

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-78891

(P2010-78891A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	501	2H025
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503	2H096

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2008-246966 (P2008-246966)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (74) 代理人 100142295
 弁理士 深海 明子
 (72) 発明者 渡辺 則章
 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
 (72) 発明者 大島 篤
 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

最終頁に続く

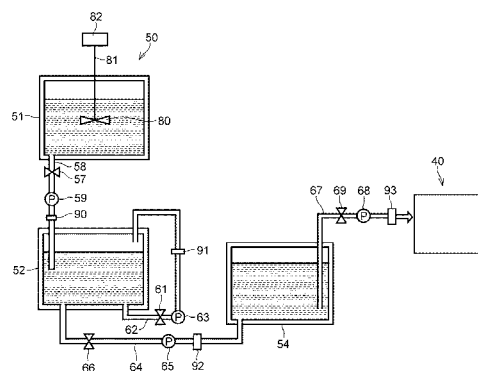
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版の製造方法

(57) 【要約】

【課題】現像液の低アルカリ化、現像処理工程の簡素化が可能な平版印刷版原版を欠陥なく、安定に製造可能とする方法を提供すること。

【解決手段】親水性支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、及び、(D)バインダーポリマーを含有する感光層を塗布乾燥する工程と、(E)ポリビニルアルコール、及び、(F)シリカ化合物を含有する保護層を塗布乾燥する工程とをこの順で有し、該(F)シリカ化合物の最大粒径の、1.0倍以上4.0倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを1つ以上使用して、調液後から塗布の間に保護層塗布液を濾過する工程を有することを特徴とする平版印刷版原版の製造方法。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

親水性支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、及び、(D)バインダーポリマーを含有する感光層を塗布乾燥する工程と、

(E)ポリビニルアルコール、及び、(F)シリカ化合物を含有する保護層を塗布乾燥する工程とをこの順で有し、

該(F)シリカ化合物の最大粒径の、1.0倍以上4.0倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを1つ以上使用して、調液後から塗布の間に保護層塗布液を濾過する工程を有することを特徴とする

平版印刷版原版の製造方法。

10

【請求項 2】

前記保護層塗布液を濾過する工程が、保護層塗布液をリザーバーから塗布装置に送液する工程で行われる、請求項 1 に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項 3】

前記(F)シリカ化合物量が保護層全固形分に対し、1重量%以上20重量%以下である、請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項 4】

前記(E)ポリビニルアルコール量が保護層全固形分に対し、75重量%以上97重量%以下である、請求項 1 ~ 3 いずれか 1 つに記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項 5】

塗布乾燥後の保護層塗布量が、1.0 g / m²以上2.5 g / m²以下である、請求項 1 ~ 4 いずれか 1 つに記載の平版印刷版原版の製造方法。

20

【請求項 6】

前記(F)シリカ化合物が雲母化合物である、請求項 1 ~ 5 いずれか 1 つに記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項 7】

前記雲母化合物の最大粒径が0.4 µm以上20 µm以下である、請求項 6 に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、平版印刷版原版の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

現像処理工程は一般に保護層を水洗浴にて洗い流した後、pH 10 以上のアルカリ水溶液で現像し、さらに水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという4つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、さらに現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境及びランニングコスト面での課題を残している。従って、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。

40

【0003】

例えば、特許文献 1 には、保護層の水洗工程を簡略化するため保護層の膜厚を薄層化し、現像工程で保護層の水洗と感光層の現像を同時に行い方法が提案されている。この方法では薄層化により低下した保護層の耐傷性を補うため、保護層に雲母化合物を添加することが記載されている。

一方、塗布液中の異物及び凝集性粒子を除去し安定性製造する方法として、特許文献 2 にはフィルターを経由して塗布装置に塗布液を送液する方法が提案されている。

【0004】**【特許文献 1】特開 2006 - 106700 号公報**

50

【特許文献2】特開2005-313104号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、現像液の低アルカリ化、現像処理工程の簡素化が可能な平版印刷版原版を欠陥なく、安定に製造可能とする方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記課題は、以下の<1>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>~<7>とともに以下に記載する。

<1> 親水性支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、及び、(D)バインダーポリマーを含有する感光層を塗布乾燥する工程と、(E)ポリビニルアルコール、及び、(F)シリカ化合物を含有する保護層を塗布乾燥する工程とをこの順で有し、該(F)シリカ化合物の最大粒径の、1.0倍以上4.0倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを1つ以上使用して、調液後から塗布の間に保護層塗布液を濾過する工程を有することを特徴とする平版印刷版原版の製造方法、

<2> 前記保護層塗布液を濾過する工程が、保護層塗布液をリザーバーから塗布装置に送液する工程で行われる、<1>に記載の平版印刷版原版の製造方法、

<3> 前記(F)シリカ化合物量が保護層全固形分に対し、1重量%以上20重量%以下である、<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版の製造方法、

<4> 前記(E)ポリビニルアルコール量が保護層全固形分に対し、75重量%以上97重量%以下である、<1>~<3>いずれか1つに記載の平版印刷版原版の製造方法、

<5> 塗布乾燥後の保護層塗布量が、 1.0 g/m^2 以上 2.5 g/m^2 以下である、<1>~<4>いずれか1つに記載の平版印刷版原版の製造方法、

<6> 前記(F)シリカ化合物が雲母化合物である、<1>~<5>いずれか1つに記載の平版印刷版原版の製造方法、

<7> 前記雲母化合物の最大粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である、<6>に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、現像液の低アルカリ化、現像処理工程の簡素化が可能な平版印刷版原版を欠陥なく、安定に製造可能とする方法を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

I. 平版印刷版原版の製造方法

本発明の平版印刷版原版の製造方法は、親水性支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、及び、(D)バインダーポリマーを含有する感光層を塗布乾燥する工程と、(E)ポリビニルアルコール、及び、(F)シリカ化合物を含有する保護層を塗布乾燥する工程とをこの順で有し、該(F)シリカ化合物の最大粒径の、1.0倍以上4.0倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを1つ以上使用して、調液後から塗布の間に保護層塗布液を濾過する工程を有することを特徴とする。

また、前記保護層塗布液を濾過する工程が、保護層塗布液を調液タンクから塗布装置に送液するいずれかの工程で行われることが好ましく、保護層塗布液をリザーバーから塗布装置に送液する工程で行われることがより好ましい。

【0009】

本発明者らは、特許文献1に記載された、雲母化合物を添加した保護層を使用すると、雲母化合物は保護層塗布液に含まれる化合物(ポリビニルアルコール、界面活性剤等)と強い相互作用を示すことを見出した。このため、保護層塗布液を塗布乾燥して平版印刷版原版を製造する際、保護層塗布液中で雲母化合物とポリビニルアルコール等との相互作用により微細な不溶物が生成し、この不溶物が塗布されることで保護層に欠陥が生じ、安定

10

20

30

40

50

な品質が得られない問題を有していることを見出した。

また、特許文献 2 に記載の発明では、単にフィルターを使用することが記載されているのみであり、塗布液中に添加する特定の分散物は捕捉させずに、塗布液中で生成する微細な不要物を効率よく捕捉する手段については何ら開示されていない。

【0010】

本発明者らは、シリカ化合物を含有する保護層を塗布するにあたり、特定のフィルターを使用して濾過する工程を有することで、従来技術の欠点を抑制し、安定的に平版印刷版原版を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明において、平版印刷版原版はポジ型又はネガ型の感光性を有する感光層（画像形成層）を有し、露光された領域が現像処理により疎水性の画像を形成し、印刷の際のインク受容部を形成する。平版印刷版原版は、ネガ型の感光層を有することが好ましい。

平版印刷版原版は、親水性支持体とこの上に塗設された感光層（画像形成層）及び保護層をこの順として有し、親水性支持体と感光層の中間に中間層を設けてもよく、親水性支持体に関して感光層とは反対側にバックコート層を設けることもできる。

【0012】

以下、図面を参照して詳述する。

図 1 は、平版印刷版原版の製造方法の全体を示す概略図である。なお、図 1 において、矢印 A は支持体（以下、ウェブ W とも示す。）の進行方向を示す。

図 1 において、平版印刷版原版の製造ライン 10 は、主に、ウェブ W を送り出す送り出し装置 12 と、ウェブ W の塗布表面を処理する表面処理部 14 と、感光層塗布液 L を調製・供給する感光層塗布液調製部 20 と、ウェブ W に感光層塗布液を塗布する感光層塗布部 30 と、塗布した感光層を乾燥させる感光層乾燥部 32 と、保護層塗布液を調製・供給する保護層塗布液調製部 50 と、感光層の上に保護層を塗布する保護層塗布部（保護層塗布装置）40 と、保護層を乾燥する保護層乾燥部 42 と、ウェブ W を巻き取る巻き取り装置 44 とを備えている。なお、図 1 に示す平版印刷版原版の製造装置は一例であり、例えば、感光層塗布液を塗布する前に下塗り塗布液を塗布する塗布部を設けてもよく、あるいは、保護層の乾燥部の後に、保護層の水分を調整する調湿装置を設けてもよい。

【0013】

送り出し装置 12 から送り出されたウェブ W は、複数のガイドローラ 46 によってガイドされて、各工程に搬送される。

まず、表面処理部 14 では、例えば、ウェブ W と感光層との密着性を良好にし、かつ、非画像部に保水性を与えるため、脱脂処理、ウェブ W の表面を粗面化する粗面化処理（砂目立て処理等）、ウェブ W の耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために表面に酸化被膜を形成させる陽極酸化処理、陽極酸化被膜の被膜強度、親水性、感光層との密着性を向上させるシリケート処理等の、ウェブ W に必要な前処理が施される。

【0014】

塗布液調製部 20 は、感光層塗布液を調製し、後述する塗布部 30 へ連続的に塗布液を供給する装置である。

塗布部 30 は、塗布液調製部 20 で調製した感光層塗布液をウェブ W 表面に塗布する装置である。塗布方法としては、例えば、スライドビード塗布方法、カーテン塗布方法、バー塗布方法、回転塗布方法、スプレー塗布方法、ディップ塗布方法、エアナイフ塗布方法、ブレード塗布方法、ロール塗布方法等が使用され、特に限定されないが、中でも、スライドビード塗布方法、カーテン塗布方法、バー塗布方法等が好ましく使用される。なお、図 1 ではバー塗布として図示してある。

乾燥部 32 は、ウェブ W に形成された感光層を乾燥させる装置である。これにより、ウェブ W に形成された感光層が、公知の乾燥方法により乾燥される。

【0015】

塗布部 40 は、感光層表面の汚染防止、酸素遮断、傷つき防止等のため、感光層上に、保護層を形成する装置である。保護層は、印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の

10

20

30

40

50

有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有しているものが例示できる。保護層の塗布方法としては、上述した塗布部 30 と同様のものが使用できる。保護層が塗布されたウェブ W は、乾燥部 42 で乾燥された後、最終的に巻き取り装置 44 により巻き取られるようになっている。

【0016】

次に、本発明の特徴部分である保護層塗布液調製部 50 について説明する。図 2 は、本発明に使用される保護層塗布液調製部 50 及び保護層塗布部（保護層塗布装置）40 の基本的な構成の一例を示す概略図である。

以下、図 2 を参照して、詳細に説明する。ここで、図 2 は、本発明における保護層塗布液の調液から塗布までの工程の一例を説明するための概略図である。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

図 2 に示されるように、保護層塗布液調製部 50 は、調液タンク 51、ストックタンク 52、及び、リザーバー 54 を含んで構成されている。

調液タンク 51 は、(E) ポリビニルアルコール、及び、(F) シリカ化合物の必須成分と、必要に応じて用いられた任意成分と、を溶剤に溶解及び／又は分散することで調液された保護層塗布液を貯留する。調液タンク 51 は、パイプ（不図示）を介して各種原料タンク（不図示）に連通されており、該原料タンクからパイプを介して所望の量の原料が調液タンク 51 に供給可能に構成されている。また、調液タンク 51 には、固体原料や、投入量の少ない原料を手投入するための開閉可能な投入口が設けられていてもよい。

【0017】

調液タンク 51 の底壁には、送液管 58 が調液タンク 51 の側壁を貫通して設けられており、送液管 58 を介して調液タンク 51 内に貯留された保護層塗布液は、ストックタンク 52 へと送られる。送液管 58 には、制御部（不図示）に信号授受可能に接続された開閉弁 57 が設けられていてもよい。制御部の制御によって調液タンク 51 とストックタンク 52 とが連通された状態、又は非連通された状態のいずれかとなるように送液管 58 の連通状態が切替えられ、調液タンク 51 からストックタンク 52 への送液が制御される。また、送液ポンプ 59 により、調液タンク 51 からストックタンク 52 への送液が行われる。

また、調液タンク 51 には、調液タンク 51 内に貯留された保護層塗布液を攪拌するためのプロペラ状等の攪拌部材 80 が設けられており、支持軸 81 を介してモータ 82 に支持されている。

また、この調液タンク 51 には、図示を省略するヒーターや冷却装置等の温度調整部材が設けられていることも好ましい。この温度調整部材は、制御部に信号授受可能に接続されており、制御部の制御によって、調液タンク 51 に貯留された塗布液の温度を所定温度となるように調整可能に設けられていることが好ましい。

【0018】

調液タンク 51 からストックタンク 52 へと送液された塗布液は、ストックタンク 52 に貯留される。ストックタンク 52 の底壁には、循環管 62 及び送液管 64 がストックタンク 52 の外壁を貫通して設けられている。循環管 62 は、ストックタンク 52 内に貯留された保護層塗布液を循環させるための管であり、一端がストックタンク 52 の底壁に連通され、他端がストックタンク 52 の天井部に連通されている。なお、循環管 62 における、ストックタンク 52 の天井部に連中された端部は、ストックタンク 52 の外壁を貫通してストックタンク 52 内に貯留された保護層塗布液の液面から所定距離以上離れた位置となるように設けられている。ストックタンク 52 内に貯留された保護層塗布液は、制御部に信号授受可能に接続された循環ポンプ 63 によって、循環管 62 を介してストックタンク 52 内に戻され、循環される。

なお、本発明において、循環管 62 及び循環ポンプ 63 を省略することもできる。なお、循環管 62 及び循環ポンプ 63 は、経時沈降する成分を有する保護層塗布液について使用するものであり、液を静置しないことが重要である。従って、調液タンク 51 と同様に、攪拌部材を備えるものとすることもできる。

【 0 0 1 9 】

ストックタンク 5 2 は、送液管 6 4 を介して、リザーバー 5 4 に連通されている。送液管 6 4 には、ストックタンク 5 2 とリザーバー 5 4 とが連通された状態、又は非連通状態のいずれかの状態となるように切替えるための開閉弁 6 6 が設けられており、また、送液管 6 4 を介してストックタンク 5 2 内の保護層塗布液をリザーバー 5 4 に送るための送液ポンプ 6 5 が設けられている。

開閉弁 6 6 及び送液ポンプ 6 5 は、制御部に接続されており、制御部の制御によってストックタンク 5 2 からリザーバー 5 4 への送液が制御される。

【 0 0 2 0 】

なお、ストックタンク 5 2 及びリザーバー 5 4 にもまた、図示を省略するヒーターや冷却装置等の温度調整部材を設けるようにし、各温度調整部材を、制御部に信号授受可能に接続し、制御部の制御によって、ストックタンク 5 2 及びリザーバー 5 4 に貯留された保護層塗布液の温度を所定温度となるように調整可能に設けるようにしてもよい。

10

【 0 0 2 1 】

また、リザーバー 5 4 は、送液管 6 7 を介して保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 へと連通されている。送液管 6 7 には、制御部に信号授受可能に接続された送液ポンプ 6 8 が設けられている。さらに送液管 6 7 には、脱気装置（不図示）を設けるようにしてもよい。

リザーバー 5 4 に貯留された塗布液は、制御部の制御によって、送液管 6 7 を介して保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 へと供給され、支持体への保護層塗布液の塗布が開始される。

20

【 0 0 2 2 】

なお、本発明において、調液タンク 5 1 からストックタンク 5 2 への送液、ストックタンク 5 2 からリザーバー 5 4 への送液は、ポンプを使用せず、ヘッド差を使用する方法でもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明において、保護層塗布液を調液タンク 5 1 から保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 に送液するまでの送液工程において、保護層塗布液が含有するシリカ化合物の最大粒径の、1 . 0 倍以上 4 . 0 倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを 1 つ以上使用して、保護層塗布液を濾過する工程を有する。

30

図 2 において、調液タンク 5 1 からストックタンク 5 2 へ送液する間にフィルター 9 0 で濾過する工程を有していてもよく、また、ストックタンク 5 2 の循環管 6 2 にフィルター 9 1 を配置し、濾過してもよい。さらに、ストックタンク 5 2 からリザーバー 5 4 への送液の間にフィルター 9 2 で濾過してもよく、また、リザーバー 5 4 から保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 へ送液する間にフィルター 9 3 で濾過してもよい。

本発明において、調液タンク 5 1 から保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 に送液する間に保護層塗布液が含有するシリカ化合物の最大粒径の 1 . 0 倍以上 4 . 0 倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを使用して保護層塗布液を濾過する工程を少なくとも 1 つ以上有していればよく、いずれの位置で濾過してもよい。

これらの中でも、最も下流である、リザーバー 5 4 から保護層塗布部（保護層塗布装置）4 0 へ送液する間にフィルター 9 3 で濾過することが好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

（フィルター）

本発明の平版印刷版原版の製造方法は、保護層塗布液が含有するシリカ化合物の最大粒径の 1 . 0 倍以上 4 . 0 倍以下の公称濾過精度を有するフィルターを 1 つ以上使用して保護層塗布液を濾過する工程を有する。

ここで、公称濾過精度とは、J I S - B 8 3 5 6 の方法によりフィルターメディアを透過する捕集効率 9 9 . 9 8 % のコンタミナント粒径を意味する。

【 0 0 2 5 】

前記フィルターの公称濾過精度は、シリカ化合物の最大粒径の 1 . 0 倍以上 4 . 0 倍以

50

下である。公称濾過精度がシリカ化合物の 1.0 倍未満であると、シリカ化合物を捕捉するため、シリカ化合物の添加による耐傷性向上等の効果を得ることができない。また、4.0 倍を超えると、シリカ化合物とポリビニルアルコール等の相互作用により生成する不要物の捕捉効果が不十分となる。

前記フィルターの公称濾過精度は、シリカ化合物の最大粒径の 1.5 倍以上 3.0 倍以下であることが好ましく、より好ましくは 1.5 倍以上 2.0 倍以下である。

【0026】

なお、本発明の平版印刷版原版の製造方法は、公称濾過精度が上記範囲を超えるフィルターで保護層塗布液を濾過する工程を有していてもよい。具体的には、混入したゴミなどの異物を捕捉する目的で、公称濾過精度が $30\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下程度のフィルターを使用することが好ましい。併用するフィルターのより好ましい公称濾過精度は、 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。

【0027】

一般的にフィルターとしては、フィルター濾材の内部で異物を捕捉する、デプスタイプ（厚み濾過型）と、フィルターの濾材の表面で異物を捕捉する、サーフェスタイプ（面濾過型）の 2 種類がある。サーフェスタイプは、絶対濾過精度が得やすく、濾過精度以上の粒子を確実に捕捉する特性を有しているが、短時間で目詰まりを起こしやすい特徴がある。デプスタイプは長時間の濾材ライフが得られる。

本発明に好適に使用できるフィルターの例としては、サーフェスタイプについては日本ボール（株）製エポセル、ボールセル、リジメッシュ、ウルチブリーツ；（株）ロキテクノ製ミクロピュア、サスピュア；東洋濾紙（株）製 T C P、T C P E、T C などが挙げられる。また、デプスタイプについては日本ボール（株）製プロファイル、プロファイル II；（株）ロキテクノ製マイクロシリア、スローブピュア、ダイア、ダイア II（P）、ダイア II（C）、ピュアロン、シリアクリーン、S L、S L N、グラスロン；東洋濾紙（株）製 T C P D、T C W - P P、T C W - C S、T C W - E P、日本フィルター（株）製エレクリーンなどが挙げられるがこれらに限定されない。

【0028】

サーフェスタイプ及びデプスタイプで差異は無いが、濾材ライフの長いデプスタイプまたは、濾材ライフを長くする工夫がされたサーフェスタイプのフィルターを使用することが好ましく、具体的には日本ボール（株）製プロファイル II、ウルチブリーツ、日本フィルター（株）製エレクリーン、（株）ロキテクノ製ミクロピュア、スローブピュア、東洋濾紙（株）製 T C P D が好適である。

【0029】

（保護層）

本発明において、平版印刷版原版の製造方法は、保護層を塗布乾燥する工程を有する。該保護層は、（E）ポリビニルアルコール及び（F）シリカ化合物を含有し、保護層塗布液は、これに溶剤、界面活性剤等を添加したものである。

【0030】

本発明の平版印刷版原版の製造方法には、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、及び / 又は、感光層の表面保護の目的で、感光層上に保護層を設ける工程を有する。

前記保護層は、25、1 気圧下における酸素透過性 A が $1.0 \leq A \leq 3.0$ ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) であることが好ましい。酸素透過性 A が 1.0 ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) 以上であると、製造時・生保存時における不要な重合反応を抑制でき、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じることを抑制できる。また、酸素透過性 A が 3.0 ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) 以下であると、感度に優れる。酸素透過性 A は、 $1.5 \leq A \leq 2.5$ ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) であることがより好ましく、 $2.0 \leq A \leq 2.0$ ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) であることがさらに好ましい。

また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除

10

20

30

40

50

去できることが好ましい。このような保護層に関する工夫が従来なされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0031】

保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。これらのうち、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最も良好な結果を与えるので好ましい。

10

【0032】

(E) ポリビニルアルコール

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及び、アセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコールの具体例としては、ポリ酢酸ビニルの71~100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2,400の範囲のものを挙げることができる。

20

具体的には、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。これらは単独又は混合して使用できる。

【0033】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、さらにはアルコキシル変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。

30

【0034】

保護層の固形分中のポリビニルアルコール含有率が、70~99重量%であることが好ましく、より好ましくは70~95重量%である。

40

ポリビニルアルコールの含有率(固形分中)が99重量%以下であると、シリカ化合物の含有量を好適は範囲とすることができ、耐傷性が向上するので好ましい。また、ポリビニルアルコールの含有率(固形分中)が70重量%以上であると、酸素遮断性が良好であり、感光層の感度が良好であるので好ましい。

【0035】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としては、ポリビニルピロリドン又はその変性物が、酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が、1~29重量%であることが好ましく、3~29重量%であることがより好ましく、15~30重量%であることがさらに好ましい。

【0036】

50

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。

前記ポリビニルアルコール（PVA）等の（共）重合体の分子量は、2,000～1,000万の範囲のものが好ましく使用でき、2万～300万の範囲のものがより好ましく使用できる。

【0037】

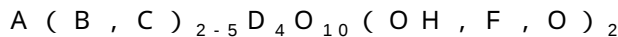
（F）シリカ化合物

平版印刷版原版における保護層は、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、シリカ化合物を含有する。シリカ化合物としては、シリカを含有する無機質の層状化合物、及び、シリカを含有する有機樹脂粒子が例示できる。

【0038】

<シリカを含有する無機質の層状化合物>

前記シリカを含有する無機質の層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であることが好ましく、例えば、下記式



（式中、AはK、Na、Caのいずれかを表し、B及びCはFe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかを表し、DはSi及び任意にAlを表す。）

で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、などが挙げられる。

本発明においては、前記層状のシリカ化合物の中でも、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。

【0039】

層状のシリカ化合物のアスペクト比は、20以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、200以上であることがさらに好ましい。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【0040】

無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が、0.5～20μmであることが好ましく、1～15μmであることがより好ましい。また、前記粒子の平均の厚さは、0.1μm以下であることが好ましく、0.05μm以下であることがより好ましく、0.01μm以下であることがさらに好ましい。

【0041】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止し得るため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

【0042】

保護層に用いる無機質層状化合物の分散方法は、特開2007-171406号公報、特開2007-206216号公報、特開2007-206217号公報、特開2007-225701号公報、特開2007-225702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報等に記載の方法が用いられる。

【0043】

<シリカを含有する有機樹脂粒子>

また、本発明において、シリカ化合物として、シリカを含有する有機樹脂粒子を使用することもできる。有機樹脂粒子は、平版印刷版原版の保護層表面と隣接する平版印刷版原版の支持体裏面との接着及び、保護層表面と支持体裏面との間で生じるこすりキズを抑制する。このような、マット剤として働く粒子に望まれる基本的特性は、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、空気中の湿分や、温度によって、軟化したり、ベトついたりするこ

10

20

30

40

50

とがない樹脂であって、最外部の保護層に添加することで、その表面に適当な凹凸を付与し、接着表面積を減少させるものが好ましい。

なお、シリカを含有する有機樹脂粒子をシリカ化合物として使用する場合には、シリカ化合物の最大粒径とは、シリカを含有する有機樹脂粒子全体の最大粒径を意味し、有機樹脂粒子内に含まれるシリカの最大粒径を意味するものではない。

【0044】

また、こすりキズ抑制の観点からは、マット粒子は、硬い支持体（例えば、A1）面とこすれた時に生じる応力を緩和できるものが好ましい。さらに、粒子は保護層の結着樹脂となる親水性ポリマー、好ましくは、保護層に汎用のポリビニルアルコールと親和性が高く、膜中によく混練され、かつ、被膜形成後においても、膜表面から脱離し難いものが好ましい。本発明においては、これらの観点から、添加粒子として、シリカ含有有機樹脂粒子を採用するものである。

10

【0045】

本発明に使用することのできるシリカ含有有機樹脂粒子の有機樹脂としては、先に述べたような物性を有する樹脂であれば制限なく使用することができ、例えば、ポリアクリル酸系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。

これらの中でも、好ましい親水性ポリマーであるポリビニルアルコールとの親和性の観点から、ポリアクリル酸系樹脂、ポリウレタン系樹脂、及びメラミン樹脂などが好ましい。

20

【0046】

また、シリカ含有有機樹脂粒子のシリカ成分を形成する材料としては、アルコキシシロキサン系化合物の縮合物などのアルコキシシリル基を有する化合物、特に、ゾル-ゲル法にて使用するシロキサン系材料、具体的には、シリカゾル、コロイダルシリカ、シリカナノ粒子などのシリカ粒子などが好ましく挙げられる。

シリカ粒子の形状は特に限定されないが、球形若しくは鱗片形であることが好ましく、シリカ粒子の平均一次粒子径は、1～500nmであることが好ましく、2～300nmであることがより好ましく、5～100nmであることがさらに好ましい。シリカ粒子の粒子径が上記範囲内であると、有機樹脂粒子の表面近傍に偏在化することから好ましい。

30

【0047】

シリカ含有有機樹脂粒子は、その表面又は表面近傍にシリカを含有することが好ましく、有機樹脂粒子表面をシリカ層で表面被覆することによりシリカ含有有機樹脂粒子を得ることもできる。

また、シリカ含有有機樹脂粒子の構成としては、有機樹脂粒子表面にシリカ粒子が固体成分として付着しているものであっても、アルコキシシロキサン系化合物を縮合反応させて有機樹脂粒子表面にシロキサン系化合物層を形成したものであってもよい。

【0048】

シリカの含有量は、有機樹脂粒子100重量部に対し、0.1重量部以上であることが好ましい。シリカの含有量は、有機樹脂粒子100重量部に対して0.1～15重量部であることがより好ましく、さらに好ましくは0.2～10重量部であり、特に好ましくは0.3～7重量部である。

40

【0049】

また、上述の通り、シリカ含有有機樹脂粒子は、有機樹脂粒子の表面にシリカが存在することが好ましい。なお、有機樹脂粒子の表面の全体にシリカが存在する必要はなく、少なくとも一部にシリカが存在していればよい。

有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在することで、有機樹脂粒子表面における親水性ポリマー（好ましくはポリビニルアルコール）との親和性向上が達成され、外部応力を受けた場合でも粒子の脱落が抑制され、優れた耐傷性、耐接着性を維持することができるので好ましい。このため、本発明において、有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在する状態が好ましい。

50

シリカの表面被覆状態は、走査型電子顕微鏡（TEM）等による形態観察により確認することができ、また、シリカの被覆量は、蛍光X線分析などの元素分析によりSi原子を検知し、そこに存在するシリカの量を算出することで確認することができる。

また、本発明において、シリカ含有有機樹脂粒子をそのままの状態而走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、又は、スライス片の状態透過型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分析（TEM-EDX）にて観察することで、シリカ（例えば、コロイダルシリカ）がシリカ含有有機樹脂粒子表面付近に偏在していることを確認することもできる。

【0050】

シリカによる有機樹脂粒子の表面被覆率は、0.3～1であることが好ましく、より好ましくは0.4～1であり、さらに好ましくは0.5～1である。

表面被覆率は、（1 - 開口率）で与えられ、開口率は、例えば、特開2004-307837号公報の段落0080～0083に記載の方法により測定できる。

【0051】

シリカ含有有機樹脂粒子の製造方法としては特に制限はなく、シリカ粒子あるいはシリカ前駆体化合物を、有機樹脂粒子の原料となるモノマー成分と共存させて有機樹脂粒子形成と同時にシリカを含有させる方法であってもよく、また、有機樹脂粒子を形成した後、シリカ粒子を物理的に表面に付着させ、その後、固定化する方法であってもよい。

【0052】

製造方法の一例を挙げれば、まず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸などの水溶性高分子やリン酸カルシウム、炭酸カルシウムなどの無機系懸濁剤などから適宜選択される懸濁安定剤を含む水中に、シリカと、原料樹脂（より具体的には、前記した有機樹脂を構成する、懸濁重合が可能なモノマー、懸濁架橋が可能なプレポリマー、又は樹脂液などの原料樹脂）と、を添加、攪拌、混合して、シリカと疎水性原料樹脂とを分散させてなる懸濁液を調製する。その際、懸濁安定剤の種類、その濃度、攪拌回転数などを調節することにより、目的の粒径を有するエマルジョン（懸濁液）を形成することができる。次いで、この懸濁液を加温して反応を開始させ、樹脂原料を、懸濁重合又は懸濁架橋させることにより樹脂粒子を生成させる。このとき、共存するシリカが重合あるいは架橋反応により硬化する樹脂粒子に、特に、その物性に起因して樹脂粒子表面近傍に、固定化される。その後、これを固液分離し、洗浄により粒子に付着している懸濁安定剤を取り除いて、乾燥させる。これにより、シリカが固定化された所望粒径の略球状の有機樹脂粒子が得られる。

【0053】

このように、懸濁重合、あるいは懸濁架橋の際に条件を制御して所望の大きさの樹脂を得ることもできるが、このような制御を厳密に行うことなくシリカ含有有機樹脂粒子を生成した後、メッシュ濾過法により所望の大きさのシリカ含有有機樹脂粒子を得ることもできる。

【0054】

上記方法によりシリカ含有有機樹脂粒子を製造する際の混合物における原料の添加量としては、原料樹脂とシリカとの総量が100重量部の場合、まず、分散媒である水200～800重量部に懸濁安定剤0.1～20重量部を添加し、十分に溶解又は分散させ、その液中に、前記した100重量部の原料樹脂とシリカとの混合物を投入し、分散粒子が所定の粒度になるように攪拌速度を調整しながら攪拌し、この粒度調整を行った後に液温を30～90に昇温し、1～8時間反応させればよい。

【0055】

シリカ含有有機樹脂粒子の製造方法については、前記した方法はその一例であり、例えば、特開2002-327036号公報、特開2002-173410号公報、及び、特開2004-307837号公報などに詳細に記載され、ここに記載の方法により得られるシリカ含有有機樹脂粒子はいずれも本発明に好適に使用することができる。

【0056】

また、本発明に使用し得るシリカ含有有機樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、

10

20

30

40

50

具体的な例としては、シリカ/メラミン複合粒子としては、日産化学工業(株)製、オプトビーズ2000M、オプトビーズ3500M、オプトビーズ6500M、オプトビーズ10500M、オプトビーズ3500S、オプトビーズ6500Sが挙げられる。シリカ/アクリル複合粒子としては、根上工業(株)製、アートパールG-200透明、アートパールG-400透明、アートパールG-800透明、アートパールGR-400透明、アートパールGR-600透明、アートパールGR-800透明、アートパールJ-7Pが挙げられる。シリカ/ウレタン複合粒子としては、根上工業(株)製、アートパールC-400透明、C-800透明、P-800T、U-600T、U-800T、CF-600T、CF800T；大日精化工業(株)製、ダイナミックビーズCN5070D、ダンブラコートTHUが挙げられる。

10

【0057】

本発明において、シリカ含有有機樹脂粒子の形状は、真球状形状が好ましいが、平板形状若しくは投影図が楕円形状となるような所謂紡錘形状であってもよい。

好ましい平均粒子径は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、よりに好ましくは、 $1.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。この範囲において十分なスペーサー機能、マット性能を発現することができ、保護層表面への固定化が容易で、外部からの接触応力に対しても優れた保持機能を有する。シリカ含有有機樹脂粒子の平均粒子径は、保護層の塗布厚よりも大きいことが好ましい。

【0058】

シリカ化合物は、1種を単独で使用してもよく、複数種を併用することもできる。

20

これらの中でも、シリカ化合物は、シリカを含有する無機質の層状化合物であることが好ましく、雲母化合物であることが特に好ましい。

【0059】

保護層中のシリカ化合物の含有量は、全固形分に対して $1 \sim 20$ 重量%であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 10$ 重量%であり、さらに好ましくは $3 \sim 7$ 重量%である。

シリカ化合物の含有量が1重量%以上であると、耐傷性向上効果を発揮するので好ましい。また、シリカ化合物の含有量が15重量%以下であると、シリカ化合物間の相互作用が低く、酸素透過性の変化が少なく、感材の感度変動が少ないので好ましい。

【0060】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $1.0 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがよりに好ましい。

30

保護層の乾燥後の塗布量が 1.0 g/m^2 以上であると、良好な耐傷性を得ることができるので好ましい。また、 2.5 g/m^2 以下であると、現像処理液への保護層溶出量が少なく、現像処理液の処理能力が良好であるので好ましい。

【0061】

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

40

【0062】

また、画像部との密着性や、耐傷性も、版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを $20 \sim 60$ 重量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明におけ

50

る保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0063】

本発明において保護層を塗布する際に用いる溶媒としては、水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等の水混和性溶媒を水と混合してもよい。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1~20重量%が適当である。上記保護層には、さらに塗布性を向上させるための界面活性剤、被膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。水溶性の可塑剤としては、例えばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。

10

【0064】

<塗布工程>

前記保護層塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バー塗布、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、スライドビード塗布等が挙げられる。

図1における保護層塗布部(保護層塗布装置)40は、コーティングロッドを用いるバー塗布でもよく、また、スライドビード塗布でもよく、特に限定されない。

ロッド塗布方式(あるいはバー塗布方式という。)について説明する。

コーティングロッドを用いる塗布方法は、図3に示すように、塗布液を貯留しているコータ142内でコーティングロッド144を回転可能に配設し、走行するウェブ112に該コーティングロッド144を接触させ、所定の塗布量を得る方法である。

20

【0065】

このコーティングロッドを用いる塗布方法は、1本のコーティングロッドに、塗布液をウェブに転移して塗布する機能と塗布液量を調節する機能の両方を兼有させたものと、事前にウェブ上に過剰に塗布された塗布液をコーティングロッドで掻き取り塗布液量を調節するものがある。前者は、コーティングロッドとウェブの接触部の直前に液溜まりが形成されるように塗布液を供給し、コーティングロッドにより塗布液量を調節して所望の塗布量を得る方法である。

【0066】

これら、コーティングロッドを用いる塗布方法の場合、コーティングロッドは、静止若しくはウェブと順方向又は逆方向に任意の周速度で回転させる事ができる。この場合、外部駆動装置を用いる等の方法でコーティングロッドを強制的に回転させてもよいし、走行するウェブとの接触によりコーティングロッドを従動回転させてもよい。また、コーティングロッドに対するウェブのラップ角度 θ (図3参照)は、 $0.1 \sim 30^\circ$ の範囲が好ましく、より好ましくは、 $2 \sim 20^\circ$ の範囲に設定できる。

30

【0067】

塗布液の液物性としては、粘度は好ましくは100cP以下、より好ましくは50cP以下、表面張力は15~70mN/mの範囲が好ましい。この方式において、塗布量はコーティングロッド表面の溝の大きさ、また、ロッドにワイヤーを巻いてあるワイヤーロッドではワイヤーのサイズにより制御する。塗布量の制御範囲ははっきりした制約はないが、 $3 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ が通常用いられる。コーティングロッドの径も特に制約はないが4~25mm、好ましくは6~15mmである。ロッドの材質としては、耐蝕性、強度の面より金属が好ましく、特にステンレス鋼が適している。また、さらに耐摩耗性を向上させるため、表面にメッキを施すこともできる。特にハードクロムメッキが適している。

40

【0068】

次に、スライドビード型塗布について説明する。

図4は、塗布装置の一例であるスライドビード型塗布装置につき、構成の概略を示したものである。

図4に示すように、スライドビード型塗布装置200は、平版印刷原版のウェブである

50

ウェブWが側面に巻き掛けられるとともに、図4における時計回りに回転してウェブWを搬送するバックアップローラ202と、バックアップローラ202に巻き掛けられて搬送されるウェブWに、保護層塗布液を塗布するスライドビードコータ204と、スライドビードコータ204の下方においてスライドビードコータ204に隣接する減圧チャンバ206と、を備える。ウェブW及び保護層塗布液は、それぞれ本発明における被塗布物及び塗布液の一例である。

【0069】

スライドビードコータ204は、略直方体状のブロックであり、バックアップローラ202に向かって突出する先端部204Dを有する。先端部204Dの端縁は、バックアップローラ202の側面に対して平行である。スライドビードコータ204は、ウェブWをバックアップローラ202に巻き掛けて搬送するときに、先端部204Dの端縁と、ウェブWとの間に約0.1～1mm程度の隙間が形成されるように配設されている。前記隙間の大きさは、ウェブWに保護層塗布液が塗布されて形成される塗布層Ocの厚みに応じて決定できる。

10

【0070】

スライドビードコータ204には、保護層塗布液を上方に吐出する吐出スリット204Aと、吐出スリット204Aの下方に位置し、吐出スリット204Aに保護層塗布液を供給する塗布液供給孔204Cと、吐出スリット204Aから先端部204Dに向かって下方に傾斜し、吐出スリット204Aから吐出された保護層塗布液が流下する斜面であるスライド面204Bとを備える。吐出スリット204Aは、先端部204Dの前記端縁に対して平行に形成されている。なお、ウェブWの表面に複数の塗布層を形成する場合には、前記吐出スリット204Aを互いに平行に複数設ければよい。

20

【0071】

減圧チャンバ206の底面近傍には、減圧チャンバ206の内部を減圧する減圧管206Aが設けられ、減圧チャンバ206の底面には、減圧チャンバ206の内部に溜まった保護層塗布液を排出する排液管206Bが下方に向かって設けられている。保護層塗布液をウェブWに塗布するときは、減圧チャンバ206の内部は、減圧管206Aに接続された真空ポンプ又はアスピレータ又は排気ファンなどにより、0.5～10cm水柱程度に減圧される。減圧チャンバ206の下方には、排液管206Bを通して排出された保護層塗布液を貯留する排液貯留槽210が設けられている。排液貯留槽210の天井面近傍には、減圧管210Aが設けられ、塗布時においては、排液貯留槽210の内部も減圧管210Aを通して減圧チャンバ206の内部と同程度の減圧度に減圧される。

30

【0072】

次にエクストルージョン型塗布について説明する。

本発明に好適に使用される塗布装置の別の例であるエクストルージョン型塗布装置の一例につき、構成の概略を図5に示す。

図5に示すように、エクストルージョン型塗布装置300はスライドビード型塗布装置200と同様に図4における時計回りに回転してウェブWを搬送するバックアップローラ302と、バックアップローラ302の下方に位置し、バックアップローラ302によって搬送されるウェブWに向かって保護層塗布液を吐出するエクストルージョン型注液器314と、エクストルージョン型注液器314のウェブWの搬送方向aに対して上流側において、エクストルージョン型注液器314に隣接して設けられた減圧チャンバ306とを備える。

40

【0073】

エクストルージョン型注液器314は、搬送方向aに沿った厚みが上方に向かって縮小する略楔形の形状を有し、頂部において、バックアップローラ302の回転軸に対して平行に形成され、保護層塗布液を吐出する吐出スリット314Aが上方に、言い替えればバックアップローラ302の側面に向かって開口している。エクストルージョン型注液器314の内部には、吐出スリット314Aから吐出する保護層塗布液を供給する有底孔である塗布液供給孔314Cと、塗布液供給孔314Cから上方に伸びるスリット状の塗布液

50

流路 3 1 4 B とが設けられている。吐出スリット 3 1 4 A は、塗布液流路 3 1 4 B の上端部に開口している。

【 0 0 7 4 】

エクストルージョン型注液器 3 1 4 は、頂部において、ウェブ W の搬送面 T に対して 0 . 1 ~ 1 mm 程度の間隔が形成されるように配設されている。前記間隔は、ウェブ W に塗布される保護層塗布液の塗布層 O c の厚みに応じて定めることができる。

【 0 0 7 5 】

エクストルージョン型塗布装置 3 0 0 においては、以下の手順に従って平版印刷原版ウェブ W への保護層塗布液の塗布を開始することができる。

まず、上記スライドビード型塗布装置 2 0 0 と同様にしてウェブ W をバックアップローラ 3 0 2 に巻き掛け、バックアップローラ 3 0 2 を図 5 における時計回り方向に回転させてウェブ W の搬送を開始する。

そして、エクストルージョン型注液器 3 1 4 の吐出スリット 3 1 4 A から保護層塗布液を吐出させつつ、注射器 3 0 8 から水を噴出させてウェブ W に付着させる。ウェブ W に付着させる水の量は、上記スライドビード型塗布装置 2 0 0 と同様である。また、水に代えて保護層塗布液そのもの、又は前記保護層塗布液を水で希釈した希釈液を用いてもよい。また、前記保護層塗布液に界面活性剤が配合されている場合には、前記界面活性剤の水溶液も使用できる点も、上記スライドビード型塗布装置 2 0 0 と同様である。

【 0 0 7 6 】

上記塗布装置としては、公知の塗布装置を参照することができ、例えば、特開 2 0 0 2 - 2 7 3 2 9 9 号公報、特開 2 0 0 7 - 8 3 6 0 9 号公報等を参照することができる。

【 0 0 7 7 】

< 乾燥工程 >

次に乾燥工程について記載する。乾燥方法としては、図示はしないが、乾燥装置内にパスロールを配置し、パスロールにアルミニウム板をラップさせて搬送しながら乾燥風吹出しスリットから吹付けられる熱風によってアルミニウム板を乾燥させる方法、アルミニウム板の上下面からノズルによりエアーを供給しアルミニウム板を浮上させながら乾燥させる方法、ロール内部に熱媒体を導通し加熱しそのロールとアルミニウム板の接触による熱伝導によりアルミニウム板を乾燥させる方法等がある。

【 0 0 7 8 】

いずれの方法においても、アルミニウム板を均一に乾燥させるために、その加熱制御は、アルミニウム板・感光性組成物の種類、塗布量、溶剤の種類、走行速度等に応じて熱風あるいは熱媒体の流量、温度、流し方を適宜変えることにより行われる。また、2 種類上の乾燥方法を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 7 9 】

(感光層)

本発明の平版印刷版原版の製造方法は、感光層を塗布乾燥する工程を有する。感光層は、(A) 増感色素、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物、及び(D) バインダーポリマーを含有する。

以下に感光層に使用される各種の成分について詳述する。

【 0 0 8 0 】

(A) 増感色素

感光層には、増感色素を含有させる。例えば、3 0 0 ~ 4 5 0 nm に極大吸収を有する増感色素や、5 0 0 ~ 6 0 0 nm に極大吸収を有する増感色素、7 5 0 ~ 1 , 4 0 0 nm に極大吸収を有する赤外線吸収剤を添加することで、各々、当業界で通常用いられている 4 0 5 nm のバイオレットレーザー、5 3 2 nm のグリーンレーザー、8 0 3 nm の I R レーザーに対応した高感度な平版印刷版を提供することができる。

まず、3 5 0 ~ 4 5 0 nm の波長域に極大吸収を有する増感色素について説明する。

このような増感色素としては、例えば、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類等を挙げることができる。

10

20

30

40

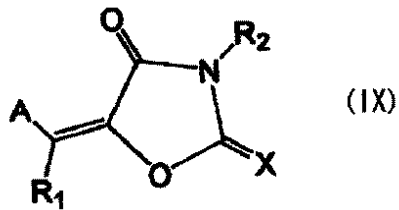
50

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

【化1】



10

(式 (IX) 中、Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN - (R₃)を表し、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR₁及びR₂とR₃とはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

【 0 0 8 3 】

式 (IX) についてさらに詳しく説明する。

式 (IX) におけるR₁、R₂及びR₃はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、又は、ハロゲン原子であることが好ましい。

20

【 0 0 8 4 】

次に、式 (IX) におけるAについて説明する。

Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環の具体例としては、式 (IX) 中のR₁、R₂及びR₃で記載したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

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

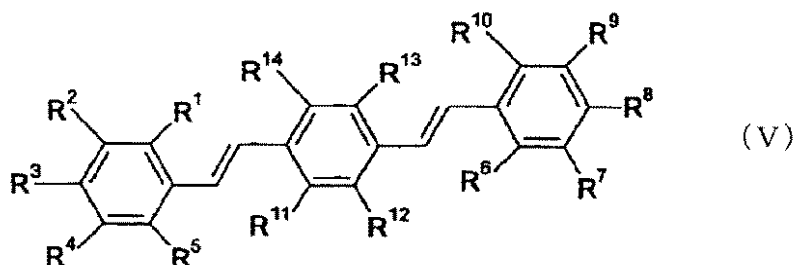
30

【 0 0 8 6 】

さらに、下記式 (V) ~ (VII) で示される増感色素も用いることができる。

【 0 0 8 7 】

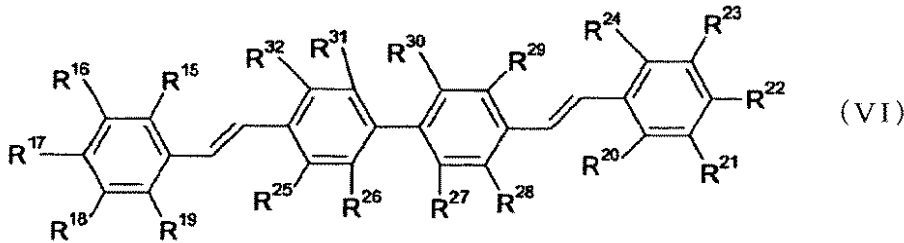
【化2】



40

【 0 0 8 8 】

【化 3】



【0089】

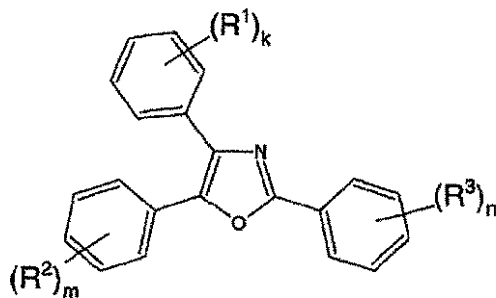
式(V)中、 $R^1 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

10

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

【0090】

【化 4】



(VII)

20

【0091】

式(VII)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、 $-NR^4R^5$ 基又は $-OR^6$ 基を表し、 R^4 、 R^5 及び R^6 は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 k 、 m 及び n はそれぞれ独立に、0～5の整数を表す。

30

【0092】

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

増感色素の好ましい添加量は、感光層の全固形分100重量部に対し、0.05～30重量部であることが好ましく、0.1～20重量部であることがより好ましく、0.2～10重量部であることがさらに好ましい。

【0093】

40

続いて、本発明にて好適に用いられる750～1,400nmに極大吸収を有する増感色素について詳述する。

ここに使用される増感色素は、赤外線レーザーの照射(露光)に対し高感度で電子励起状態となり、かかる電子励起状態に係る電子移動、エネルギー移動、発熱(光熱変換機能)などが、感光層中に併存する重合開始剤に作用して、前記重合開始剤に化学変化を生じさせてラジカルや酸、塩基等の活性種を生成させるものと推定されている。いずれせよ、750～1,400nmに極大吸収を有する増感色素を添加することは、750nm～1,400nmの波長を有する赤外線レーザー光での直接描画される製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い画像形成性を発現することができる。

【0094】

50

赤外線吸収剤は、750 nm ~ 1,400 nmの波長に吸収極大を有する染料であることが好ましい。

【0095】

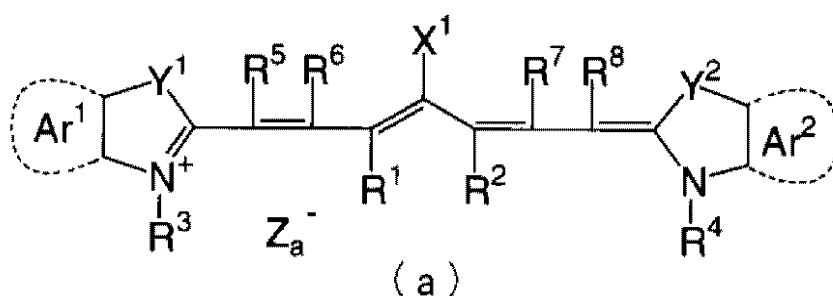
染料としては、市販の染料、及び、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち、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好ましく挙げられ、シアニン色素やインドレニンシアニン色素がより好ましく挙げられ、下記式(a)で表されるシアニン色素が特に好ましく挙げられる。

10

【0096】

【化5】



20

【0097】

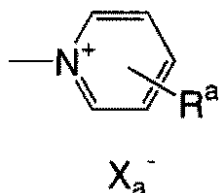
式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを表す。

X_a^- は、後述する Z_a^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及び、ハロゲン原子よりなる群から選択される置換基を表す。

30

【0098】

【化6】



【0099】

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を表す。感光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、 R^1 と R^2 とが互いに結合して5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

40

【0100】

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数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 及び 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表す。

50

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表す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。

R^5 、 R^6 、 R^7 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個以下の炭化水素基を表す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。

また、 Za^- は、対アニオンを表す。ただし、式(a)で表されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、又は、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、又は、アリアルスルホン酸イオンである。なお、対イオンとして、ハロゲンイオンを含有していないものが特に好ましい。

【0101】

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

【0102】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものは、カーボンブラックである。

【0103】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0104】

顔料の粒径は、 $0.01\mu m \sim 10\mu m$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu m \sim 1\mu m$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.1\mu m \sim 1\mu m$ の範囲にあることが特に好ましい。この好ましい粒径の範囲において、感光層中における顔料の優れた分散安定性が得られ、均一な感光層が得られる。

【0105】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0106】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分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。

【0107】

これらの赤外線吸収剤の添加量は、感光層中における均一性や感光層の耐久性の観点から、感光層を構成する全固形分に対し、 $0.01 \sim 50$ 重量%であることが好ましく、好

10

20

30

40

50

ましくは 0.1 ~ 10 重量%であることがより好ましく、また、染料の場合は、0.5 ~ 10 重量%であることが特に好ましく、顔料の場合は、0.1 ~ 10 重量%であることが特に好ましい。

【0108】

(B) 重合開始剤

感光層には、重合開始剤（以下、「開始剤化合物」ともいう。）を含有する。

開始剤化合物は、増感色素の電子励起状態に起因する電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用を受けて、化学変化を生じ、ラジカル、酸及び塩基から選択される少なくとも 1 種を生成する化合物である。以下、このようにして生じたラジカル、酸、塩基を単に活性種と呼ぶ。開始剤化合物が存在しない場合や、開始剤化合物のみを単独で用いた場合には、実用上十分な感度が得られない。増感色素と開始剤化合物を併用する一つの態様として、これらを、適切な化学的方法（増感色素と開始剤化合物との化学結合による連結等）によって単一の化合物として利用することも可能である。

10

【0109】

通常これらの開始剤化合物の多くは、次の（１）から（３）に代表される初期化学プロセスを経て、活性種を生成するものと考えられる。すなわち、（１）増感色素の電子励起状態から開始剤化合物への電子移動反応に基づく、開始剤化合物の還元的分解、（２）開始剤化合物から増感色素の電子励起状態への電子移動に基づく、開始剤化合物の酸化的分解、（３）増感色素の電子励起状態から開始剤化合物へのエネルギー移動に基づく、開始剤化合物の電子励起状態からの分解である。個々の開始剤化合物が（１）～（３）のどのタイプに属するかに関しては、曖昧な場合も多いが、本発明における増感色素は、これらいずれのタイプの開始剤化合物と組み合わせても非常に高い増感効果を示す。

20

【0110】

開始剤化合物としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールバイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレーン錯体が挙げられる。中でも、ヘキサアリールバイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物よりなる群から選択された少なくとも 1 種であることが好ましく、ヘキサアリールバイミダゾール系化合物が特に好ましい。

30

また、前記重合開始剤は、2 種以上を適宜併用することもできる。

【0111】

ヘキサアリールバイミダゾール系化合物としては、特公昭 45 - 37377 号、特公昭 44 - 86516 号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば 2, 2' - ビス(ο - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(m - メトキシフェニル)バイミダゾール、2, 2' - ビス(ο, ο' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2' - ビス(ο - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

40

ヘキサアリールバイミダゾール系化合物は、300 ~ 450 nm に極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

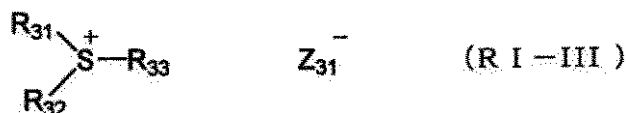
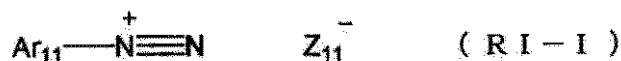
【0112】

本発明において好適に用いられるオニウム塩（本発明においては、酸発生剤としてではなく、イオン性の重合開始剤として機能する）は、下記式（RI - I）～（RI - III）で表されるオニウム塩である。

50

【 0 1 1 3 】

【 化 7 】



10

【 0 1 1 4 】

式 (R I - I) 中、 Ar_{11} は置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。

20

式 (R I - I) 中、 Z_{11}^- は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン及びスルフィン酸イオンが好ましい。

【 0 1 1 5 】

式 (R I - II) 中、 Ar_{21} 及び Ar_{22} はそれぞれ独立に、置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。

30

式 (R I - II) 中、 Z_{21}^- は 1 価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

【 0 1 1 6 】

式 (R I - III) 中、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} はそれぞれ独立に、置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。

置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ

50

基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。

式 (RI-III) 中、 Z_{31}^- は 1 価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。また、特開 2002-148790 号公報、又は、特開 2001-343742 号公報記載のカルボン酸イオンがより好ましく挙げられ、特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが特に好ましく挙げられる。

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

【0117】

その他の重合開始剤としては、特開 2007-171406 号公報、特開 2007-206216 号公報、特開 2007-206217 号公報、特開 2007-225701 号公報、特開 2007-225702 号公報、特開 2007-316582 号公報、特開 2007-328243 号公報に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0118】

本発明における重合開始剤は、1 種単独、又は、2 種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における感光層中の重合開始剤の使用量は、感光層全固形分の総重量に対し、0.01 ~ 20 重量%であることが好ましく、0.1 ~ 15 重量%であることがより好ましく、1.0 ~ 10 重量%であることがさらに好ましい。

【0119】

(C) 重合性化合物

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、それらの共重合体、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び、求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と単官能又は多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類又はチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0120】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコー

10

20

30

40

50

ルジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド(EO)変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

10

【0121】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

20

【0122】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。

30

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0123】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

40

さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0124】

また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54

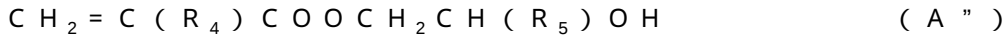
50

- 2 1 7 2 6 号公報記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

【0125】

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

【0126】



(ただし、 R_4 及び R_5 は、H又は CH_3 を表す。)

10

【0127】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0128】

20

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

30

【0129】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させ得ることがある。また、支持体や後述の保護層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も考慮され得る。

40

【0130】

前記重合性化合物の使用量は、感光層の全固形分に対して、5~75重量%であることが好ましく、25~70重量%であることがより好ましく、30~60重量%であることがさらに好ましい。

50

【 0 1 3 1 】

(D) バインダーポリマー

平版印刷版用原版の感光層は、前述の重合開始剤及び重合性化合物のほかに、さらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。

前記バインダーポリマーは、感光層の被膜形成剤として機能するポリマーであり、線状有機高分子重合体を含むことが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、公知のものを使用することができる。

このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれた高分子であることが好ましい。中でも、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂がより好ましい。ここで「アクリル樹脂」とは、アクリル酸誘導体を（共）重合成分として有するアクリル系ポリマーのことをいう。「ポリウレタン樹脂」とは、イソシアネート基を2つ有する化合物とヒドロキシル基を2つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーのことをいう。

10

【 0 1 3 2 】

さらに、バインダーポリマーは、画像部の被膜強度を向上するために、架橋性をもたせることができる。

バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

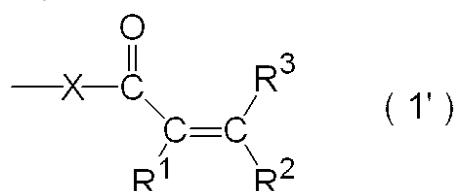
20

【 0 1 3 3 】

ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程で高分子バインダーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。中でも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記式(1')~(3')で表される官能基が特に好ましい。

【 0 1 3 4 】

【化 8】



30

【 0 1 3 5 】

前記式(1')において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。

R¹として好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子又はメチル基が、ラジカル反応性が高いことからより好ましい。

また、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

40

【 0 1 3 6 】

Xは、酸素原子、硫黄原子、又は、N(R¹²)を表し、R¹²は、水素原子、又は、一価の有機基を表す。ここで、R¹²は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中

50

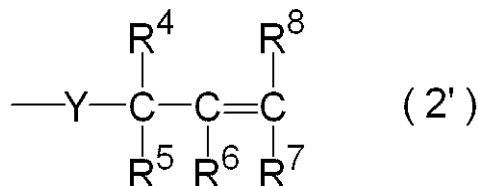
でも、水素原子、メチル基、エチル基、又は、イソプロピル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0137】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【0138】

【化9】



10

【0139】

前記式(2')において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がより好ましい。

20

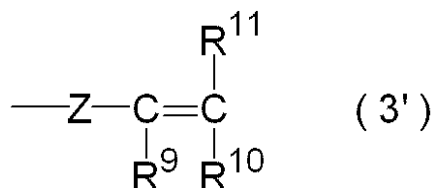
導入し得る置換基としては、式(1')と同様のものが例示される。

【0140】

また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{N}(\text{R}^{12})$ を表す。 R^{12} は、式(1')の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

【0141】

【化10】



30

【0142】

前記式(3')において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。

R^9 として好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子又はメチル基が、ラジカル反応性が高いことからより好ましい。

R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

40

ここで、導入し得る置換基としては、式(1')と同様のものが例示される。

【0143】

また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $\text{N}(\text{R}^{13})$ 、又は、置換基を有してもよいフェニレ

50

ン基を表す。

R¹³としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0144】

上記の中でも、側鎖に架橋性基を有する（メタ）アクリル酸共重合体及びポリウレタンがより好ましい。

【0145】

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

10

【0146】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1g当たり、0.1～10.0mmolであることが好ましく、1.0～7.0mmolであることがより好ましく、2.0～5.5mmolであることがさらに好ましい。

また、平版印刷版原版の製版工程において感光層の非画像部が良好に除去されるよう、用いられるバインダーポリマーは現像処理の態様に対応して適宜選択される。下記に詳細を記す。

20

【0147】

（D-1）アルカリ可溶性バインダーポリマー

現像処理がアルカリ現像液を用いて行われる態様においては、バインダーポリマーはアルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性である有機高分子重合体が好ましく使用される。

アルカリ水に可溶性であるために、アルカリ可溶性基を有することが好ましい。アルカリ可溶性は酸基であることが好ましく、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基などが挙げられる。これらのうち、被膜性・対刷性・現像性の両立という観点から、カルボキシル基を有するバインダーポリマーが特に好ましい。

30

さらに、アルカリ可溶性バインダーポリマーは、画像部の被膜強度を向上するために、上記のように架橋性をもたせることができる。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

アルカリ可溶性バインダーポリマーは、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く、また、数平均分子量が1,000以上であることが好ましく、2,000～25万であることがより好ましい。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～1.0であることが好ましい。

アルカリ可溶性バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

40

アルカリ可溶性バインダーポリマーは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

アルカリ可溶性バインダーポリマーの含有量は、感光層の全固形分に対して、5～90重量%であることが好ましく、10～70重量%であることがより好ましく、10～60重量%であることがさらに好ましい。上記範囲であると、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0148】

（D-2）親水性基を有するバインダーポリマー

前記感光層に使用可能なバインダーポリマーとしては、現像液に対する現像性を向上さ

50

せるために、親水性基を有するバインダーポリマー（親水性基含有バインダーポリマー）を用いてもよい。特に酸性～弱アルカリ性の現像液を用いる場合には、この親水性基を有するバインダーポリマーが好ましく用いられる。

【0149】

親水基としては、一価又は二価以上の親水性基から選ばれ、例えば、ヒドロキシ基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等のアルキレンオキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基、スルホニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、アミド基、エーテル基、又は、カルボン酸、スルホン酸、リン酸などの酸基を中和した塩が好ましく、特に第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基、アミド基、ヒドロキシ基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 繰り返し単位、又は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 繰り返し単位が好ましく、第三級アミノ基、酸基をアミノ基含有化合物で中和した塩、アミノ基を酸で中和した塩、第四級アンモニウム基が最も好ましい。

10

【0150】

親水基含有バインダーポリマーは、共重合体であることが好ましく、共重合体の全共重成分に占める前記のような親水性基を有する共重成分の割合は、現像性の観点から、共重合体を構成する全モノマー単位に対して、1～70%であることが好ましく、現像性と耐刷性との両立を考慮すると、1～50%であることがより好ましく、1～30%であることが特に好ましい。

20

【0151】

このような親水基含有バインダーポリマーの骨格としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂及びポリエステル樹脂よりなる群から選ばれた高分子であることが好ましい。中でも、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂等のビニル共重合体、ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

【0152】

親水基含有バインダーポリマーは、前記のような架橋性基を有することが好ましい。

親水基含有バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、親水基含有バインダーポリマー1g当たり、0.01～10.0mmolであることが好ましく、0.05～5.0mmolであることがより好ましく、0.1～2.0mmolであることがさらに好ましい。

30

【0153】

さらに耐刷性向上という観点から、架橋性基は親水性基の近傍にあることが望ましく、親水性基と架橋性基が同一の重合単位上にあってもよい。

親水基含有バインダーポリマーは、前記親水性基を有するユニット、架橋性基を有するユニット、親水性基及び架橋性基を有するユニットの他に、（メタ）アクリル酸アルキル又はアラルキルエステルのユニットを有することが好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。（メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

40

【0154】

親水基含有バインダーポリマーは、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く、また、数平均分子量が1,000以上であることが好ましく、2,000～25万であることがより好ましい。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～1.0であることが好ましい。

【0155】

親水基含有バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

親水基含有バインダーポリマーは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いても

50

よい。

親水基含有バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、感光層の全固形分に対して、5～75重量％が好ましく、10～70重量％がより好ましく、10～60重量％がさらに好ましい。

【0156】

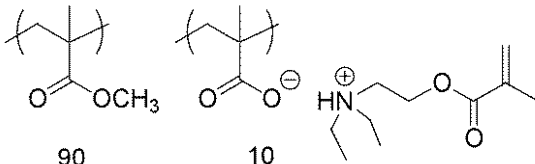
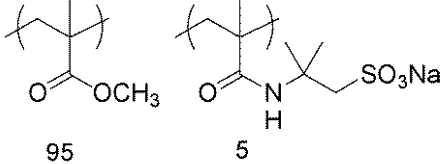
また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、感光層の全固形分に対して、80重量％以下であることが好ましく、35～75重量％であることがより好ましい。上記範囲であると、感度及び現像性に優れる。

【0157】

以下に、親水基含有バインダーポリマーを構成する重合単位的具体例、及び、親水基含有バインダーポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、下記表中の重量平均分子量（ M_w 、下記表中では、単に「分子量」とも記載している。）は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定したものである。また、下記化学式中、 TsO^- は、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ の略記である。

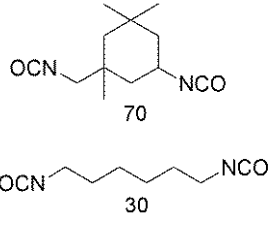
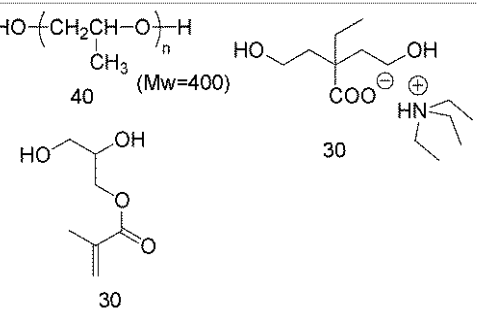
【0158】

【化11】

ポリマー No.	バインダー構造（モル％）	分子量
P-1	 90 10	80,000
P-2	 95 5	72,000

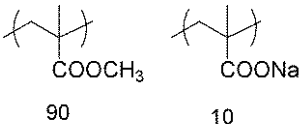
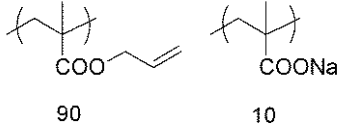
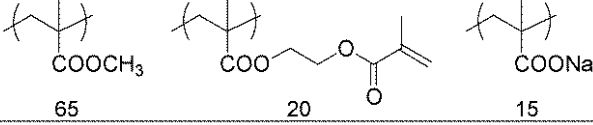
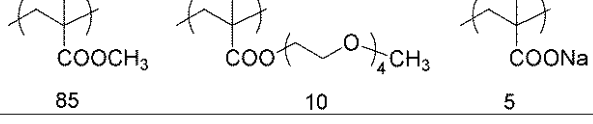
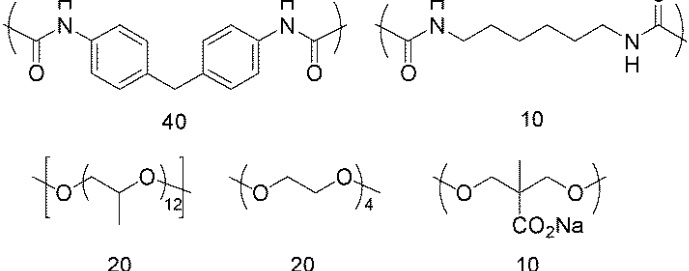
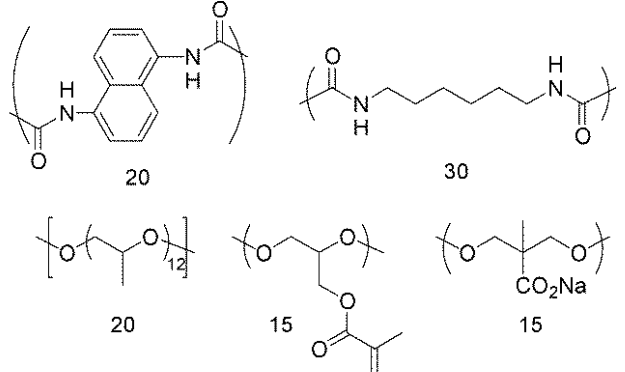
【0159】

【化12】

ポリマー No.	使用した ジイソシアネート化合物 （モル％）	使用したジオール化合物（モル％）	分子量
P-3	 70 30	 40 (Mw=400) 30 30	60,000

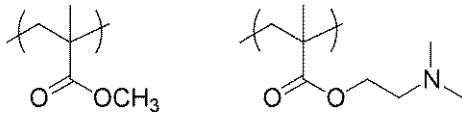
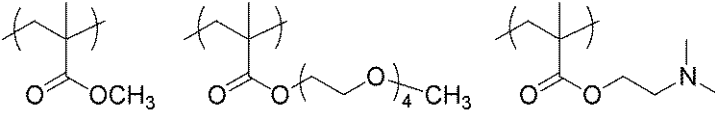
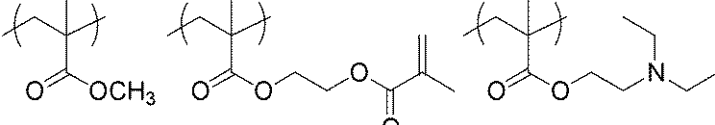
【0160】

【化 1 3】

ポリマー No.	バインダー構造 (モル%)	分子量
P-4	 90 10	50,000
P-5	 90 10	60,000
P-6	 65 20 15	65,000
P-7	 85 10 5	60,000
P-8	 40 10 20 10	63,000
P-9	 20 30 20 15 15	60,000

【 0 1 6 1】

【化 1 4】

No.	ポリマー構造	組成比	分子量
P-10	 O=C-OCH ₃ O=C-O-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	90/10	70,000
P-11	 O=C-OCH ₃ O=C-O-(CH ₂ CH ₂ O) ₄ -CH ₃ O=C-O-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	90/5/5	80,000
P-12	 O=C-OCH ₃ O=C-O-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)-CH ₃ O=C-O-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ CH ₃) ₂	60/35/5	80,000

【 0 1 6 2】

10

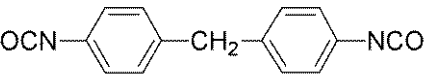
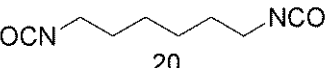
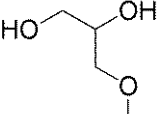
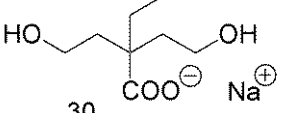
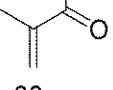
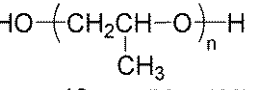
20

30

40

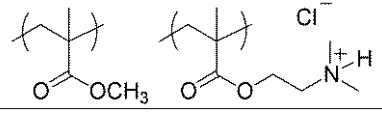
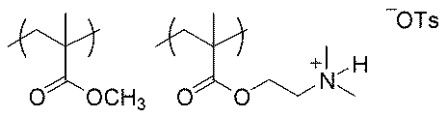
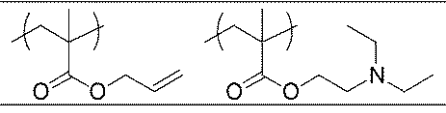
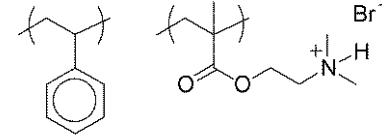
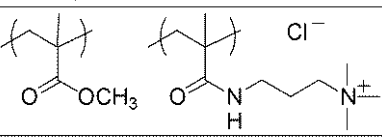
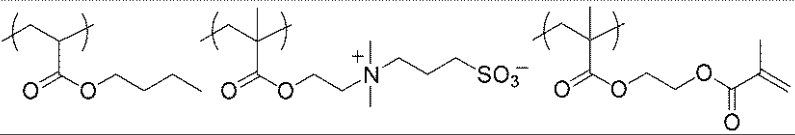
50

【化 1 5】

ポリマー No.	使用したジイソシアネート化合物 (モル%)	使用したジオール化合物 (モル%)	分子量
P-13	 80  20	 30  30  30  40 (Mw=400)	57,000

【0163】

【化 1 6】

ポリマー No.	ポリマー構造	組成比	分子量
P-14		90/10	70,000
P-15		90/10	58,000
P-16		90/10	90,000
P-17		70/30	62,000
P-18		70/30	58,000
P-19		50/25/25	49,000

【0164】

10

20

30

【化 17】

	ジ'イソシアネートジ'カルボン酸構造		ジ'オールジ'アミン構造			Mw
P-20						59,000
P-21						59,000
P-22						62,000
P-23						53,000

【0165】

【化 18】

	バインダー構造	Mw
P-24		80,000
P-25		100,000

【0166】

以下、上記(A)～(D)以外のその他の成分について記載する。

<マイクロカプセル>

本発明においては、上記の感光層構成成分及び後述のその他の構成成分を感光層に含有させる方法として、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の一部をマイクロカプセルに内包させて感光層に添加することができる。その場合、各構成成分はマイクロカプセル内、及び、外に、任意の比率で含有させることが可能である。

【0167】

感光層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

例えば、マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書に記載されたコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報に記載された界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書に記載されたポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に記載されたイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書に記載された尿素-ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書に記載されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報に記載されたモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書に記載されたスプレードライイング法、英国特許第952807号、

10

20

30

40

50

同第 9 6 7 0 7 4 号の各明細書に記載された電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 6 8 】

好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、又は、これらの混合物が好ましく、ポリウレア又はポリウレタンが特に好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記の非水溶性高分子に導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

【 0 1 6 9 】

前記マイクロカプセルの平均粒径は、0.01 ~ 3.0 μm が好ましく、0.05 ~ 2.0 μm がさらに好ましく、0.10 ~ 1.0 μm が特に好ましい。上記範囲であると、良好な解像度と経時安定性が得られる。

【 0 1 7 0 】

< 着色剤 >

感光層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー # 1 0 1、オイルイエロー # 1 0 3、オイルピンク # 3 1 2、オイルグリーン B G、オイルブルー B O S、オイルブルー # 6 0 3、オイルブラック B Y、オイルブラック B S、オイルブラック T - 5 0 5 (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 (C I 4 2 5 5 5)、メチルバイオレット (C I 4 2 5 3 5)、エチルバイオレット、ローダミン B (C I 1 4 5 1 7 0 B)、マラカイトグリーン (C I 4 2 0 0 0)、メチレンブルー (C I 5 2 0 1 5) 等、及び、特開昭 6 2 - 2 9 3 2 4 7 号公報に記載されている染料を挙げることができる。

【 0 1 7 1 】

着色剤としては、顔料を用いることも好ましい。

顔料としては、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料が好適に用いることができ、フタロシアニン系顔料が最も好ましく用いられる。

【 0 1 7 2 】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層全固形分に対し、0.01 ~ 10 重量 % の割合が好ましい。

【 0 1 7 3 】

< その他の感光層成分 >

前記感光層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、感光層の製造中又は保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体、画像部の硬化被膜強度向上のための無機粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上のための共増感剤や連鎖移動剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開 2 0 0 7 - 1 7 1 4 0 6 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 0 6 2 1 6 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 0 6 2 1 7 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 2 5 7 0 1 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 2 5 7 0 2 号公報、特開 2 0 0 7 - 3 1 6 5 8 2 号公報、特開 2 0 0 7 - 3 2 8 2 4 3 号公報に記載の化合物を使用することができる。

【 0 1 7 4 】

連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内に S H、P H、S i H、G e H を有する化合物群が用いられる。これらの化合物は、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、又は、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカル

10

20

30

40

50

を生成することができる。

【 0 1 7 5 】

本発明において、感光層には、特に、チオール化合物（例えば、2 - メルカプトベンズイミダゾール類、2 - メルカプトベンズチアゾール類、2 - メルカプトベンズオキサゾール類、3 - メルカプトトリアゾール類、5 - メルカプトテトラゾール類、等）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。

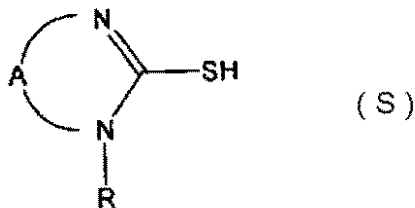
【 0 1 7 6 】

中でも、下記式（S）で表されるチオール化合物が特に好適に使用される。連鎖移動剤として式（S）で表されるチオール化合物を用いることによって、感光層から蒸発や他の層への拡散による感度減少を回避し、保存安定性に優れ、さらには高感度で高耐刷の平版印刷版原版が得られる。

10

【 0 1 7 7 】

【 化 1 9 】



20

【 0 1 7 8 】

< 感光層の形成 >

前記感光層は、必要な前記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。

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

30

これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。

塗布液の固形分濃度は、1 ~ 50 重量 % であることが好ましい。

前記感光層は、同一又は異なる上記各成分を、同一又は異なる溶剤に、分散又は溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【 0 1 7 9 】

また、塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に 0 . 3 ~ 3 . 0 g / m² が好ましい。上記範囲であると、良好な感度と感光層の良好な被膜特性が得られる。

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。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

40

【 0 1 8 0 】

（支持体）

本発明において、平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状な親水性支持体であればよい。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

50

カーボネート、ポリビニルアセタール等)、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属がラミネートされ若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム及びアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0181】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又は、アルミニウム若しくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。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、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等が挙げられる。合金中の異元素の含有量は10重量%以下であることが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、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、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

10

【0182】

支持体の厚さは、0.1~0.6mmであることが好ましく、0.15~0.4mmであることがより好ましく、0.2~0.3mmであることがさらに好ましい。

【0183】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すことが好ましい。表面処理により、親水性の向上及び感光層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

20

【0184】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理(電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理)、化学的粗面化処理(化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理)が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流又は直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

30

【0185】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、さらに、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0186】

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、多孔質酸化被膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸又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。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、電解質濃度1~80重量%溶液、液温度5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であることが好ましい。形成される陽極酸化被膜の量は、1.0~5.0g/m²であることが好ましく、1.5~4.0g/m²であることがより好ましい。上記範囲であると、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

40

【0187】

前記支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化被膜を有する基板そのままでもよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化被膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水

50

性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく、従来公知のいずれの方法も行うことができる。

【0188】

封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理及び熱水による封孔処理が好ましい。

【0189】

親水化処理としては、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法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、又は、電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の明細書に記載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等が挙げられる。

【0190】

支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが好ましい。

親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属よりなる群から選択された少なくとも1つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネート又はアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0191】

また、本発明において、支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側又は反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けることが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマツト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0192】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μ mであることが好ましい。上記範囲であると、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であることが好ましい。上記範囲であると、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0193】

(下塗り層)

前記平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、感光層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と感光層との密着性を強化し、また、未露光部においては、感光層の支持体からの剥離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

下塗り層としては、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-

10

20

30

40

50

304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げるができる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

【0194】

（バックコート層）

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコート層を設けることができる。

10

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。

【0195】

II．製版プロセス

次に本発明における平版印刷版の製造方法、すなわち製版プロセス、について説明する

20

。本発明における平版印刷版の製造方法は、画像形成層（感光層）を親水性支持体上に有する平版印刷版原版、好ましくは感光層上にさらに保護層を有する平版印刷版原版を、画像露光する工程、並びに、引き続いて、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水溶性高分子化合物を含有する処理液で処理する処理工程、を含むことを特徴とする。

本発明で製造された平版印刷版原版を画像露光した後、上記の水溶液で処理することにより、感光層の現像処理とガム引きを1浴で同時に行うことができる。

また保護層が設けられた平版印刷版原版の場合には、この保護層の除去、感光層の現像処理、及び、得られた画像へのガム引きを1浴で同時に行うことができる。

ここで、感光層の現像処理とは、上記の処理液により、感光層の非露光部を除去して、露光部に対応する画像を形成することをいう。

30

【0196】

本発明において、平版印刷版原版から平版印刷版を製造する製版プロセスにおいては、必要に応じ、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、感光層中の画像形成反応が促進され、感度の向上、耐刷性の向上及び感度の安定化という利点が得られる。さらに、画像強度及び耐刷性の向上を目的として、現像により得られた画像を後加熱したり、全面露光することも有効である。通常現像前の加熱は 150 以下の穏和な条件で行うことが好ましい。現像後の加熱にはより強い条件を利用する。 $200 \sim 500$ の温度範囲が好ましい。

【0197】

40

（画像露光工程）

平版印刷版原版を画像様に露光する画像露光工程は、2つに大別できる。その一つは、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して行う画像露光であり、他の一つは、デジタルデータに基づきレーザー光源を走査して行う画像露光である。

走査露光方式の平版印刷版原版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、光源としては上記光源の中で連続発振可能なものが好ましく利用することができる。現実的には平版印刷版原版（以下「原版」ともいう。）の感度と製版時間の関係で、以下の露光装置が特に好ましい。

・内面ドラム方式で総出力 20 mW 以上の半導体レーザーとなるように、ガスレーザーあるいは固体レーザー光源を1個以上使用するシングルビーム～トリプルビームの露光装

50

置。

- ・フラットベッド方式で総出力 20 mW 以上となるように、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを 1 個以上使用したマルチビーム (1 ~ 10 本) の露光装置。
- ・外面ドラム方式で総出力 20 mW 以上となるように、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを 1 個以上使用したマルチビーム (1 ~ 9 本) の露光装置。
- ・外面ドラム方式で総出力 20 mW 以上となるように、半導体レーザーあるいは固体レーザーを 1 個以上使用したマルチビーム (10 本以上) の露光装置。

【0198】

以上のようなレーザー直描型の平版印刷版原版においては、一般に原版感度 X (J/cm^2)、原版の露光面積 S (cm^2)、レーザー光源 1 個のパワー q (W)、レーザー本数 n 、全露光時間 t (s) との間に式 (eq 1) が成立する。

$$X \cdot S = n \cdot q \cdot t \quad (\text{eq 1})$$

【0199】

i) 内面ドラム (シングルビーム) 方式の場合:

レーザー回転数 f (ラジアン / s)、原版の副走査長 Lx (cm)、解像度 Z (ドット / cm)、全露光時間 t (s) の間には一般的に式 (eq 2) が成立する。

$$f \cdot Z \cdot t = Lx \quad (\text{eq 2})$$

【0200】

ii) 外面ドラム (マルチビーム) 方式の場合:

ドラム回転数 F (ラジアン / s)、原版の副走査長 Lx (cm)、解像度 Z (ドット / cm)、全露光時間 t (s)、ビーム数 (n) の間には一般的に式 (eq 3) が成立する。

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = Lx \quad (\text{eq 3})$$

【0201】

iii) フラットヘッド (マルチビーム) 方式の場合:

ポリゴンミラーの回転数 H (ラジアン / s)、原版の副走査長 Lx (cm)、解像度 Z (ドット / cm)、全露光時間 t (s)、ビーム数 (n) の間には一般的に式 (eq 4) が成立する。

$$H \cdot Z \cdot n \cdot t = Lx \quad (\text{eq 4})$$

【0202】

実際の印刷版原版に要求される解像度 (2,560 dpi)、版サイズ (A1 / B1、副走査長 42 inch)、20 枚 / 1 時間程度の露光条件と本発明に係る平版印刷版原版の感光特性 (感光波長、感度: 約 0.1 mJ / cm^2) を上記式に代入することで、本発明に係る平版印刷版原版においては総出力 20 mW 以上のレーザーを用いたマルチビーム露光方式との組み合わせが特に好ましいことが理解できる。さらに操作性、コスト等を掛け合わせるにより外面ドラム方式の半導体レーザーマルチビーム (10 本以上) 露光装置との組み合わせが最も好ましいことになる。

【0203】

本発明に用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長 760 ~ 1,200 nm の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に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100 mW 以上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のが好ましい。1 画素あたりの露光時間は、20 μ 秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10 ~ 300 mJ / cm^2 であるのが好ましい。光源として AlGaInN 半導体レーザー (市販 InGaIn 系半導体レーザー 5 ~ 30 mW) が波長特性、コストの面で好適である。

【0204】

また本発明において、感光性平版印刷版原版の感光性層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもでき、このような構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光・現像といった方式を行うこともできる。

【0205】

(処理液)

本発明において、平版印刷版の製版プロセスに使用される処理液は、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水溶性高分子化合物を含有する水溶液である。炭酸イオン及び炭酸水素イオンが存在することでpH緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。炭酸イオン、炭酸水素イオンとしては、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいが、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩や炭酸水素塩を使用する場合、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

10

pHとしては、緩衝作用を生じるpHであれば特に限定されないが、pH8.5~10.8の範囲であることが好ましく、pH9.0~10.5であることがより好ましく、pH9.5~10.3であることが特に好ましい。このpH範囲内であると、非画像部の現像性が低下せず、また、空気中の炭酸ガスの影響により処理能力が変動しないので好ましい。

【0206】

本発明において、平版印刷版の製版方法に使用される処理液は、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩及び水溶性樹脂を含有するpH8.5~10.5の水溶液であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

20

【0207】

前記炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、処理液の重量に対して1~20重量%が好ましく、3~15重量%がより好ましく、4~12重量%が最も好ましい。この濃度が1重量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、20重量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに廃液時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

【0208】

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

30

【0209】

本発明に用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体(例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

40

【0210】

上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ(不二製油(株)製)があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10重量%水溶液の粘度が10~100mPa・secの範囲にあるものである。

【0211】

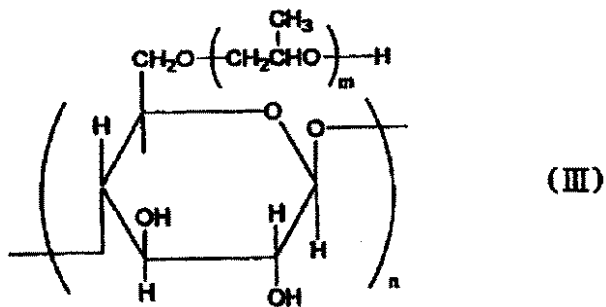
上記変性澱粉としては、下記式(III)で示されるものが好ましい。式(III)で示される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5~3

50

0 の範囲で分解し、さらにアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【 0 2 1 2 】

【 化 2 0 】



10

(式中、エーテル化度 (置換度) はグルコース単位当たり 0 . 0 5 ~ 1 . 2 の範囲で、
n は 3 ~ 3 0 の整数を示し、m は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【 0 2 1 3 】

上記水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【 0 2 1 4 】

20

水溶性高分子化合物は 2 種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の処理液中における含有量は、0 . 1 ~ 2 0 重量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量 % である。

【 0 2 1 5 】

本発明において、処理液には界面活性剤 (アニオン系、ノニオン系、カチオン系等) を含有してもよい。

本発明に用いられるアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム類、N - アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これら

30

40

【 0 2 1 6 】

本発明に用いられるカチオン系界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

【 0 2 1 7 】

本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付

50

加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン - エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン - (プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド) ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0218】

これらノニオン性界面活系剤は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。本発明においては、ソルビトール及び/又はソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン - エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン - (プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド) ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

10

【0219】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明において処理液に使用するノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。さらに、処理液中に含有するノニオン性界面活性剤の比率は、0.01~10重量%が好ましく、0.01~5重量%がより好ましい。また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

20

これら界面活性剤は単独、若しくは組み合わせて使用することができる。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算で0.1~20重量%の範囲が好適に使用される。

【0220】

本発明において、処理液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

【0221】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、上記湿潤剤は処理液の全重量に基づいて0.1~5重量%の量で使用される。

30

【0222】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジンガアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

40

防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の処理液に対して0.01~4重量%の範囲が好ましく、また種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

【0223】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩

50

；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

これらキレート剤は処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものを選ばれる。添加量としては使用時の処理液に対して0.001～1.0重量%が好適である。

【0224】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化等がいずれも使用できる。

消泡剤の含有量は、使用時の処理液に対して0.001～1.0重量%の範囲が好適である。

【0225】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。有機酸の含有量は処理液の全重量に基づいて0.01～0.5重量%の量が好ましい。

【0226】

含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【0227】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0228】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40重量%未満が望ましい。

【0229】

無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、

10

20

30

40

50

第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は処理液の全重量に基づいて 0.01 ~ 0.5 重量% の量が好ましい。

【0230】

本発明における平版印刷版の製造方法における現像工程について詳述する。

通常の現像工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ性現像液により現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する。

本発明においては、処理液中に水溶性高分子化合物を含有しているために、現像及びガム引きを 1 液で同時に行うことができる。よって後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。

さらに、前水洗工程も行わずに、保護層の除去、現像及びガム引きを 1 液で同時に行うことが好ましい。また、現像及びガム引きの後に、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去した後、乾燥を行うことが好ましい。

本発明における平版印刷版原版の現像処理は、常法に従って、0 ~ 60℃、好ましくは約 15 ~ 約 40℃ の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行うことができる。また、自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量の増大により現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させることが好ましい。

【0231】

平版印刷版原版は、図 6 に例示する現像処理装置を用いて現像処理を施した。

ここで、「現像処置」とは、感光層の現像の他に、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。

使用した処理液は、実施例に例示する。現像処理装置は、回転ブラシロール 711 を 2 本有する自動処理機である。回転ブラシロール 711 としては、1 本目の回転ブラシロール 711 に、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径 200 μm 、毛の長さ 17 mm）を植え込んだ外径 90 mm 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 0.94 m/sec）させた。また、2 本目の回転ブラシロール 711 には、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径 200 μm 、毛の長さ 17 mm）を植え込んだ外径 60 mm 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 0.63 m/sec）させた。露光済みの平版印刷版原版 730 の搬送は、回転ブラシロール 711 とこれと対向する受けロール 712 の間に平版印刷版原版 730 が通過するように、三対の搬送ロール 713 の間を図示した搬送方向に、給版台 718 から排版台 719 まで、途中に設けられた搬送ガイド板 714 の上を搬送速度 100 cm/min で行った。

4 カ所のスプレーパイプ 715 には、管路 716 によりフィルター 717 を通して、処理液タンク 720 に貯留された処理液を、循環ポンプ 721 により供給して、各スプレーパイプ 715 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 720 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 722 により乾燥した。

本発明に用いる回転ブラシロールの回転方向は、平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、図 6 に例示した現像処理機のように、2 本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、これらが逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感光層の除去が、さらに確実となる。さらに、回転ブラシロールを、ブラシロールの回転軸方向に揺動させることも現像に効果的である。

【実施例】

【0232】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0233】

(実施例1～9、比較例1～4)

<支持体の作製>

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A1050)を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に60℃で25秒間浸漬してエッチングし、流水で水洗後、20重量%硝酸水溶液中で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続いて1重量%水酸化ナトリウム水溶液中に40℃で5秒間浸漬後30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃で40秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²の条件で陽極酸化被膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。さらに1%ポリビニルホスホン酸水溶液を用いて75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。このようにして得た支持体の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.25μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

10

【0234】

<平版印刷版原版の作製>

上記の支持体上に、下記組成の感光層塗布液(1)をバー塗布した後、100℃、44秒で乾燥し、乾燥塗布量1.4g/m²の感光層を形成し、この上に下記組成の保護層塗布液(1)を表1に示す内容でフィルター濾過した送液系にてスライドビート塗布した。その後125℃、70秒乾燥し、乾燥塗布量1.80g/m²の保護層を形成し実施例1～9、比較例1～4の平版印刷版原版を作製した。

20

なお、このとき、図7に示すように、(1)保護層塗布液の調液タンクからリザーバーへ送液する途中にフィルターAを設けた平版印刷版原版の製造装置、(2)リザーバーから塗布装置へ送液する途中にフィルターBを設けた平版印刷版原版の製造装置、又は、(3)フィルターA及びフィルターBの両方を設けた平版印刷版原版の製造装置を使用した。

なお、塗布での余剰の塗布液をリザーバーへ送液する、リターンパイプが設けられている。

30

フィルターを配置した位置及び使用したフィルターを以下の表1に示す。

【0235】

[感光層塗布液1]

重合性化合物(化合物A)	4.0重量部
バインダーポリマー(バインダーA)	2.0重量部
下記増感色素(C-1)	0.32重量部
下記重合開始剤(D-1)	0.61重量部
下記連鎖移動剤(E-1)	0.57重量部
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩	0.020重量部
ε-フタロシアニン顔料分散物	0.71重量部

40

(顔料:15重量部、分散剤 下記ポリマー(1):10重量部、

溶剤:シクロヘキサノン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ-2-プロパノール=15重量部/20重量部/40重量部)

フッ素系ノニオン界面活性剤メガファックF780 0.016重量部

(大日本インキ化学工業(株)製)

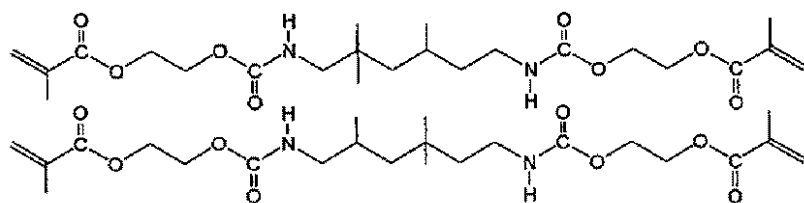
メチルエチルケトン 47重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 45重量部

【0236】

【化 2 1】

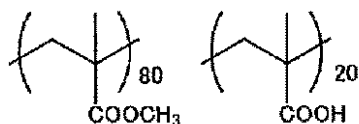
化合物 A



上記異性体の混合物

10

バインダー A

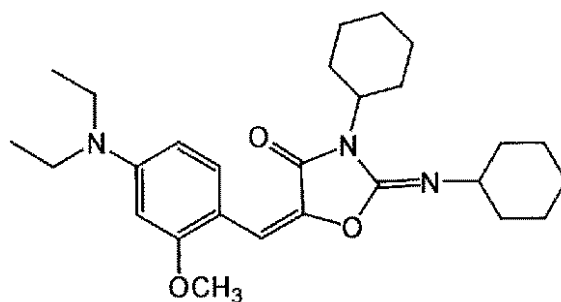


【 0 2 3 7 】

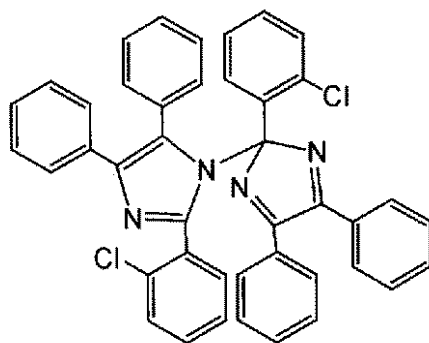
【化 2 2】

20

増感色素 C-1



重合開始剤 D-1



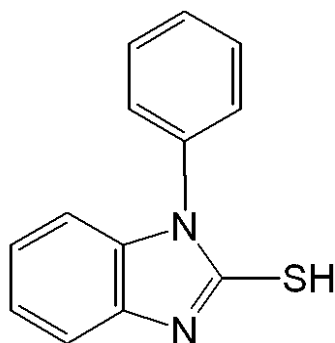
30

【 0 2 3 8 】

【化 2 3】

40

連鎖移動剤 E-1



【 0 2 3 9 】

〔保護層塗布液(1)〕

50

- ・ゴーセラン C K S 5 0 2 . 2 重量部
日本合成化学 (株) 製 (酸変性 P V A、ケン化度 : 9 9 モル %、平均重合度 : 3 0 0、変性度 : 約 0 . 4 モル %)
- ・雲母分散液 4 . 2 重量部
合成雲母の 3 . 2 % 水分散液 (ソマシフ M E B - 3 L、コープケミカル社製)
(最少粒径 1 . 0 μm / 最大粒径 1 0 μm / 平均粒径 3 . 6 μm)
- ・界面活性剤 0 . 2 重量部
(エマレックス 7 1 0、日本エマルジョン (株) 製)
- ・水 4 4 . 0 重量部

【 0 2 4 0 】

(実施例 1 0 ~ 1 4、比較例 5 ~ 6)

上記実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 4 と同様に支持体作製及び感光層塗布液を塗布した後、下記組成の保護層塗布液 (2) を表 1 に示す内容でフィルター濾過した送液系にてスライドビード塗布した。その後 1 2 5、7 0 秒乾燥し、乾燥塗布量 1 . 8 0 g / m² の保護層を形成し実施例 1 0 ~ 1 4、比較例 5 ~ 6 の平版印刷版原版を作製した

【 0 2 4 1 】

〔保護層塗布液 (2) 〕

- ・ゴーセラン C K S 5 0 2 . 2 重量部
日本合成化学 (株) 製 (酸変性 P V A、ケン化度 : 9 9 モル %、平均重合度 : 3 0 0、変性度 : 約 0 . 4 モル %)
- ・スノーテックス M P - 4 5 4 0 M 0 . 3 4 重量部
日産化学工業 (株) 製 (球状のシリカゾル)
(最大粒径 0 . 4 5 μm)
- ・界面活性剤 0 . 2 重量部
(エマレックス 7 1 0、日本エマルジョン (株) 製)
- ・水 4 7 . 9 重量部

【 0 2 4 2 】

(評価)

以下の項目について、平版印刷版原版の評価を行った。

< 保護層の塗布欠陥評価 >

調液した保護層塗布液を、上記送液系を使用し、フィルターを交換しながら、塗布量 3 7 m l / m²、塗布巾 1 m、ラインスピード 6 0 m / m i n でスライドビード塗布を行い、乾燥温度 1 5 0 にて 1 分間乾燥させたのちに常温まで冷却し、評価用サンプルを作製した。

ハジキ状欠陥の評価は、1 0 0 m² の目視検査により、欠陥の数を数えた。また、シリカ化合物との相互作用により生じた不溶物起因のハジキ状欠陥であるかを E P M A による元素分析にて確認した。確認の方法として、欠陥の内部に繊維状の異物がついていないこと、保護層が含有するシリカ化合物由来の N a、M g、S i の強度が非常に強い核が存在し、その核を起点として、扇状に保護層が薄くなっている (C、N a、M g、S i 強度が弱くなっている) か否かにより判断した。

E P M A による元素分析条件は、E P M A 装置 (日本電子 (株) 製 : J X A 8 8 0 0 M) を用い、加速電圧 : 2 0 k V、照射電流 : 5 $\times$ 1 0 - 7 A、プローブ径 : 3 0 μm 、ステージスキャン D w e l l : 5 0 m s、P i x e l サイズ : 3 0 $\times$ 3 0 μm 、P i x e l 数 : 2 5 0 $\times$ 3 0 0 の条件で、C、N a、M g、S i 元素について、マッピング分析を行った。

なお、評価基準は以下の通りである。

- : 0 ~ 1 個
- : 2 ~ 9 個
- × : 1 0 個以上

【 0 2 4 3 】

10

20

30

40

50

< 耐傷性の評価 >

半径 4.0 mm φ のサファイア針を持つ引掻き試験機にて 200 g の荷重をかけて引掻きを行った。その後、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd. 製 Violet 半導体レーザープレートセッター Vx9600 (InGaN 系半導体レーザー 405 nm ± 10 nm 発光 / 出力 30 mW を搭載) により、版面露光量 0.09 mJ / cm² でベタ画像露光した。次いで、100、30 秒間のプレヒートを行った後、下記組成の現像液を用い、図 6 に示す構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。自動現像処理機は、回転ブラシロールを 2 本有し 1 本目のブラシロールには、ポリブチレンテレフタレート製の繊維 (毛の直径 200 μm、毛の長さ 17 mm) を植え込んだ外径 50 mm のブラシロールを用い、搬送方向と同一方向に毎分 200 回転 (ブラシの先端の周速 0.52 m / sec) させ、2 本目のブラシロールには、ポリブチレンテレフタレート製の繊維 (毛の直径 200 μm、毛の長さ 17 mm) を植え込んだ外径 50 mm のブラシロールを用い、搬送方向と反対方向に毎分 200 回転 (ブラシの先端の周速 0.52 m / sec) させた。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度 100 cm / min で行った。

10

現像液は、循環ポンプによりスプレーパイプからシャワーリングして版面に供給した。現像液のタンク容量は、10 リットルであった。

保護層の強度が不足している場合には、保護層に傷が生じ、酸素遮断性が不十分となったり、保護層と共に感光層が削り取られ、引っ掻いた部分で画像形成性が不良となる。画像形成が正常の場合に○、許容レベルの場合、不良な場合を×と評価した。

20

評価の結果を表 1 に示す。

【0244】

〔現像液組成〕

純水	791 重量部
炭酸ナトリウム 1 水塩	12 重量部
重炭酸ナトリウム	5 重量部
ヒドロキシプロピル化澱粉 (日澱化学 (株) 製 ペノン J E 66)	54 重量部
クエン酸 3 ナトリウム塩	1 重量部
アルキル (ドデシル) ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (三洋化成 (株) 製 エレミノール MON2)	104 重量部
アルキル (ドデシル) ベンゼンスルホン酸ナトリウム (竹本油脂 (株) 製 pionina 41S)	24 重量部
エチレンジアミンジサクシニックアシッド (INNOSPEC LIMITED (株) 製 オクタクエスト E30)	7 重量部
2 - メチル - 2 H - イソチアゾール - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 2 H - イソチアゾール - 3 - オン、2 - プロモ - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジオール (3 種混合)	0.5 重量部
(ケイアイ化成 (株) 製 バイオホープ)	
Si 系消泡剤 (東芝シリコン (株) 製 TSA739)	1.5 重量部

30

40

【0245】

< 網点再現性の評価 >

版サイズ 550 × 650 mm の試料を FUJIFILM Electronic Imaging Ltd. 製 Violet 半導体レーザープレートセッター Vx9600 (InGaN 系半導体レーザー 405 nm ± 10 nm 発光 / 出力 30 mW を搭載) により画像露光した。画像は、解像度 2438 dpi で、富士フイルム (株) 製 FM スクリーン (TAFFETA 20) を用い、2 % の平網を版面露光量 0.09 mJ / cm² で描画した。次いで、上記耐傷性評価と同様の現像処理を実施した。

不溶物起因のハジキ状欠陥があると 2 % 網点が再現できずに抜けとなる。2 % 網点の再現性が正常の場合に○、許容レベルの場合、不良な場合を×と評価した。

50

結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 4 6 】

【表 1】

	保護層 塗布液	フィルター 設置位置	フィルター 公称濾過精度	フィルター名	保護層 欠陥	耐傷性	網点 再現性
実施例1	(1)	B	10 μ m	Pall社製 Profile II 100	○	△	○
実施例2	(1)	B	15 μ m	Pall社製 Profile II 150	○	△	○
実施例3	(1)	B	20 μ m	Pall社製 Profile II 200	○	○	○
実施例4	(1)	B	20 μ m	Pall社製 Ultipleat UY200	○	○	○
実施例5	(1)	B	30 μ m	Pall社製 Profile II 300	△	○	△
実施例6	(1)	B	40 μ m	Pall社製 Profile II 400	△	○	△
実施例7	(1)	B	40 μ m	Pall社製 Ultipleat UY400	△	○	△
実施例8	(1)	A	20 μ m	Pall社製 Profile II 200	○	○	○
実施例9	(1)	A+B	20 μ m	Pall社製 Profile II 200	○	○	○
比較例1	(1)	C	5 μ m	Pall社製 Profile II 50	○	×	○
比較例2	(1)	C	4. 5 μ m	Pall社製 Ultipleat UY045	○	×	○
比較例3	(1)	C	70 μ m	Pall社製 Profile II 700	×	○	×
比較例4	(1)	C	70 μ m	Pall社製 Ultipleat UY700	×	○	×
実施例10	(2)	B	0. 5 μ m	Pall社製 Profile II 005	○	△	○
実施例11	(2)	B	1. 0 μ m	Pall社製 Profile II 010	○	○	○
実施例12	(2)	B	1. 0 μ m	Pall社製 Ultipleat UY010	○	○	○
実施例13	(2)	A	1. 0 μ m	Pall社製 Profile II 010	○	○	○
実施例14	(2)	A+B	1. 0 μ m	Pall社製 Profile II 010	○	○	○
比較例5	(2)	B	5 μ m	Pall社製 Profile II 030	×	○	×
比較例6	(2)	B	4. 5 μ m	Pall社製 Ultipleat UY045	×	○	×

【 0 2 4 7 】

(實施例 1 5 ~ 2 4 、 比較例 7 ~ 1 2)

〔保護層塗布液の圧力上昇評価〕

図 8 の送液テスト装置を使用してフィルター圧力上昇確認テストを行った。調液した保護層塗布液を調液タンクに貯留し、送液量は塗布量 37 ml/m^2 、塗布巾 1 m 、ラインスピード 60 m/min から算出し、 2.22 L/min とした。評価は P2 と P1 の差圧により、フィルターの圧力上昇を確認した。フィルターは、表 2 に記載のフィルターを使用した。

24 h 連続送液後の差圧により評価した。

評価基準は以下の通りである。

○ : 0 . 3 M P a 以下

: 0.3 MPa より大きく 0.5 MPa 以下

× : 0.5 MPa より大きい

結果を以下の表 2 に示す。

【 0 2 4 8 】

【表 2】

	保護層 塗布液	フィルター 公称濾過精度	フィルター名	保護層液 圧力上昇
実施例15	(1)	10 μ m	Pall社製 Profile II 100	Δ
実施例16	(1)	15 μ m	Pall社製 Profile II 150	Δ
実施例17	(1)	20 μ m	Pall社製 Profile II 200	○
実施例18	(1)	20 μ m	Pall社製 Ultipleat UY200	○
実施例19	(1)	30 μ m	Pall社製 Profile II 300	○
実施例20	(1)	40 μ m	Pall社製 Profile II 400	○
実施例21	(1)	40 μ m	Pall社製 Ultipleat UY400	○
比較例7	(1)	5 μ m	Pall社製 Profile II 50	×
比較例8	(1)	4.5 μ m	Pall社製 Ultipleat UY045	×
比較例9	(1)	70 μ m	Pall社製 Profile II 700	○
比較例10	(1)	70 μ m	Pall社製 Ultipleat UY700	○
実施例22	(2)	0.5 μ m	Pall社製 Profile II 005	Δ
実施例23	(2)	1.0 μ m	Pall社製 Profile II 010	○
実施例24	(2)	1.0 μ m	Pall社製 Ultipleat UY010	○
比較例11	(2)	5 μ m	Pall社製 Profile II 030	○
比較例12	(2)	4.5 μ m	Pall社製 Ultipleat UY045	○

【図面の簡単な説明】

【0249】

【図1】平版印刷版原版の製造方法の全体を渗みエス概略図である。

【図2】保護層塗布液の調液から塗布までの工程の一例を説明するための概略図である。

【図3】コーティングロッドを用いた塗布工程を示す概略断面図である。

【図4】スライドビード型塗布装置を用いた塗布工程を示す概念断面図である。

【図5】エクストルージョン型塗布装置を用いた塗布工程を示す概念断面図である。

【図6】本発明に使用できる現像処理装置の一例の構造を示す概略図である。

【図7】実施例で使用した保護層調製部の概念図である。

【図8】フィルター圧力上昇確認テストに使用した装置の概念図である。

【符号の説明】

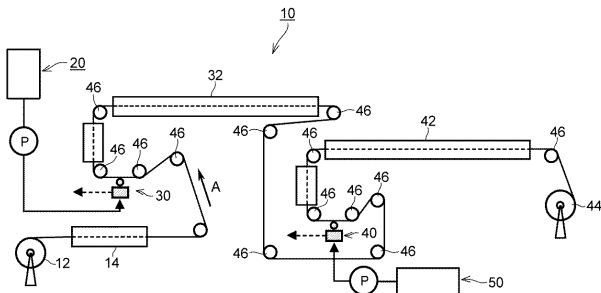
【0250】

- 10 製造ライン
- 12 送り出し装置
- 14 表面処理部
- 20 感光層塗布液調製部
- 30 感光層塗布部
- 32 感光層乾燥部
- 40 保護層塗布部
- 42 保護層乾燥部
- 44 巻き取り装置
- 46 ガイドローラ
- 50 保護層塗布液調製部

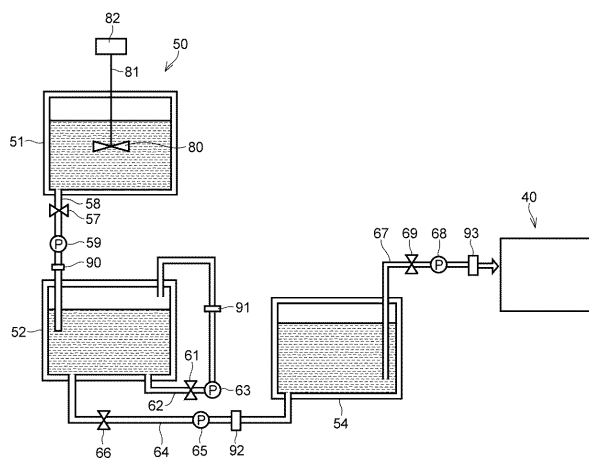
5 1	調液タンク	
5 2	ストックタンク	
5 4	リザーバー	
5 7	開閉弁	
5 8	送液管	
5 9	送液ポンプ	
6 1	開閉弁	
6 2	循環管	
6 3	循環ポンプ	
6 4	送液管	10
6 5	送液ポンプ	
6 6	開閉弁	
6 7	送液管	
6 8	送液ポンプ	
6 9	開閉弁	
8 0	攪拌部材	
8 1	支持軸	
8 2	モータ	
9 0、9 1、9 2、9 3	フィルター	
1 1 2	ウェブ	20
1 4 2	コータ	
1 4 4	コーティングロッド	
2 0 0	スライドビード型塗布装置	
2 0 2	バックアップローラ	
2 0 4	スライドビードコータ	
2 0 4 A	吐出スリット	
2 0 4 B	スライド面	
2 0 4 C	塗布液供給孔	
2 0 4 D	先端部	
2 0 6	減圧チャンバ	30
2 0 6 A	減圧管	
2 0 6 B	排液管	
2 1 0	排液貯留槽	
2 1 0 A	減圧管	
3 0 0	エクストルージョン型塗布装置	
3 0 2	バックアップローラ	
3 0 6	減圧チャンバ	
3 0 8	注射器	
3 0 8 A	注射針	
3 1 4	エクストルージョン型注液器	40
3 1 4 A	吐出スリット	
3 1 4 B	塗布液流路	
3 1 4 C	塗布液供給孔	
7 1 1	回転ブラシロール	
7 1 2	受けロール	
7 1 3	搬送ロール	
7 1 4	搬送ガイド板	
7 1 5	スプレーパイプ	
7 1 6	管路	
7 1 7	フィルター	50

- 7 1 8 給版台
 7 1 9 排版台
 7 2 0 処理液タンク
 7 2 1 循環ポンプ
 7 2 2 乾燥機
 7 3 0 平版印刷版原版
 W ウェブ
 O c 塗布層

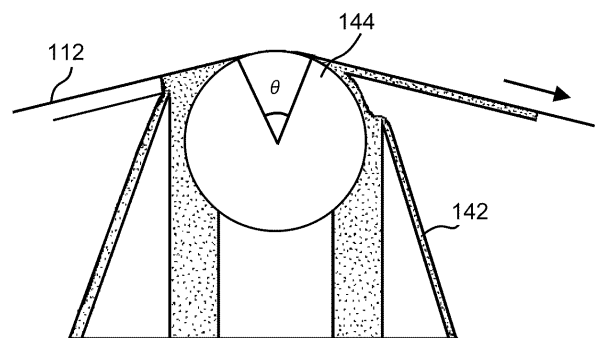
【図 1】



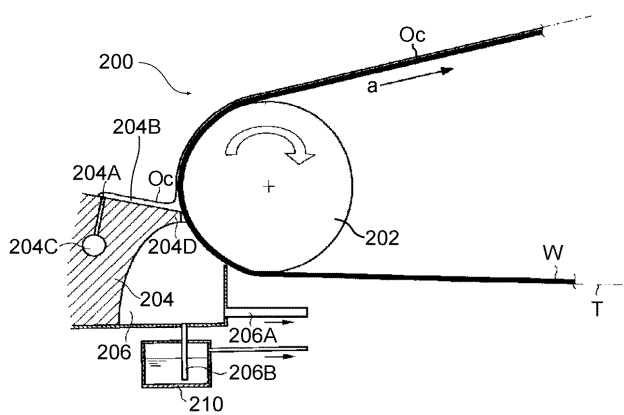
【図 2】



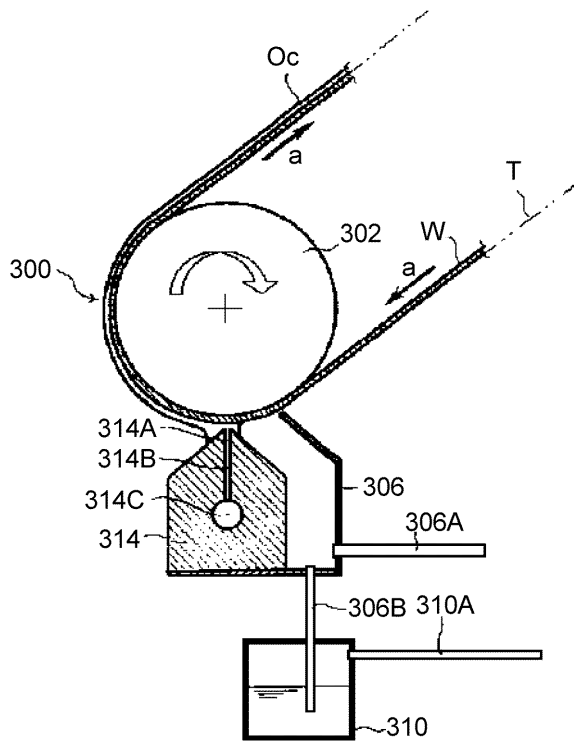
【図 3】



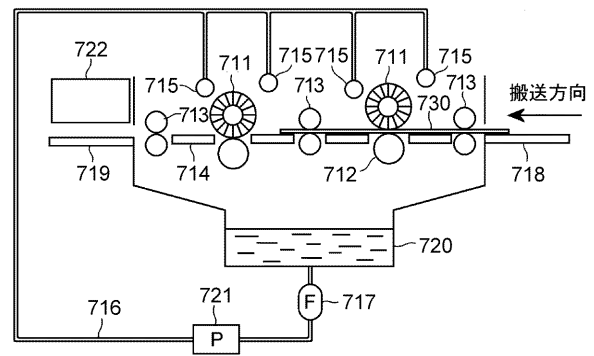
【図 4】



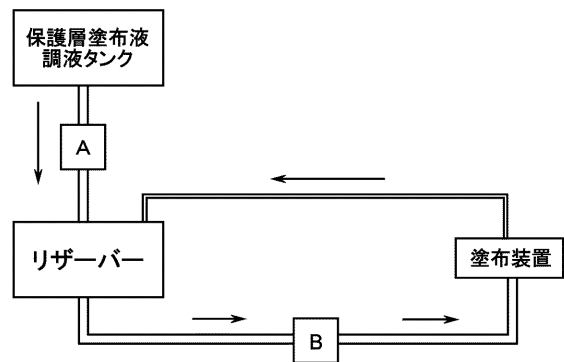
【図 5】



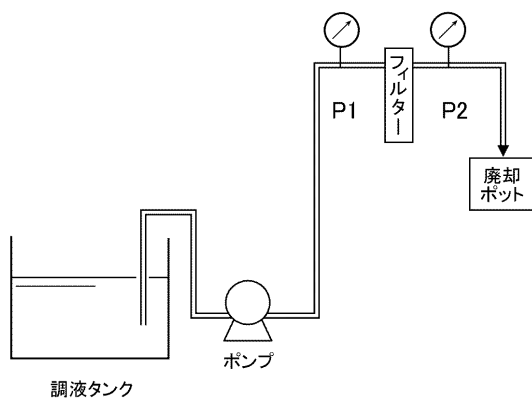
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC01 AC08 AD01 BC45 CA14 CA28 CA31 CB13
CB14 CC01 CC04 CC12 CC20 DA02 DA04 DA36 FA17
2H096 AA06 BA05 CA03 CA05 EA02 EA04 GA09 GA27