位A N＝100：0～60：40（質量比）で含有することが好ましく、モノマー単位S t：モノマー単位A N＝100：0～80：20（質量比）で含有することがより好ましい。

熱可塑性ポリマー粒子における、マクロモノマーに由来するモノマー単位の含有量は、熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーの全質量に対し、0質量%～40質量%が好ましく、0質量%～20質量%がより好ましい。

なお、本開示において、モノマー単位の数を定義する際にはマクロモノマーを1つのモノマーとして扱い、1つのマクロモノマーを形成するモノマー単位については考慮しないものとする。

[0054] 熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーの重量平均分子量は、耐刷性の観点から、5,000～1,000,000であることが好ましく、8,000～80,000であることがより好ましく、10,000～50,000であることがより好ましい。

[0055] 熱可塑性ポリマー粒子の体積平均粒径は、0.01 μm～50 μmであることが好ましく、0.02 μm～30 μmがより好ましく、0.05 μm～20 μmが更に好ましい。

熱可塑性ポリマー粒子の体積平均粒径は、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150（日機装（株）製）を用い、動的光散乱法により測定される

[0056] 本開示において用いられる画像記録層は、熱可塑性ポリマー粒子を、1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

画像記録層の全質量に対する、上記熱可塑性ポリマー粒子の含有量は、10質量%~98質量%であることが好ましく、20質量%~95質量%がより好ましく、25質量%~90質量%が更に好ましい。

[0057] ー熱反応性ポリマー粒子ー

熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性基を有するポリマー粒子は、熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0058] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよく、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

[0059] ーマイクロカプセルー

マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報及び特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものが挙げられる。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層としては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0060] −ミクロゲル−

ミクロゲルは、その内部及び表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクロゲル化するためには、公知の方法を用いることができる。

[0061] 本開示に係る画像記録層中に、ポリマーを、マイクロカプセル、ミクロゲル又は熱可塑性ポリマー粒子以外のポリマー粒子の形態で含む場合、マイクロカプセル、ミクロゲル又は熱可塑性ポリマー粒子以外のポリマー粒子の平均一次粒子径は、10 nm〜1,000 nmであることが好ましく、20 nm〜300 nmであることがより好ましく、30 nm〜120 nmであることが更に好ましい。

本開示における上記各粒子の平均一次粒子径は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、平均値を算出するものとする。なお、非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とする。

ミクロゲル又は熱可塑性ポリマー粒子以外のポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、5質量%〜90質量%が好ましい。

[0062] [他の赤外線吸収剤]

本実施形態における画像記録層は、上述の式1で表される赤外線吸収剤以外の赤外線吸収剤（「他の赤外線吸収剤」ともいう。）を更に含有してもよい。

他の赤外線吸収剤としては、例えば、特開2017-013318号公報の段落0070〜段落0079に記載の化合物が挙げられる。

画像記録層が上記他の赤外線吸収剤を含有する場合、含有量としては、画像記録層の全質量に対し、0.05質量%〜30質量%であることが好ましく、0.1質量%〜20質量%であることがより好ましく、0.2質量%〜

10質量%であることが更に好ましい。

[0063] [着色剤]

本実施形態における画像記録層は、赤外線吸収剤以外の着色剤を含有することが好ましい。

着色剤としては、例えば、露光により発色する露光発色色素、露光によりほとんど又は完全に無色になる露光消色色素等を用いることができる。露光発色色素としては、例えば、ロイコ化合物が挙げられる。露光消色色素としては、例えば、トリフェニルメタン系色素、ジフェニルメタン系色素、オキサジン系色素、キサントゲン系色素、イミノナフトキノ系色素、アゾメチン系色素、アントラキノ系色素等が挙げられる。

発色性の観点から、上記着色剤の中でも、ロイコ化合物を含有することが好ましい。

[0064] 上記着色剤の含有量としては、画像記録層の全質量に対し、0.05質量%~30質量%であることが好ましく、0.1質量%~20質量%であることがより好ましく、0.2質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0065] [バインダーポリマー]

上記画像記録層は、上記ポリマー粒子とは異なるバインダーポリマーを1種又は2種以上含有していてもよい。

上記バインダーポリマーは、粒子状であっても、粒子状でなくともよいが、粒子状でないことが好ましい。

上記バインダーポリマーとしては、水溶性又は水分散性ポリマー、例えばセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース；ポリビニルアルコール；ポリアクリル酸；ポリメタクリル酸；ポリビニルピロリドン；ポリラクチド、ポリビニルホスホン酸；合成コポリマー、例えばアルコキシポリエチレングリコールアクリレート又はメタクリレート、例えばメトキシポリエチレングリコールアクリレート又はメタクリレートと、モノマー、例えばメチルメタクリレート、メチ

ルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート又はアリルメタクリレートとのコポリマー；及びこれらの混合物が挙げられる。

[0066] 上記画像記録層における上記ポリマー粒子とは異なるバインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全質量に対し、0質量%～50質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0067] 〔他の添加剤〕

上記画像記録層は、上述した以外の他の添加剤を含有していてもよい。

他の添加剤としては、公知の添加剤を用いることができ、例えば、特開2013-205569号公報に記載の添加剤を適宜用いることができる。

また、他の添加剤としては、例えば、界面活性剤等が挙げられる。

他の添加剤の総含有量は、画像記録層の全質量に対し、0質量%～20質量%であることが好ましく、0質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0068] また、他の添加剤としては、例えば、画像記録層の保存寿命を延ばすための添加剤が挙げられる。

保存寿命を延ばすのに効果的であり得る添加剤の例としては、メルカプト化合物、アミノ化合物、モノカルボン酸及びポリカルボン酸が挙げられる。

好適なメルカプト化合物が、例えば、T i m p e 他の米国特許出願公開第2002/0197564号明細書に記載されている。米国特許第6,309,792号明細書(H a u c k 他)に記載された好適なポリカルボン酸は、ヘテロ原子と置換された芳香族部分を有する。M u n n e l l y 他の米国特許出願公開第2004/0091811号明細書、及び、M u n n e l l y 他の米国特許出願公開第2004/0259027号明細書には、好適なモノカルボン酸添加剤が記載されている。

[0069] 〔画像記録層の形成〕

本開示における画像記録層の形成方法は、特に制限はなく、公知の方法、例えば、塗布又はラミネーションにより、支持体上、又は、支持体上に存在する後述する下塗り層上に形成することができる。

具体的には例えば、画像記録層の各成分は、好適な塗布用溶剤、例えば、水、又は、水と有機溶剤との混合溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びアセトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種との混合物中に分散又は溶解される。界面活性剤、例えばフッ素化界面活性剤若しくはポリエトキシ化ジメチルポリシロキサンコポリマー、又は、界面活性剤の混合物が、塗布用溶剤中に他の成分を分散させるのを助けるように存在することができる。結果として得られる混合物は、公知の方法、例えばスピン塗布、バー塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、又は、ローラー塗布によって、上記支持体上又は下塗り層上に塗布される。

[0070] 塗布後、画像記録層を乾燥させることにより、溶剤を蒸発させる。画像記録層は、周囲温度又は高温、例えば炉内で空気乾燥させることができる。あるいは、画像記録層上に温風を吹き付けることにより乾燥させることもできる。

上記画像記録層の乾燥塗布質量は、 $0.2 \text{ g/cm}^2 \sim 5.0 \text{ g/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ g/cm}^2 \sim 1.5 \text{ g/cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.75 \text{ g/cm}^2 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ であることが特に好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版に用いられる画像記録層は、湿し水組成物及び印刷インキのいずれか又は両方により除去可能であることが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版の用いられる画像記録層は、現像液を用いた現像が可能であることが好ましく、ガム現像可能であることがより好ましい。

本開示において、ガム現像とは、画像記録層の非画像部の除去を、従来の現像液を用いずに、従来は現像の後に施されていたフィニッシャーとしてのガム液によって行う方法をいう。

ガム現像の詳細については、例えば、特開2010-052180号公報に記載されている。

[0071] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版の支持体は、公知の平版印刷版原版用支持体から適宜選択して用いることができる。支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム支持体が好ましい。

アルミニウム支持体は更に必要に応じて、特開2001-253181号公報及び特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケートによる表面親水化処理、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理を適宜選択して行ってもよい。

支持体は、中心線平均粗さが $0.10\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0072] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0073] [粗面化処理]

上記アルミニウム支持体の画像形成層又は後述する下塗り層と接する面に対し、特に陽極酸化処理を行う前に、物理研磨、電気化学研磨、化学研磨等の粗面化処理が行われることが好ましい。

粗面化処理により支持体表面の表面粗さについては、特に制限はないが、陽極酸化処理時に形成するポアの開口部の直径を $15\text{nm}\sim 40\text{nm}$ とするため、平均粗さ(Ra)が、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0074] [陽極酸化処理]

陽極酸化処理としては、例えば、アルミニウム支持体の硫酸陽極酸化及び

リン酸陽極酸化が挙げられる。硫酸陽極酸化により形成されるポアの皮膜表面における開口部の直径は、典型的には20nm未満であるのに対して、リン酸陽極酸化により形成されるポアの皮膜表面における開口部の直径は典型的には20nm以上となる。

上記アルミニウム支持体は、リン酸を用いて陽極酸化されたアルミニウム支持体であることが好ましい。

上記アルミニウム支持体における陽極酸化皮膜の膜厚は、上記ポアの開口部の直径が上15nm～40nmとなれば特に制限はないが、75nm～2,000nmであることが好ましく、85nm～1,500nmであることがより好ましい。

[0075] [ポアの開口部の直径]

上記ポアの上記陽極酸化皮膜表面における開口部の直径は、15nm～40nmであることが好ましく、20nm～38nmであることが好ましく、25nm～35nmであることがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性及び機上現像性により優れる。

また、上記平均ポア径が15nm以上であれば、耐刷性に優れ、40nm以下であれば、汚れ防止性に優れる。

本開示におけるポアの開口部の直径とは、支持体の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍に拡大して、ポアの孔径（直径）である開口部の直径を50個以上のポアについて測定して求めた算術平均値をいう。

なお、ポアの形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。上記「円相当径」とは、上記陽極酸化皮膜表面におけるポアの開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの上記円の直径である。

[0076] <下塗り層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を設けてもよい。

下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため

、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

[0077] 下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報に記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号公報及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、更にメタクリル基、アリル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

[0078] 下塗り層用高分子樹脂中のエチレン性不飽和二重結合の含有量は、高分子樹脂1g当たり、 $0.1\text{mmol} \sim 10.0\text{mmol}$ であることが好ましく、 $2.0\text{mmol} \sim 5.5\text{mmol}$ であることが特に好ましい。

下塗り層用の高分子樹脂は、重量平均分子量が5,000以上であることが好ましく、1万～30万であることがより好ましい。

[0079] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第二級若しくは第三級アミン、重合禁止剤、又は、アミノ基若しくは重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用す

る基とを有する化合物等（例えば、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、2, 3, 5, 6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

[0080] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

[0081] <保護層>

本開示に係る平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、上記画像記録層上に保護層（酸素遮断層）を設けてもよい。

上記保護層の材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に特に良好な結果を与える。

[0082] 上記保護層に使用するポリビニルアルコールは、特開2013-205569号公報の段落0216~0217に記載されたものを適宜使用できる。

[0083] 更に、上記保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。具体的には、特開2005-119273号公報に記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

[0084] 上記保護層の塗布量は、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、無機

質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が更に好ましい。

[0085] <バックコート層>

本開示に係る平版印刷版原版は、必要に応じて、上記アルミニウム支持体の裏面にバックコート層を設けることができる。上記バックコート層としては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いることが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

[0086] (平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法)

本開示に係る平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

本開示に係る平版印刷版原版は、画像露光された後に、機上現像により現像されてもよいし、現像液を用いた現像により現像されてもよい。

上記現像液としては、例えば、特開2017-013318号公報に記載の現像液や、特開2010-052180号公報に記載のガム現像用現像液が使用可能である。現像液を用いた現像により現像された平版印刷版にインク及び湿し水を供給することにより、平版印刷を行うことができる。

本開示に係る平版印刷版の製版方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程をこの順で含む。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程、及び、上記

機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む。

以下、本開示に係る平版印刷版の製版方法、及び、本開示に係る平版印刷方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本開示に係る平版印刷版原版は、現像液によっても現像可能である。

また、本開示に係る平版印刷版の製版方法における露光工程及び機上現像工程の好ましい態様と、本開示に係る平版印刷方法における露光工程及び機上現像工程の好ましい態様とは同様である。

[0087] <露光工程>

本開示に係る平版印刷版の製版方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程を含むことが好ましい。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原面を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は750nm～1,400nmが好ましく用いられる。750nm～1,400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10mJ/cm²～300mJ/cm²であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

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

[0088] <機上現像工程>

本開示に係る平版印刷版の製版方法は、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程を含むことが好まし

い。

また、本開示に係る平版印刷版の製版方法は、現像液にて現像する方法（現像液処理方式）で行ってもよい。

以下に、機上現像方式について説明する。

[0089] 〔機上現像方式〕

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製されることが好ましい。

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

[0090] <印刷工程>

本開示に係る平版印刷方法は、上記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インキとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインキを用いることができる。また、印刷インキとしては、油性インキが好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

また、上記印刷工程は、印刷機を停止することなく、上記機上現像工程に連続して行われてもよい。

記録媒体としては、特に制限はなく、所望に応じ、公知の記録媒体を用いることができる。

- [0091] 本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の製版方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100℃～500℃の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

実施例

- [0092] 以下、実施例により本開示を詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本開示の実施形態の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本開示の実施形態の範囲は以下に示す具体例に限定されない。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」、「質量%」を意味する。

以下の実施例又は比較例において、IR-1～IR-14は、上述のIR-1～IR-14と同様の特定赤外線吸収剤を表す。

- [0093] <熱可塑性ポリマー粒子の作製>

[ポリマー粒子PL-1～PL-12の合成]

下記表2に記載の原料を用いて、特開2016-068546号公報の段落0177～0178を参考にポリマー粒子PL-1～PL-12を合成した。重合開始剤としては、下記VAZO-64を使用した。

下記表2中、「-」の記載は、該当するモノマーを使用していないことを示している。

また、「粒径」の欄の数値は上述の方法により測定した体積平均粒径を示している。

合成に使用した各成分の詳細は下記の通りである。

—モノマー成分—

PEGMA : Sigma-Aldrich Corp. (St.Louis, Missouri) から入手可能なポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート ; 50質量%水溶液として、数平均分子量 : 2080以下。

—重合開始剤—

VAZO-64 : E.I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware) から入手可能な2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル。

[0094] [表2]

No.	組成比(質量部)			粒径 (nm)
	スチレン	アクリロ ニトリル	ポリエチレン オキサイド基含有 メタクリレート (PEGMA)	
PL-1	100	-	-	50
PL-2	80	20	-	50
PL-3	80	-	20	50
PL-4	80	10	10	10
PL-5	80	10	10	30
PL-6	80	10	10	50
PL-7	80	10	10	100
PL-8	80	10	10	200
PL-9	80	10	10	300
PL-10	60	40	-	50
PL-11	60	20	20	50
PL-12	60	-	40	50

[0095] <支持体の作製>

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃

で30秒間脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 μ mのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm³）とを用いアルミニウム板表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。アルミニウム板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

[0096] 次に、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。電解液は硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、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30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0097] 続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、アルミニウム板に液温54℃の15質量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、乾燥して支持体を作製した。

陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（ポアの開口部の直径）は10nmであった。

陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定は、超高分解能型SEM（（株）日立製作所製S-900）を使用し、12Vという比較的low加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を15万倍の倍率で観

70%、解像度2, 400dpi (dot per inch、1 inch = 2.54cm) の条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μ mドットFMスクリンの50%網点チャートを含んだ。

露光部 (ベタ画像) と未露光部をx-rite (x-rite社) でL値を測定し、差分 ΔL ($\Delta L = \text{露光部のL値} - \text{未露光部のL値}$) を算出した。

ΔL の絶対値が大きいほど発色性に優れることを示しており、3.0以上が発色性として良好な値とする。

[0103] <耐刷性の評価>

得られた露光済み平版印刷原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。版胴に対して給水ローラーを5%減速させた上で、Ecology-2 (富士フィルム(株)製) / 水道水 = 2 / 98 (容量比) の湿し水とスペースカラーフュージョンG墨インキ (DICグラフィックス(株)製) とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート (76.5kg) 紙に印刷を30,000枚行った。

印刷枚数の増加にともない、徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン3%網点の網点面積率をx-rite (x-rite社製) で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。耐刷性評価は、比較例1を基準平版印刷版原版として、以下のように定義した相対耐刷性で表した。相対耐刷性の数字が大きい程、耐刷性が高いことを表す。

相対耐刷性 = (対象平版印刷版原版を用いた場合の印刷枚数X) / (基準平版印刷版原版を用いた場合の印刷枚数X) × 100

評価結果は表3～表5に記載した。

相対耐刷性の数値が大きいほど耐刷性に優れることを示しており、110以上が良好な耐刷性とする。

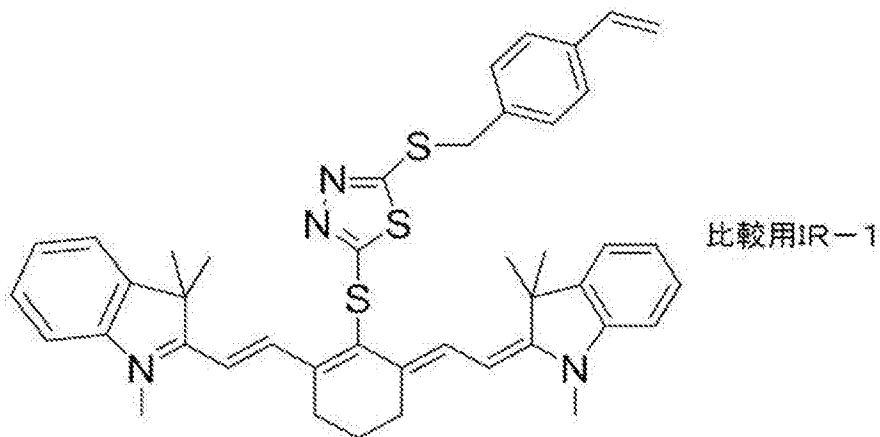
[0104] [表3]

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例1
IR-1	50																		50
IR-2		50													10	20	100	150	
IR-3			50																
IR-4				50															
IR-5					50														
IR-6						50													
IR-7							50												
IR-8								50											
IR-9									50										
IR-10										50									
IR-11											50								
IR-12												50							
IR-13													50						
IR-14														50					
比較例IR-1															10				50
PL-1																			
PL-2																			
PL-3																			
PL-4																			
PL-5	200	100	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
PL-6																			
PL-7																			
PL-8																			
PL-9																			
PL-10																			
PL-11																			
PL-12																			
三クロロ化鉄(III)																			
R-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
R-2																			
R-3																			
A-1																			
A-2																			
A-3	150	100	100	150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TAPTA																			
S2454																			
A-350																			
S2444																			
S2295																			
S2494	100	150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
S2399																			
A-0PH																			
A9300																			
UA-5104	250	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
D-15HA																			
D-6LFA																			
UA-310CH																			
HFC	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
美食品	3.0	3.7	4.5	2.7	2.6	2.7	2.5	3.6	3.7	3.8	4.7	4.6	4.6	3.8	3.7	3.6	4.5	4.5	2.8
新製性	120	130	160	120	120	120	140	140	140	140	150	150	120	120	130	140	160	120	100

[0107] 表3～表5中、数値は該当する各成分の含有量（質量部）を表す。また、略語の詳細は下記の通りである。

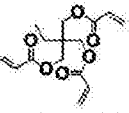
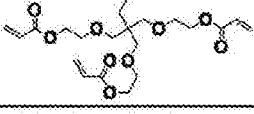
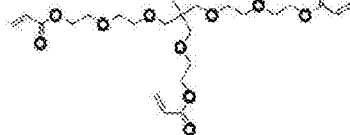
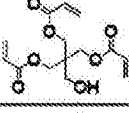
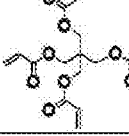
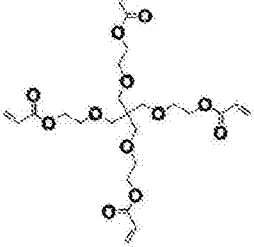
- ・ IR-1～IR-14：上述の具体例として示した特定赤外線吸収剤
- ・ 比較用IR-1：下記構造の赤外線吸収剤
- ・ PL-1～PL-12：上述の合成品
- ・ R-1：Black 15、山田化学工業（株）製
- ・ R-2：Red 500、山田化学工業（株）製
- ・ R-3：S205、山田化学工業（株）製
- ・ A-1～A-3：上述の具体例として示した重合開始剤
- ・ 重合性化合物：下記表6に記載の重合性化合物
- ・ HPC：ヒドロキシプロピルセルロース

[0108] [化8]



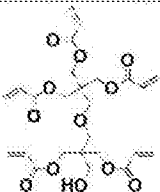
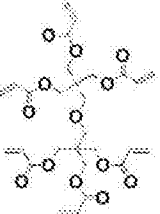
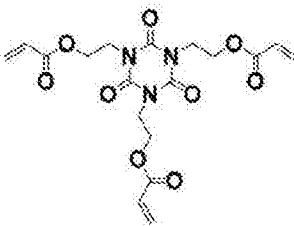
[0109]

[表6]

名称	構造	メーカー
TMPTA		Sartomer社
SR454		Sartomer社
A-360		東亜合成(株)
SR444		Sartomer社
SR296		Sartomer社
SR494		Sartomer社

[0110]

[表7]

名称	構造	メーカー
SR399		Sartomer社
A-DPH		新中村化学工業(株)
A9300		新中村化学工業(株)
UA-S10H	ウレタンオリゴマー 10官能	共栄社化学(株)
U-15HA	ウレタンオリゴマー 15官能	新中村化学工業(株)
U-6LPA	ウレタンオリゴマー 6官能	新中村化学工業(株)
UA-1100H	ウレタンオリゴマー 8官能	新中村化学工業(株)

[0111] (実施例55、56)

実施例1又は実施例3において使用した平版印刷版原版に対し、上記発色性の評価における露光と同様の露光を行った後、下記方法により耐刷性を評価した。

[0112] <現像処理>

平版印刷版原版は、図1に例示する現像処理装置Aを用いて現像処理を施した。

ここで、「現像処理」とは、画像形成層の現像の他に、必要に応じて保護層の除去、ガム引き及び乾燥よりなる群から選ばれた1以上の処理をも含む複合処理を意味するものとする。

現像処理に用いた処理液は、下記組成の処理液を使用した。

[0113] [処理液]

- ・アニオン系界面活性剤（ペレックスNBL）：2質量%

- ・ノニオン系界面活性剤（ニューコールB13）：5質量%
- ・2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸（バイヒビットAM（商標））：2質量%
- ・ベンジルアルコール：0.8質量%
- ・消泡剤（ポリジメチルシロキサン、Bluester Silicones社製、ILCOLAPSE432）：0.02質量%
- ・水：92.18質量%

[0114] 現像処理装置Aは、回転ブラシロール11を2本有する自動処理機である。回転ブラシロール11としては、1本目の回転ブラシロール11に、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200 μ m、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径90mmのブラシロールを用い、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.94m/sec）させた。また、2本目の回転ブラシロール11には、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200 μ m、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径60mmのブラシロールを用い、搬送方向と反対方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.63m/sec）させた。露光済みの平版印刷版原版30の搬送は、回転ブラシロール11とこれと対向する受けロール12の間に平版印刷版原版30が通過するように、三対の搬送ロール13の間を図示した搬送方向に、給版台18から排版台19まで、途中に設けられた搬送ガイド板14の上を搬送速度100cm/minで行った。

4カ所のスプレーパイプ15には、管路16によりフィルター17を通して、処理液タンク20に貯留された処理液を、循環ポンプ21により供給して、各スプレーパイプ15から版面にシャワーリングして供給した。なお、処理液タンク20の容量は、10リットルであり、処理液は循環使用した。現像処理機から排出された平版印刷版は、水洗することなく乾燥機22により乾燥した。

[0115] <耐刷性の評価>

得られた現像処理済みの平版印刷版を用い、機上現像を行わない以外は上

述の耐刷性の評価と同様の方法により、耐刷性の評価を行った。

実施例 1 において使用した平版印刷版原版を用いた場合の評価結果は表 3 に記載した実施例 1 の評価結果と、実施例 3 において使用した平版印刷版原版を用いた場合の評価結果は実施例 3 の評価結果と、それぞれ同様であった。

[0116] 上記実施例及び比較例の結果から、本開示に係る平版印刷版原版は、得られる平版印刷版の耐刷性に優れることがわかる。

上記実施例及び比較例の結果から、本開示に係る平版印刷版の製版方法、及び、平版印刷方法によれば、耐刷性に優れた平版印刷版が得られることがわかる。

[0117] 2017年2月28日に出願された日本国特許出願第2017-037664号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

図面の簡単な説明

[0118] [図1]本発明に使用する現像処理装置の一例の構造を示す概略図である。

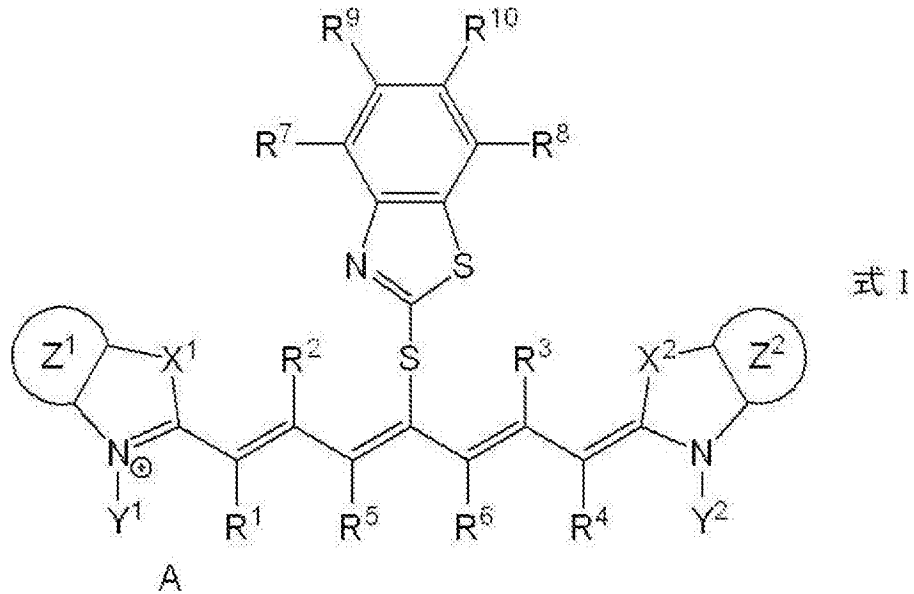
符号の説明

- [0119]
- 11 : 回転ブラシロール
 - 12 : 受けロール
 - 13 : 搬送ロール
 - 14 : 搬送ガイド板
 - 15 : スプレーパイプ
 - 16 : 管路
 - 17 : フィルター
 - 18 : 給版台
 - 19 : 排版台
 - 20 : 処理液タンク
 - 21 : 循環ポンプ
 - 22 : 乾燥機
 - 30 : 平版印刷版原版

請求の範囲

[請求項1] 支持体上に、式 I で表される赤外線吸収剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版。

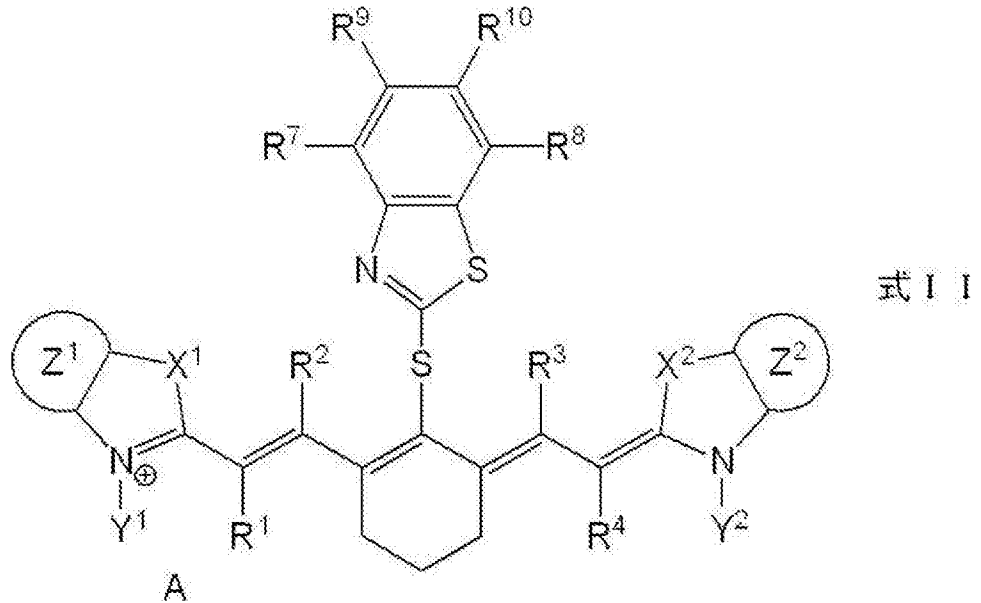
[化1]



式 I 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6～20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6～20 のヘテロ芳香環を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、炭化水素基を示し、それぞれが連結し 5 員環又は 6 員環を形成してもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

[請求項2] 式 I で表される赤外線吸収剤が、式 II で表される赤外線吸収剤である、請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

[化2]



式 11 中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有しないか、電子供与性基又は炭素数 6～20 のアリール基により置換された、ベンゼン環、ナフタレン環又は環員数 6～20 のヘテロ芳香環を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 A は、電荷の中和が必要な場合に存在する対イオンを表す。

[請求項3] 前記画像記録層が、重合性化合物及び重合開始剤を更に含有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載の平版印刷版原版。

[請求項4] 前記重合開始剤が、ヨードニウム系重合開始剤である、請求項 3 に記載の平版印刷版原版。

[請求項5] 前記画像記録層が、熱可塑性ポリマー粒子を更に含有する、請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項6] 前記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーが、スチレンに由来するモノマー単位及びアクリル化合物に由来するモノマー単位のいずれ

れか又は両方のモノマー単位を含有する、請求項5に記載の平版印刷版原版。

[請求項7] 前記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーが、スチレン-アクリロニトリル樹脂である、請求項5又は請求項6に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] 前記熱可塑性ポリマー粒子に含まれるポリマーの重量平均分子量が、5,000~1,000,000である、請求項5~請求項7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項9] 前記熱可塑性ポリマー粒子の体積平均粒径が、0.01 μ m~50 μ mである、請求項5~請求項8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] 前記画像記録層の全質量に対する、前記熱可塑性ポリマー粒子の含有量が、20質量%~95質量%である、請求項5~請求項9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項11] 前記画像記録層が、ロイコ化合物を更に含有する、請求項1~請求項10のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] 前記画像記録層が、湿し水及び印刷インキのいずれか又は両方により除去可能である、請求項1~請求項11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記画像記録層が、ガム現像可能である、請求項1~請求項12のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

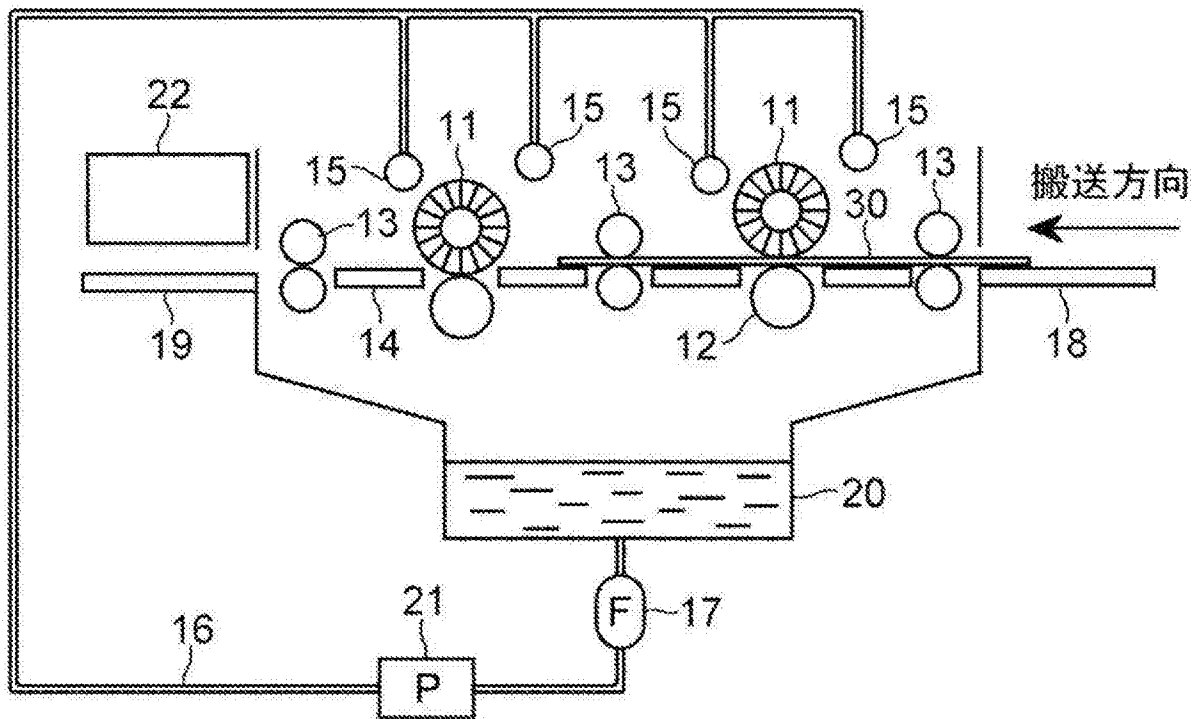
[請求項14] 請求項1~請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して前記未露光部を除去する機上現像工程を含む平版印刷版の製版方法。

[請求項15] 請求項1~請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程、

印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して前記未露光部を除去する機上現像工程、及び、

前記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む平版印刷方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41N1/14 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i,
G03F7/029 (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)

Int.Cl. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2007-50659 A (FUJIFILM CORP.) 01 March 2007, paragraphs [0019]-[0050], [0268]-[0282] (Family: none)	1-15
A	JP 2005-516804 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS LLC) 09 June 2005 & US 2003/0157433 A1 & WO 03/066338 A1 & CN 1628038 A	1-15
A	JP 2014-528098 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 23 October 2014 & US 2013/0078573 A1 & WO 2013/043493 A1 & CN 103814330 A	1-15
A	EP 2072570 A1 (AGFA GRAPHICS N. V.) 24 June 2009 & US 2011/0287364 A1 & CN 102245692 A	1-15

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 March 2018 (27.03.2018)	Date of mailing of the international search report 03 April 2018 (03.04.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(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. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2007-50659 A（富士フイルム株式会社）2007.03.01 [0019]-[0050], [0268]-[0282]（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2005-516804 A（コダック・ポリクローム・グラフィックス・エルエルシー）2005.06.09 & US 2003/0157433 A1 & WO 03/066338 A1 & CN 1628038 A	1-15
A	JP 2014-528098 A（イーストマン コダック カンパニー） 2014.10.23	1-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

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）

中澤 俊彦

2 P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

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	& US 2013/0078573 A1 & WO 2013/043493 A1 & CN 103814330 A EP 2072570 A1 (AGFA GRAPHICS N.V.) 2009.06.24 & US 2011/0287364 A1 & CN 102245692 A	1-15