(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/090639 A1

(51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077709

(22) 国際出願日: 2011 年 11 月 30 日(30.11.2011)

(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 2010-294337 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金久 真由子(KANEHISA Mayuko). 大橋 秀和(OOHASHI Hidekazu). 小山 一郎(KOYAMA Ichiro).

(74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階 航栄特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR AND PLANOGRAPHIC PRINTING METHOD

(54) 発明の名称 : 平版印刷版原版及び平版印刷方法

(57) **Abstract**: Disclosed are a planographic printing plate precursor and planographic printing method capable of obtaining excellent developability while still maintaining printing resistance of the lithographic printing plate after development. The disclosed planographic printing plate precursor has an image recording layer which, disposed on a support body with a hydrophilic surface, contains a polymerizable compound, a polymerization initiator, polymeric microparticles having a polyethylene oxy group in the side chain, and a high-molecular compound, wherein the high-molecular compound is star-shape, the main chain of which having three or more branchings, and has polyethyleneoxy groups and/or polypropyleneoxy groups on the side chains branching from the main chain.

(57) 要約: 現像後における平版印刷版の耐刷性を維持させたまま、良好な現像性が得られる平版印刷版原版及び平版印刷方法を提供する。 表面親水性の支持体上に、重合性化合物、重合開始剤、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、高分子化合物が、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有することを特徴とする平版印刷版原版。

WO 2012/090639 A1

明　細　書

発明の名称 ： 平版印刷版原版及び平版印刷方法

技術分野

[0001] 本発明は、平版印刷版原版及び平版印刷方法に関する。特にコンピュータ等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版に好適に用いられる平版印刷版原版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、紙等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、従来は、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）を用い、ＰＳ版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

[0003] この分野の最近の進歩によって、現在、平版印刷版は、ＣＴＰ（コンピュータ・トゥ・プレート）技術によって得られるようになっている。すなわち、レーザーやレーザーダイオードを用いて、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版原版を走査露光し、現像して平版印刷版が得られる。

[0004] 上記進歩に伴って、平版印刷版原版に関わる課題は、ＣＴＰ技術に対応した画像形成特性、印刷特性、物理特性などの改良へと変化してきている。また、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版に関わるもう一つの課

題として、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。

[0005] 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。

また、簡易現像の方法としては、画像記録層の不要部分の除去を、従来の高アルカリ性現像液ではなく、ｐＨが中性に近いフィニッシャー又はガム液によって行う「ガム現像」と呼ばれる方法も行われている。

[0006] 上述のような製版作業の簡易化においては、作業のしやすさの点から明室又は黄色灯下で取り扱い可能な平版印刷版原版及び光源を用いるシステムが好ましいので、光源としては、波長７６０～１２００ｎｍの赤外線を放射する半導体レーザー及びＹＡＧレーザー等の固体レーザーが用いられる。また、ＵＶレーザーを用いることができる。

[0007] 機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば特許文献１及び２には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献３には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。更に、特許文献４には、支持体上に、重合性化合物と、ポリエチレンオキシド鎖を側鎖に有するグラフトポリマー又はポリエチレンオキシドブロックを有するブロックポリマーを含有する画像記録層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献５には支持体上に主鎖が３つ以上に分岐している高分子化合物（以下、星型ポリマーとも称する）を含有する画像形成層を設けた平版印刷版原版も、機上現像可能な平版印刷版原版として提案されている。しかしながらこれら技術は良好な現像性と高い耐刷性とを共に得るにはまだ不十分であった。

また、特許文献６及び特許文献７には、星型ポリマーに架橋性官能基を導入し、塗料などの皮膜強度を上げることが記載されている。しかしながらこれらの技術は、平版印刷版原版に応用した場合、特に現像性の点で不十分な結果しか得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開２００１－２７７７４０号公報

特許文献2：日本国特開２００１－２７７７４２号公報

特許文献3：日本国特開２００２－２８７３３４号公報

特許文献4：米国特許出願公開第２００３／００６４３１８号明細書

特許文献5：日本国特開２００７-２４９０３６号公報

特許文献6：日本国特許３０８４２２７号公報

特許文献7：日本国特開平６－８７９０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、現像後における平版印刷版の耐刷性を維持させたまま、良好な現像性が得られる平版印刷版原版及び平版印刷方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意研究の結果、画像記録層に、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する高分子化合物を含有する重合性組成物を含有させることによって上記課題を解決できた。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0011] １．表面親水性の支持体上に、重合性化合物、重合開始剤、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び高分子化合物を含有する画像記

録層を有する平版印刷版原版であって、高分子化合物が、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有することを特徴とする平版印刷版原版。

２．主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した主鎖の側鎖にエチレン性不飽和基を有することを特徴とする前記１に記載の平版印刷版原版。

３．主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基を有することを特徴とする前記1又は前記２に記載の平版印刷版原版。

４．主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、チオール基を３つ以上有する化合物の存在下で、ポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有するモノマーをラジカル重合して得られることを特徴とする前記１～３のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

５．画像記録層が赤外線吸収剤を含有することを特徴とする前記１～４のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

６．画像記録層上に保護層を有することを特徴とする前記１～５のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

７．画像記録層が印刷インキ及び湿し水のうち少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする前記１～６のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

８．前記７に記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光した後、又は、レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して、画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

[0012] 本発明では、画像記録層に、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の

側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する高分子化合物を含有させることによって前記課題を解決できた。

発明の作用機構としては、必ずしも明確ではないが、側鎖にポリエチレンオキシ基を有する高分子微粒子と側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する高分子化合物との画像記録層中での分散性が、高分子化合物が星型ポリマーであることにより、従来の直鎖ポリマーより向上し、その結果、現像後における平版印刷版の耐刷性を維持したまま現像性の一層の良化が得られたと推察される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、現像後における平版印刷版の耐刷性を維持させたまま、良好な現像性を有する平版印刷版原版及びその平版印刷方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]星型ポリマーの主鎖構造を示す模式図である。

[図2]自動現像処理機の構造を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の平版印刷版原版は、表面親水性の支持体上に、重合性化合物、重合開始剤、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、高分子化合物が、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有することを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版原版に用いられる成分、構成要素について詳細に説明する。

[0016] 〔星型ポリマー〕

本発明に用いられる高分子化合物は、主鎖が３つ以上に分岐している星型ポリマーであり、図１の模式図に示されるような主鎖構造を有し、下記の一般式（１）で表される高分子化合物である。

[0017] [化1]



一般式（１）

[0018] ここで、Ａは星型ポリマーの分岐単位（分岐点を含む構成単位）を表し、Ｐｏｌｙｍｅｒは主鎖を構成するポリマー鎖であって、その側鎖としてポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する。ｎは３以上である。

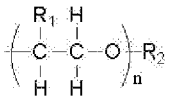
[0019] 〔上記Ｐｏｌｙｍｅｒ部分〕

本発明に用いられる星型ポリマーは、上記の如き主鎖構造を有し、ポリマー鎖が側鎖としてポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有する高分子化合物である。

[0020] 上記側鎖は、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基のいずれか単独でもよいし、両方の基を含んでもよい。

[0021] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基は下記一般式（２）で表される基である。

[0022] [化2]



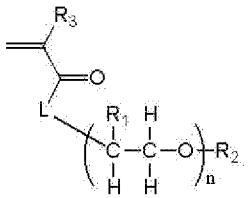
一般式（２）

[0023] ここで、R_1は水素原子又はメチル基を表し、R_2は水素原子又は炭素原子数１～１２のアルキル基を表し、ｎは２～１２０を表す。好ましくは、R_1は水素原子であり、R_2は水素原子又はメチル基である。ｎは好ましくは２～９０、より好ましくは２～５０、更に好ましくは２～１２、特に好ましくは２～８である。

[0024] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基を一般式（１）のＰｏｌｙｍｅｒの側鎖に導入するには、下記一般式（３）のモノマーを共重合すればよい。

[0025]

[化3]

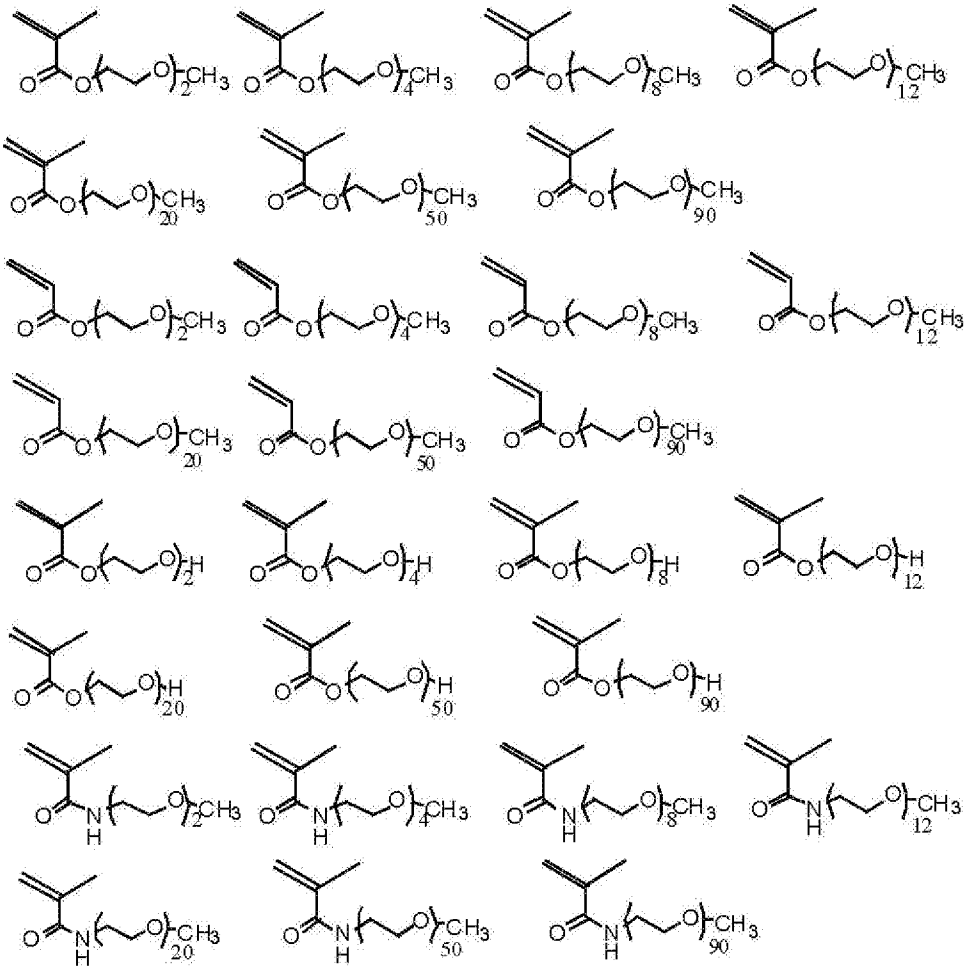


一般式（３）

[0026] 一般式（３）中、Ｒ３はメチル基又は水素原子を表し、Ｌは酸素原子又はＮＨを表す。Ｌは酸素原子がより好ましい。Ｒ１、Ｒ２及びｎは一般式（２）のＲ１、Ｒ２及びｎと同義であり、好ましいものも同じである。

[0027] 以下に一般式（３）で表されるモノマーの具体例を示す。

[0028] [化4]



[0029] 一般式（３）で表されるモノマーからの繰り返し単位の割合は、一般式（１）で表される高分子化合物中、好ましくは２０～８０質量%、より好ましくは３０～７０質量%、特に好ましくは３５～６５質量%である。

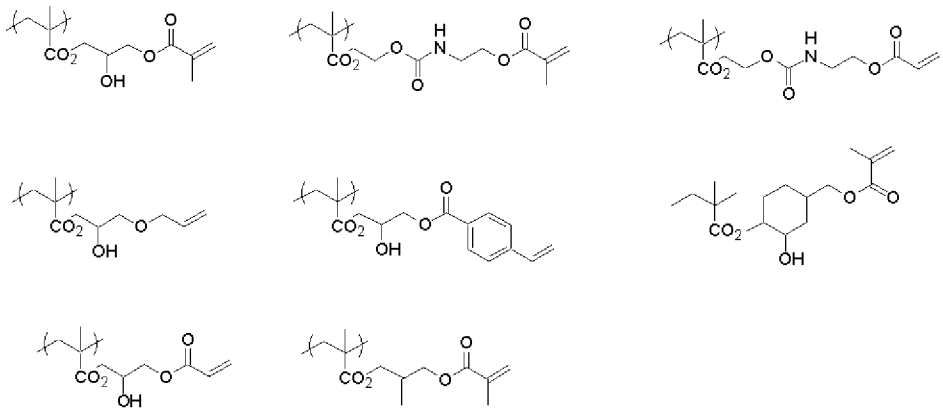
[0030] また、画像部の皮膜強度を向上するため、一般式（１）のＰｏｌｙｍｅｒはエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位を含むことが望ましい。エチレン性不飽和基は光重合時にポリマー分子間に架橋を形成し光硬化を促進する。

[0031] エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基などが好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応、エポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応あるいはヒドロキシ基を有するポリマーとイソシアネート基を有するメタクリレートとの反応を利用できる。

高分子化合物の保存安定性及び皮膜強度の観点より、（メタ）アクリル基が好ましい。

[0032] 以下に本発明で用いられるエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位の具体例を記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0033] [化5]



[0034] 本発明の高分子化合物中のエチレン性不飽和基の含有量は、該高分子化合物１ｇ当たり、好ましくは０．１～１０．０ｍｍｏｌ、より好ましくは０．２５～７．０ｍｍｏｌ、最も好ましくは０．５～５．５ｍｍｏｌである。

[0035] 本発明に用いられる星型ポリマーには、その他の繰り返し単位を含有していてもよい。かかる繰り返し単位に対応するモノマーの具体例を以下に記載

する。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0036] （ｍ１）２－ヒドロキシエチルアクリレート又は２－ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

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

（ｍ３）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

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

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

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

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

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

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

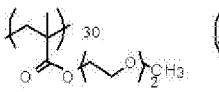
（ｍ１０）Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

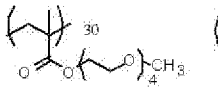
（ｍ１１）マレイミド、Ｎ－アセチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピオニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－クロロベンゾイル）メタクリルアミド等の不飽和イミド。

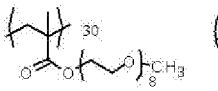
[0037] 一般式（１）のＰｏｌｙｍｅｒで表されるポリマー鎖の具体例を以下に挙げる。共重合比はモル比である。

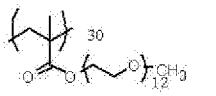
[0038]

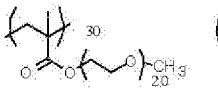
[化6]

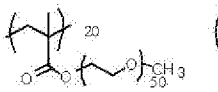

B-1

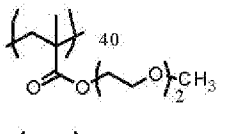

B-2

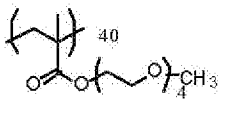

B-3

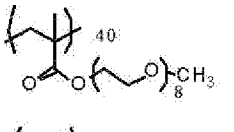

B-4

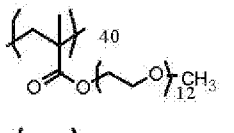

B-5

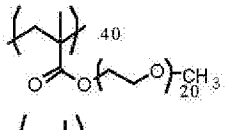

B-6

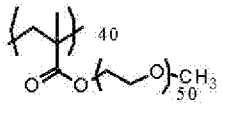

B-7


B-8


B-9

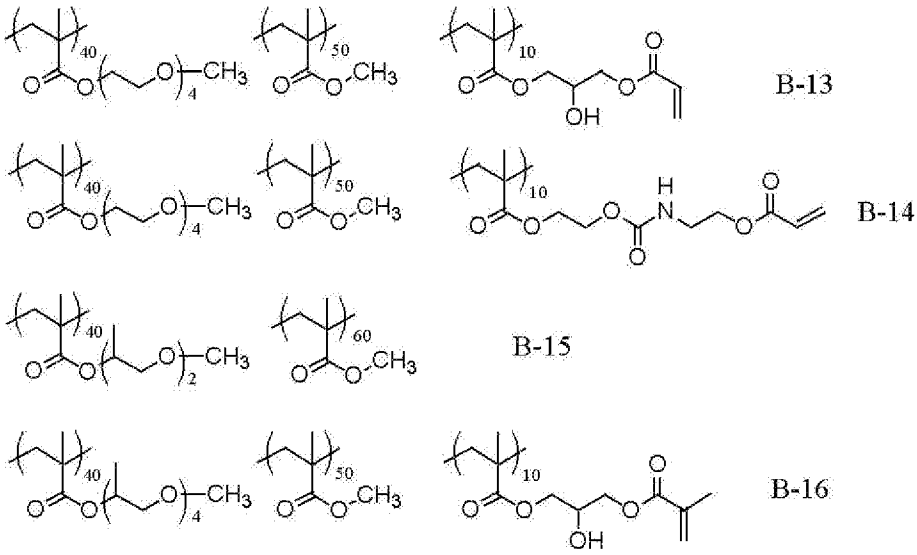

B-10


B-11


B-12

[0039]

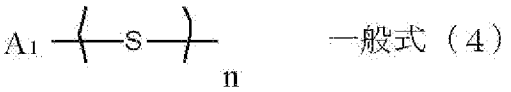
[化7]



[0040] 〔分岐単位Ａ〕

[0041] 前記一般式（１）のＡで表される分岐単位は特に限定されないが、３官能性以上のチオールの残基であるハブ部分 （ｈｕｂｐｏｒｔｉｏｎ）を有するものが好ましい。理想化された構造においては、ハブ中の各々のチオ部分から付加重合体の主鎖が伸びている；従ってチオ部分から３本以上の主鎖が伸びている。すなわち、分岐単位Ａは下記一般式（４）で表される構造であることが好ましい。

[0042] [化8]

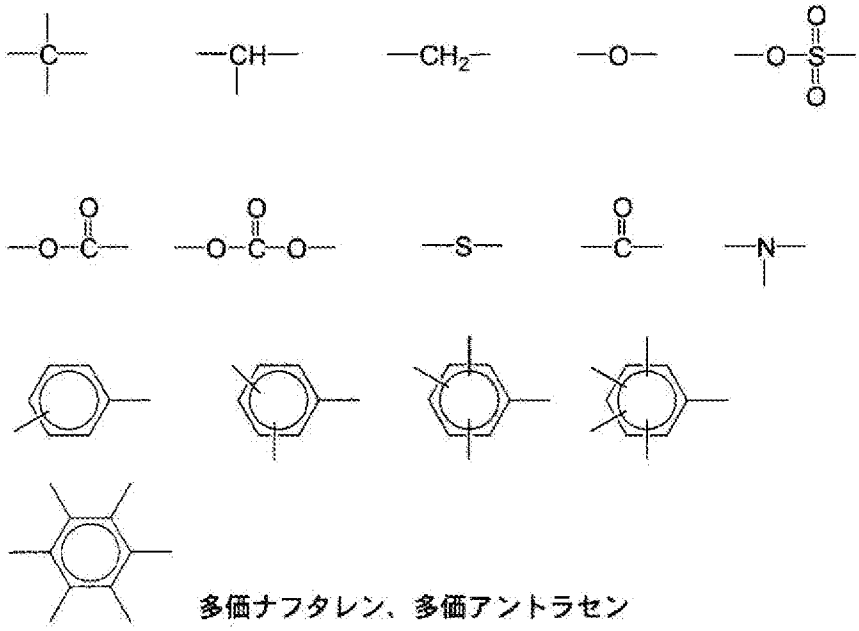


一般式（４）

[0043] ここで、A_1はｎ価の有機基であり、ｎは３以上の整数である。A_1の具体例としては、下記の構造又はこれらの構造が複数組み合わさって構成される有機基を挙げることができる。ｎは３～６の整数が好ましく、特に、４～６の整数が好ましい。

[0044]

[化9]

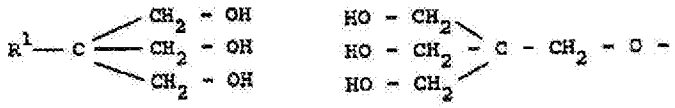


[0045] ３官能性以上のチオール残基は芳香族又は脂肪族チオールに由来する。芳香族チオールの例はベンゼン－１，３，５－トリチオール、３，４，８，９－テトラメルカプトテトラチアフルバレン及び７－メチルトリチオ尿酸などを挙げることができる。

脂肪族チオールのチオール残基は３官能性以上のアルコールと炭素数２～６のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステルの残基であることが好ましい。

[0046] 適当なアルコールの例としては、グリセリン、ソルビトール、式（５）で表されるアルコール、式（６）で表される基を有するアルコールが挙げられる。特に、式（５）で表されるアルコール及び式（６）で表される基を有するアルコールが好ましい。

[0047] [化10]



(5) (6)

[0048] 上式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の、アルキル基又はヒドロキシ置換アルキル基を表す。特に、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基及びヒ

ドロキシエチル基が好ましい。

[0049] 炭素数２～６のメルカプトアルカン酸の例としては、２－メルカプト酢酸、２－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸、４－メルカプト酪酸、５－メルカプト吉草酸、及び６－メルカプトカプロン酸が挙げられる。なかでも、２－メルカプト酢酸及び３－メルカプトプロピオン酸が好ましい。

[0050] ３官能性以上のアルコールと炭素数２～６のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステルの具体例には、１，２，６－ヘキサントリオールトリチオグリコレート、１，３，５－トリチオシアヌル酸、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌル酸トリスチオプロピオネート、トリス－［（エチル－３－メルカプトプロピオニロキシ）－エチル］イソシアヌレート等の３個のメルカプト基を有する化合物、

ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス－３－メルカプトプロピオネート等の４個のメルカプト基を有する化合物等が挙げられるがこの限りではない。

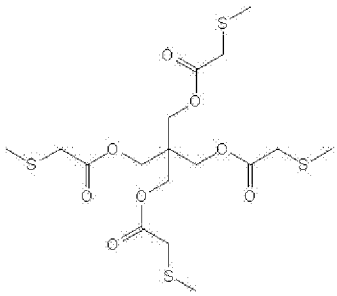
[0051] 上記多官能チオール化合物の市販品として、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート（ＴＭＴＧ）（商標）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート（ＰＥＴＧ）（商標）（いずれも淀化学株式会社製）や、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（カレンズＭＴ　ＰＥ１）（商標）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（カレンズＭＴ　ＮＲ１）（商標）（いずれも昭和電工株式会

社製）や、 トリメチロールプロパントリス－３－メルカプトプロピオネート（ＴＭＭＰ）（商標）、ペンタエリスリトールテトラキス－３－メルカプトプロピオネート（ＰＥＭＰ）（商標）、ジペンタエリスリトールヘキサキス－３－メルカプトプロピオネート（ＤＰＭＰ）（商標）、トリス－［（エチル－３－メルカプトプロピオニロキシ）－エチル］イソシアヌレート（ＴＥＭＰＩＣ）（商標）（いずれも堺化学工業株式会社製）等があるが、本発明の多官能チオール化合物がこれらに限定される訳ではない。

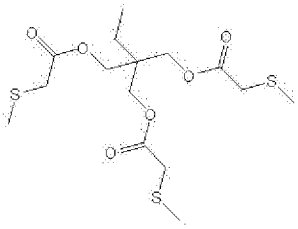
[0052] 一般式（４）で表される分岐単位としては、下記構造のものが挙げられる。

[0053]

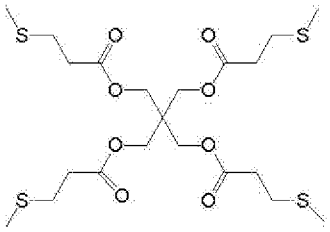
[化11]



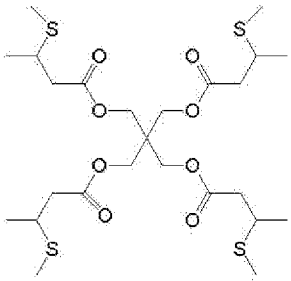
A-1



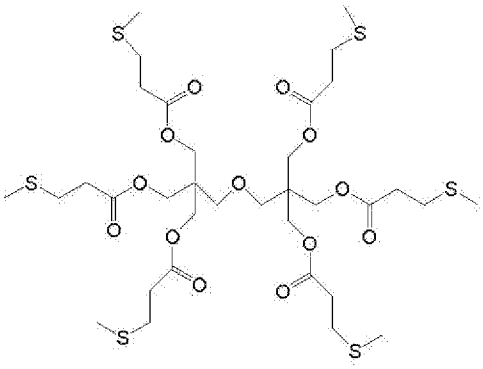
A-2



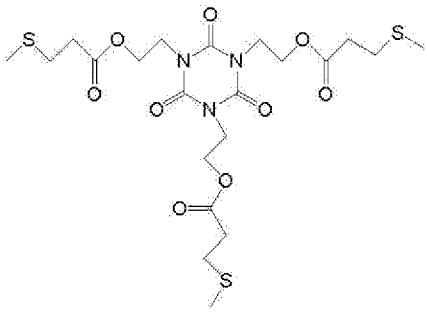
A-3



A-4



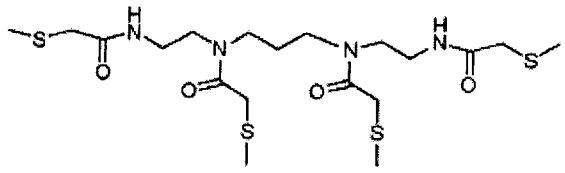
A-5



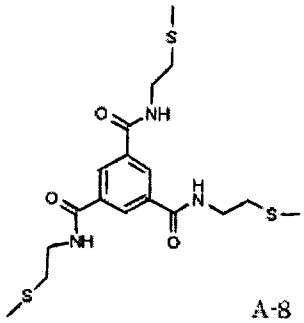
A-6

[0054]

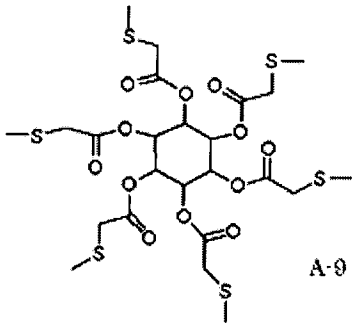
[化12]



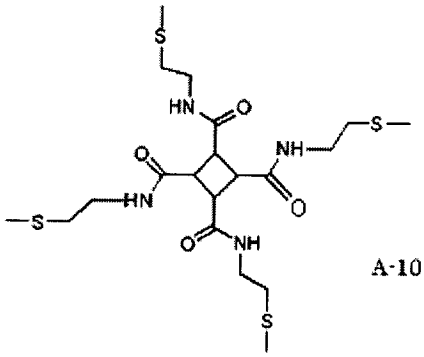
A-7



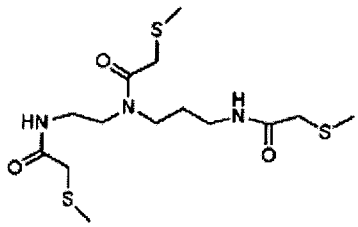
A-8



A-9



A-10



A-11

[0055] 本発明に用いられる星型ポリマーの質量平均モル質量（Ｍｗ）は、５，０００～５０万が好ましく、１万～２５万がより好ましい。

本発明で用いられる星型ポリマーの具体例を表１に示す。但し、本発明はこれらに限定されるわけではない。

[0056]

[表1]

表1　本発明の星型ポリマーの具体例

星型ポリマー	分岐単位	ポリマー鎖	Mw
P-1	A-1	B-1	3.5万
P-2	A-2	B-1	2.7万
P-3	A-3	B-1	3.6万
P-4	A-4	B-1	3.6万
P-5	A-5	B-1	5.2万
P-6	A-6	B-1	2.7万
P-7	A-7	B-1	3.1万
P-8	A-8	B-1	3.1万
P-9	A-9	B-1	5.5万
P-10	A-10	B-1	3.5万
P-11	A-1	B-7	4.6万
P-12	A-2	B-7	3.8万
P-13	A-3	B-7	4.6万
P-14	A-4	B-7	4.5万
P-15	A-5	B-7	6.3万
P-16	A-6	B-7	3.8万
P-17	A-7	B-7	4.0万
P-18	A-8	B-7	4.1万
P-19	A-9	B-7	6.6万
P-20	A-10	B-7	4.6万
P-21	A-1	B-2	3.5万
P-22	A-1	B-3	3.6万
P-23	A-1	B-4	3.7万
P-24	A-1	B-5	3.8万
P-25	A-1	B-6	4.3万
P-26	A-1	B-8	4.6万
P-27	A-1	B-9	4.7万
P-28	A-1	B-10	4.8万
P-29	A-1	B-11	4.9万
P-30	A-1	B-13	4.6万
P-31	A-1	B-14	4.7万
P-32	A-1	B-15	3.6万
P-33	A-1	B-16	4.6万

[0057]　本発明の星型ポリマーを画像記録層に用いる場合は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を混合して使用してもよい。本発明の星型ポリマ

ーの画像記録層への含有量は画像記録層の全固形分に対して０．５～９０質量％が好ましく、１～８０質量％であるのがより好ましく、１．５～７０質量％であるのが更に好ましい。

[0058] 本発明の星型ポリマーは、前記の多官能チオール化合物の存在下で、ポリマー鎖を構成する前記モノマーをラジカル重合するなど、公知の方法によって合成可能である。

[0059] 〔側鎖にポリエチレンオキシ基を有する高分子微粒子〕

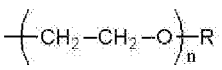
本発明の画像記録層には、機上現像性を向上させるため、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子が用いられる。このようなポリエチレンオキシ基を有する高分子微粒子と前記星型ポリマーとの相互作用によって、現像後における平版印刷版の耐刷性を維持しつつ現像性が良化する。

ポリエチレンオキシ基のエチレンオキシ繰り返し単位は２～１２０個が好ましく、より好ましくは２０～１００個、特に好ましくは２０～７０個である。この範囲内で良好な耐刷性及び着肉性が得られる。

[0060] 高分子微粒子主鎖のポリマーとしては、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられるが、特にビニル系樹脂が好ましい。

[0061] ポリエチレンオキシ基は、微粒子を形成する高分子の側鎖として、より好ましくは、ビニル系樹脂の側鎖として、一般式（７）で表される構造で含有されることが好ましい。

[0062] [化13]

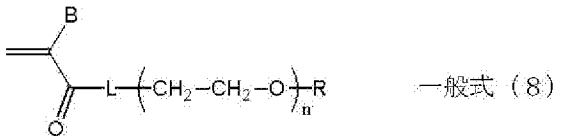


一般式（７）

[0063] ここで、Ｒは水素原子又は炭素数１～１２のアルキル基を表し、ｎは２～１２０を表す。Ｒは水素原子又はメチル基が好ましい。ｎは２０～１００がより好ましく、２０～７０が特に好ましい。

[0064] このような側鎖を有する高分子微粒子は、下記一般式（８）で表されるモノマーを共重合することにより得られる。

[0065] [化14]

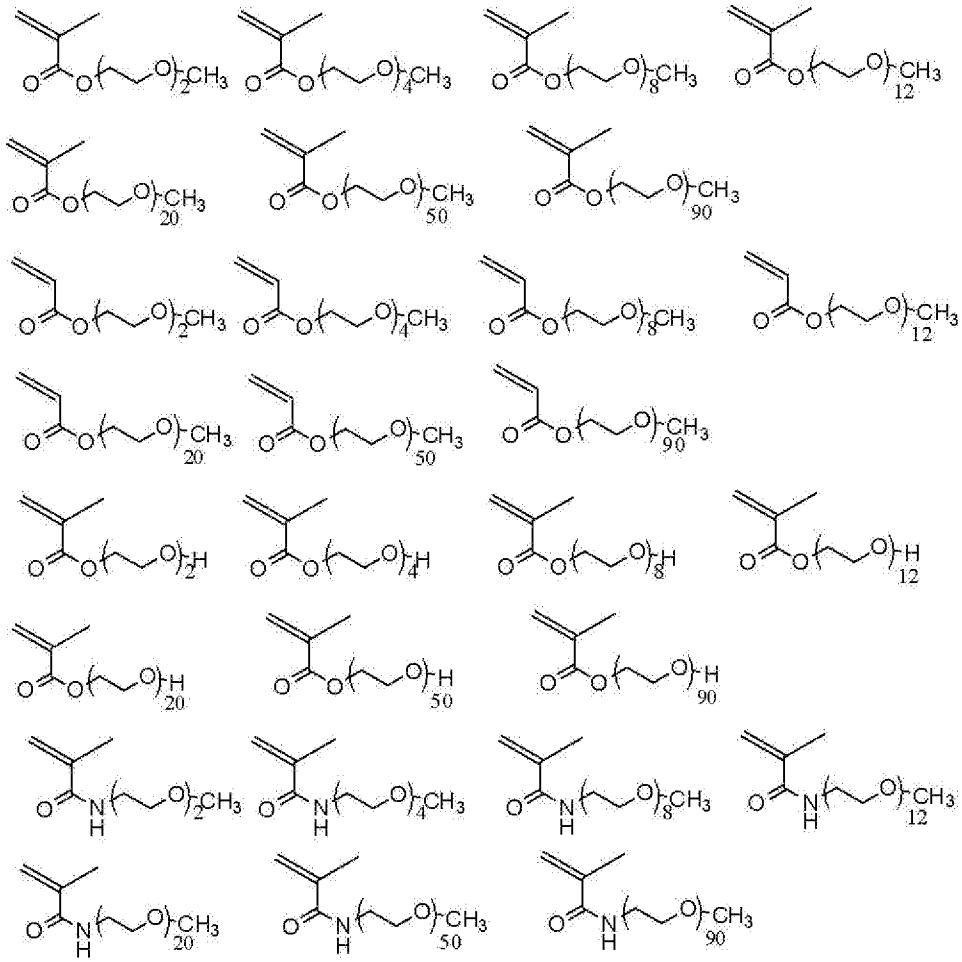


一般式（８）

[0066] ここで、Ｂはメチル基又は水素原子を表す。Ｌは酸素原子又はＮＨを表し、好ましく酸素原子である。Ｒ及びｎは、一般式（７）の場合と同義であり、好ましいものも同じである。

[0067] 下記に一般式（８）で表されるモノマーの具体例を記載する。

[0068] [化15]



[0069] 高分子微粒子中における上記ポリエチレンオキシ基の量は、３．０～９０質量％が好ましく、５．０～７０質量％がより好ましく、５．０～６０質量％が特に特に好ましい。

[0070] 上記の高分子微粒子は、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有

していてもよい。上記ポリマーに架橋性をもたせるためには、エチレン性不飽和結合など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。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリー１，４－ブタジエン、ポリー１，４－イソプレンなどが挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基（－ＣＯＯＲ又はＣＯＮＨＲのＲ）がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

[0071] エチレン性不飽和結合を有する残基（上記Ｒ）の例としては、－（CH_2）$_n$ CR^1＝CR^2R^3、－（CH_2O）$_n$ CH_2CR^1＝CR^2R^3、－（CH_2CH_2O）$_n$ CH_2CR^1＝CR^2R^3、－（CH_2）$_n$ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－CH_2CR^1＝CR^2R^3、－（CH_2）$_n$－Ｏ－ＣＯ－CR^1＝CR^2R^3及び（CH_2CH_2O）$_2$－Ｘ（式中、R^1～R^3はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基を表し、R^1とR^2又はR^3とは互いに結合して環を形成してもよい。ｎは、１～１０の整数を表す。Ｘは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

[0072] エステル残基の具体例としては、－CH_2CH＝CH_2（特公平７－２１６３３号公報に記載されている。）、－CH_2CH_2O－CH_2CH＝CH_2、－CH_2C（CH_3）＝CH_2、－CH_2CH＝CH－C_6H_5、－CH_2CH_2OCＯCH＝CH－C_6H_5、－CH_2CH_2－ＮＨＣＯＯ－CH_2CH＝CH_2及びCH_2CH_2O－Ｘ（式中、Ｘはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、－CH_2CH＝CH_2、－CH_2CH_2－Ｙ（式中、Ｙはシクロヘキセン残基を表す。）、－CH_2CH_2－ＯＣＯ－ＣＨ＝CH_2が挙げられる。

[0073] 高分子微粒子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、高分子化合物１ｇ当たり、好ましくは０．１～１０．０ｍｍｏｌ、より好ましくは１．０～７．０ｍｍｏｌ、最も好ましくは２．０～５．５ｍｍｏｌである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

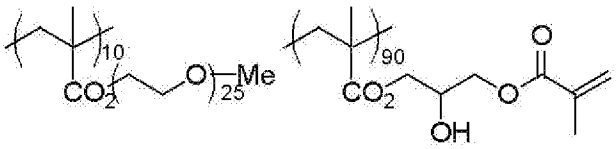
[0074] 本発明の高分子微粒子の合成に用いられるその他の共重合可能なモノマーとしては、星型ポリマーの説明に記載した（ｍ１）～（ｍ１１）のモノマーを用いることができる。

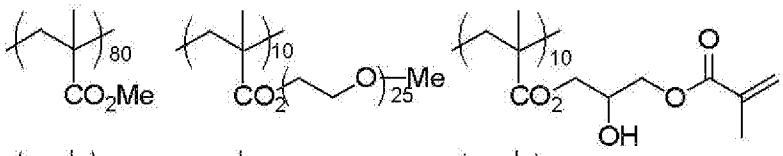
[0075] 本発明の高分子微粒子は、上記のポリエチレンオキシ基を有するモノマーなどを、例えば乳化重合又は懸濁重合することによって得ることができる。

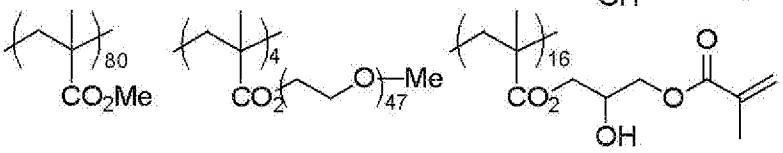
以下に本発明に用いられる高分子微粒子を形成するビニル樹脂の具体例（１）～（１３）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。共重合比はモル比である。

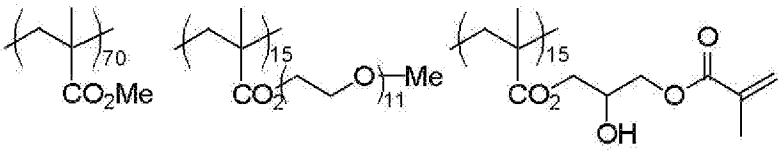
[0076]

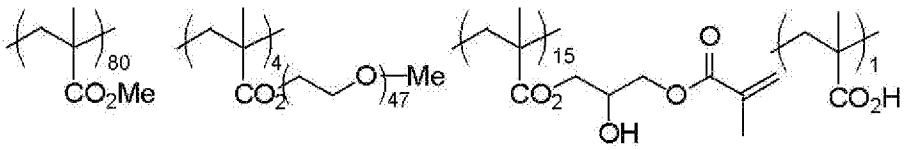
[化16]

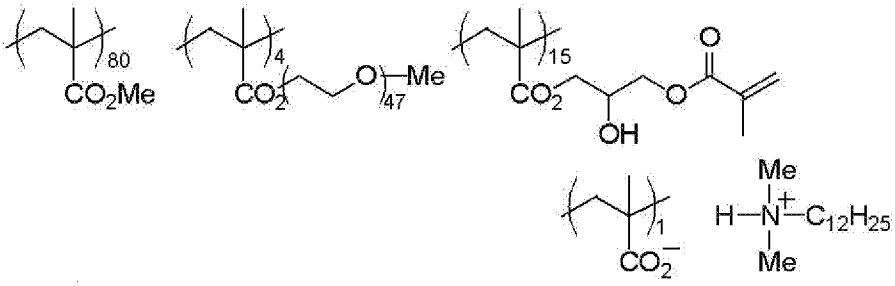
(1) 

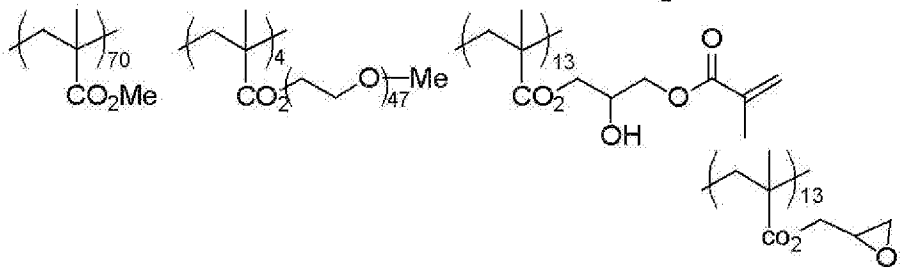
(2) 

(3) 

(4) 

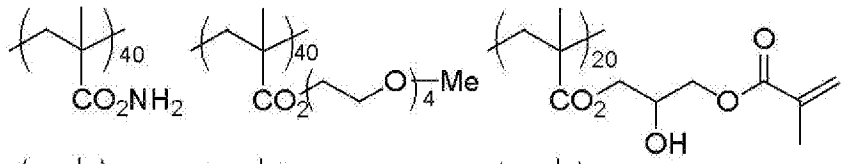
(5) 

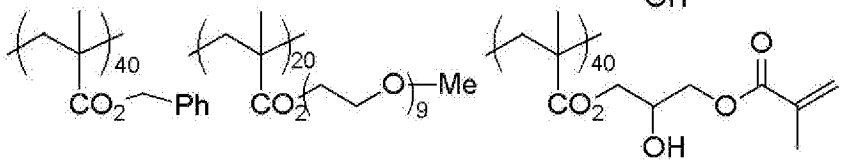
(6) 

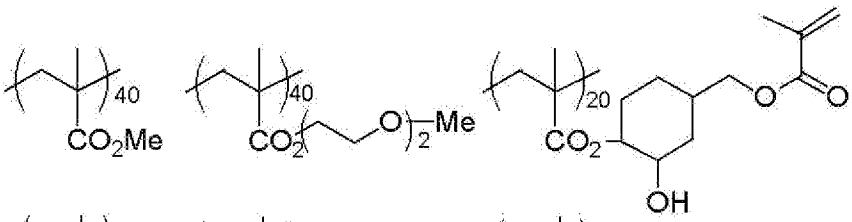
(7) 

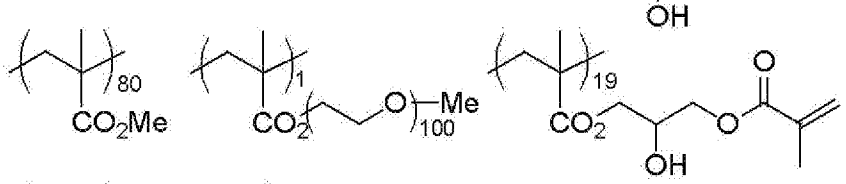
[0077]

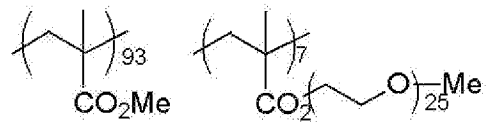
[化17]

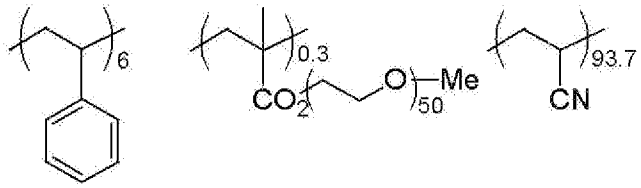
(8) 

(9) 

(10) 

(11) 

(12) 

(13) 

[0078] なお、本発明における高分子微粒子は質量平均モル質量（Ｍｗ）が２０００以上であることが好ましく、５０００以上であるのがより好ましく、１万以上であるのが更に好ましい。

本発明の高分子微粒子の平均粒径は、１０～１０００ｎｍの範囲が好ましく、より好ましくは２０～３００ｎｍの範囲であり、特に好ましくは３０～１２０ｎｍの範囲である。

[0079] 本発明の高分子微粒子は、画像記録層の全固形分に対して、１０～９０質量％が好ましく、より好ましくは１０～８０質量％、特に好ましくは１５～７０質量％の割合で含有される。

[0080] 〔重合性化合物〕

本発明に用いられる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和

二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態を持つ。

[0081] 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あるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル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、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル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。これらは、特表２００６－５０８３８０号公報、特開２００２－２８７３４４号公報、特開２００８－２５６８５０号公報、特開２００１－３４２２２２号公報、特開平９－１７９２９６号公報、特開平９－１７９２９７号公報、特開平９－１７９２９８号公報、特開２００４－２９４９３５号公報、特開２００６－２４３４９３号公報、特開２００２－２７５１２９号公報、特開２００３－６４１３０号公報、特開２００３－２８０１８７号公報、特開平１０－３３３３２１号公報、を含む参照文献に記載されている。

[0082] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体

例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（ＥＯ）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔ｐ－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス－〔ｐ－（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0083] また、イソシアネートとヒドロキシ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、下記一般式（Ａ）で示されるヒドロキシ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。

$CH_2=C(R^4)COOCH_2CH(R^5)OH$ （Ａ）

（ただし、R^4及びR^5は、Ｈ又はCH_3を示す。）

[0084] 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、特開２００３－３４４９９７号公報、特開２０

０６－６５２１０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、特開２０００－２５０２１１号公報、特開２００７－９４１３８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や、米国特許第７１５３６３２号明細書、特表平８－５０５９５８号公報、特開２００７－２９３２２１号公報、特開２００７－２９３２２３号公報記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

[0085] 上記の中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

[0086] これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、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。本発明の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは１～７５質量％、更に好ましくは３～７０質量％、特に好ましくは５～６０質量％の範囲で使用される。

[0087]〔重合開始剤〕

本発明に用いられる重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明において使用しうる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明における重合開始剤としては、例えば、（ａ）有機ハロゲン化物、（ｂ）カルボニル化合物、（ｃ）アゾ化合物、（ｄ）有機過酸化物、（ｅ）メタロセン化合物、（ｆ）アジド化合物、（ｇ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（ｈ）有機ホウ酸塩化合物、（ｉ）ジスルホン化合物、（ｊ）オキシムエステル化合物、（ｋ）オニウム塩化合物、等が挙げられる。

[0088] （ａ）有機ハロゲン化物としては、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２２］～［００２３］に記載の化合物が好ましい。

[0089] （ｂ）カルボニル化合物としては、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２４］に記載の化合物が好ましい。

[0090] （ｃ）アゾ化合物としては、例えば、特開平８－１０８６２１号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

[0091] （ｄ）有機過酸化物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２５］に記載の化合物が好ましい。

[0092] （ｅ）メタロセン化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２６］に記載の化合物が好ましい。

[0093] （ｆ）アジド化合物としては、２，６－ビス（４－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

（ｇ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２７］に記載の化合物が好ましい。

[0094] （ｈ）有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２８］に記載の化合物が好ましい。

[0095] （ｉ）ジスルホン化合物としては、特開昭６１－１６６５４４号、特開２００２－３２８４６５号の各公報に記載の化合物が挙げられる。

[0096] （ｊ）オキシムエステル化合物としては、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［００２８］～［００３０］に記載の化合物が好ましい。

[0097] （ｋ）オニウム塩化合物としては、例えば、Ｓ．Ｉ．Ｓｃｈｌｅｓｉｎｇｅｒ，Ｐｈｏｔｏｇｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１８，３８７（１９７４）、Ｔ．Ｓ．Ｂａｌ　ｅｔ　ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ，２１，４２３（１９８０）、特開平５-１５８２３０（NI3のジアゾニウムに対応）に記載のジアゾニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号明細書、特開平４－３６５０４９号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号、同４，０６

９，０５６号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第１０４、１４３号、米国特許出願公開第２００８／０３１１５２０号の各明細書、特開平２－１５０８４８号、特開２００８－１９５０１８号の各公報、又はＪ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）に記載のヨードニウム塩、欧州特許第３７０，６９３号、、同２３３，５６７号、同２９７，４４３号、同２９７，４４２号、米国特許第４，９３３，３７７号、同４，７６０，０１３号、同４，７３４，４４４号、同２，８３３，８２７号、独国特許第２，９０４，６２６号、同３，６０４，５８０号、同３，６０４，５８１号の各明細書に記載のスルホニウム塩、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，１０４７（１９７９）に記載のセレノニウム塩、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）に記載のアルソニウム塩、特開２００８－１９５０１８号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

[0098] 上記の中でもより好ましいものとして、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

[0099] 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、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－メトキシフェニル－４－（２－メチルプロピル）フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－（２－メチルプロピル）フェニル－ｐ－トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－ヘキシルオキシフェニル－２，４，６－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－ヘキシルオキシフェニル－２，４－ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、４－オク

チルオキシフェニル－２，４，６－トリメトキシフェニルヨードニウム＝１－ペルフルオロブタンスルホナート、４－オクチルオキシフェニル－２，４，６－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム＝テトラフェニルボラートが挙げられる。

[0100] 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。

[0101] アジニウム塩の例としては、１－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－シクロヘキシルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－クロロ－１－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－シアノピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、３，４－ジクロロ－１－（２－エチルヘキシルオキシ）ピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－ベンジルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－フェネチルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ｐ－トルエンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ペルフルオロブタンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ブロミド、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝テトラフルオロボラートが挙げられる。

[0102] 本発明の重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し０．１～５０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～３０質量％、特に好ましくは０．８～２０質量％の割合で添加することができる。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

[0103] 〔画像記録層に用いられるその他の成分〕

本発明の平版印刷版原版の画像記録層には、上記の他に、赤外線吸収剤、低分子親水性化合物、感脂化剤などを添加することができる。

[0104] （赤外線吸収剤）

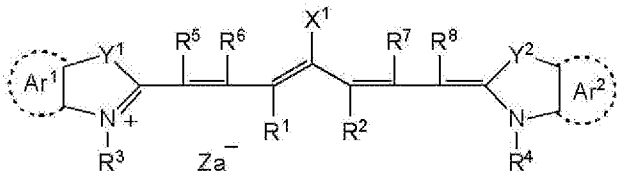
本発明の画像記録層は、赤外レーザー露光時の重合開始機能を向上させるため、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して重合開始剤に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。本発明の赤外線吸収剤には、波長７６０～１２００ｎｍに吸収極大を有する染料又は顔料が用いられる。

[0105] 赤外線吸収染料としては、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特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（ａ）で示されるシアニン色素が挙げられる。

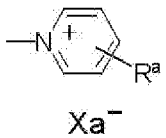
[0106] [化18]

一般式(ａ)



[0107] 一般式（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、又は硫黄原子を示し、Ｌ[1]は、炭素原子数１～１２の炭化水素基、ヘテロ原子（Ｎ、Ｓ、Ｏ、ハロゲン原子、Ｓｅ）を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。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、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

[0108] [化19]



Xa$^-$

[0109] Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、Ｒ[1]及びＲ[2]は、炭素原子数２個以上の炭化水素基であることが好ましい。また、Ｒ[1]とＲ[2]とは互いに結合し環を形成してもよく、環を形成する際は５員環又は６員環を形成していることが特に好ましい。

[0110] Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基が挙げられる。Ｙ[1]、Ｙ[2]は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す。Ｒ[3]、Ｒ[4]は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数２０個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、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いてもよく、水素原子又は炭素原子数１２個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Ｚａ$^-$は、対アニオンを示す。ただし、一般式（ａ）で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基

を有し、電荷の中和が必要ない場合にはＺａ⁻は必要ない。好ましいＺａ⁻は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

[0111] 好適に用いることのできる一般式（ａ）で示されるシアニン色素の具体例としては、特開２００１－１３３９６９号公報の段落番号［００１７］～［００１９］に記載されたものを挙げることができる。

[0112] また、特に好ましい他の例として更に、特開２００２－２７８０５７号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

[0113] 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。

[0114] これら赤外線吸収剤の好ましい添加量は、画像記録層の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０５～３０質量部、更に好ましくは０．１～２０質量部、最も好ましくは０．２～１０質量部の範囲である。

[0115]（低分子親水性化合物）

本発明における画像記録層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等のポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスル

ファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ベタイン類、等が挙げられる。

[0116] 本発明においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、ベタイン類の群から選ばれる少なくとも一つを含有させることが好ましい。

[0117] 上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

[0118] これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の０．５質量％以上２０質量％以下であることが好ましい。より好ましくは１質量％以上１５質量％以下であり、更に好ましくは２質量％以上１０質量％以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0119]（感脂化剤）

本発明の画像記録層には、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を用いることができる。特に、後述の保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

[0120] 好適なホスホニウム化合物としては、特開２００６－２９７９０７号公報及び特開２００７－５０６６０号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミ

ド、１，４－ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン＝ジ（ヘキサフルオロホスファート）、１，７－ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン＝スルファート、１，９－ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン＝ナフタレン－２，７－ジスルホナートなどが挙げられる。

[0121] 上記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第４級アンモニウム塩類が挙げられる。またイミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。なかでも、第４級アンモニウム塩類、及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム＝ｐ－トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、特開２００８－２８４８５８号公報段落番号［００２１］～［００３７］、特開２００９－９０６４５号公報段落番号［００３０］～［００５７］に記載の化合物などが挙げられる。

[0122] 上記アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートを共重合成分として５～８０モル％含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開２００９－２０８４５８号公報段落番号[００８９]～[０１０５]に記載のポリマーが挙げられる。

[0123] 上記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度（単位：ｍｌ／ｇ）の値で、５～１２０の範囲のものが好ましく、１０～１１０の範囲のものがより好ましく、１５～１００の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均モル質量（Ｍｗ）に換算すると、１００００～１５００００が好ましく、１７０００～１４００００がより好ましく、２００００～１３００００が特に好ましい。

[0124] ＜還元比粘度の測定方法＞

３０質量％ポリマー溶液３．３３ｇ（固形分として１ｇ）を、２０ｍｌのメスフラスコに秤量し、Ｎ－メチルピロリドンでメスアップする。この溶液を３０℃の恒温槽で３０分間静置し、ウベローデ還元比粘度管（粘度計定数＝０．０１０ｃSt/s）に入れて３０℃にて流れ落ちる時間を測定する。なお測定は同一サンプルで２回測定し、その平均値を算出する。同様にブランク（Ｎ－メチルピロリドンのみ）の場合も測定し、下記式から還元比粘度（ｍｌ／ｇ）を算出した。

[0125] [数1]

$$\text{還元比粘度（ml/g）} = \frac{\dfrac{\text{サンプル溶液の流出時間（秒）} - \text{ブランクの流出時間（秒）}}{\text{ブランクの流出時間（秒）}}}{\dfrac{1.0\,(\text{g})}{20\,(\text{ml})}}$$

[0126] 以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

（１）２－（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ｐ－トルエンスルホナート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比１０／９０　Ｍｗ４．５万）

（２）２－（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ヘキサフルオロホスファート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比２０／８０　Ｍｗ６．０万）

（３）２－（エチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ｐ－トルエンスルホナート／ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比３０／７０　Ｍｗ４．５万）

（４）２－（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ヘキサフルオロホスファート／２－エチルヘキシルメタクリレート共重合体（モル比２０／８０　Ｍｗ６．０万）

（５）２－（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝メチルスルファート／ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比４０／６０　Ｍｗ７．０万）

（６）２－（ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ヘキサフ

ルオロホスファート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比　２５／７５　Ｍｗ６．５万）

（７）２－（ブチルジメチルアンモニオ）エチルアクリレート＝ヘキサフルオロホスファート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比２０／８０　Ｍｗ６．５万）

（８）２－（ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝１３－エチル－５，８，１１－トリオキサ－１－ヘプタデカンスルホナート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比２０／８０　Ｍｗ７．５万）

（９）２－（ブチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート＝ヘキサフルオロホスファート／３，６－ジオキサヘプチルメタクリレート／２－ヒドロキシ－３－メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体（モル比１５／８０／５　Ｍｗ６．５万）

[0127] 上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して０．０１～３０．０質量％が好ましく、０．１～１５．０質量％がより好ましく、１～１０質量％が更に好ましい。

[0128] （その他）

更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機層状化合物、及び共増感剤若しくは連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開２００８－２８４８１７号公報の段落番号［０１１４］～［０１５９］、特開２００６－０９１４７９号公報の段落番号［００２３］～［００２７］、米国特許公開２００８／０３１１５２０号明細書段落番号［００６０］に記載の化合物及び添加量が好ましい。

[0129] 〔画像記録層の形成〕

本発明における画像記録層は、例えば、特開２００８－１９５０１８号公報の段落番号［０１４２］～［０１４３］に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバー

コーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に０．３～３．０ｇ／ｍ^{2}が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0130] 〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版は、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）を設けることが好ましい。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。

[0131] 下塗り層に用いる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基を有するものが好ましい。更に、スルホ基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。これらの化合物は、低分子でも高分子ポリマーであってもよい。又、これらの化合物は必要に応じて２種以上を混合して使用してもよい。

[0132] 高分子ポリマーである場合は、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。支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、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_2NHSO_2－、－$COCH_2COCH_3$が好ましい。親水基としては、スルホ基が好ましい。架橋性基としてはメタクリル基、アリル基などが好ましい。この高分子ポリマーは、高分子ポリマーの極性置換基と、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。

[0133] 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好適に挙げられる。特開２００５-２３８８１６号、特開２００５－１２５７４９号、特開２００６－２３９８６７号、特開２００６－２１５２６３号の各公報記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面に相互作用する官能基、及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものも好ましく用いられる。

より好ましいものとして、特開２００５－１２５７４９号及び特開２００６－１８８０３８号公報に記載の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ポリマーが挙げられる。

[0134] 下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子ポリマー１ｇ当たり、好ましくは０．１～１０．０ｍｍｏｌ、最も好ましくは０．２～５．５ｍｍｏｌである。

下塗り層用の高分子ポリマーは、質量平均モル質量が５０００以上であるのが好ましく、１万～３０万であるのがより好ましい。

[0135] 本発明の下塗り層は、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２級又は第３級アミン、重合禁止剤、アミノ基又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。

[0136] 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、０．１～１００ｍｇ／m^2であるのが好ましく、１～３０ｍｇ／m^2であるのがより好ましい。

[0137] 〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の表面親水性の支持体が用いられる。なかでも、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板が好ましい。

また、上記アルミニウム板は必要に応じて、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皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、及び米国特許第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あるいは米国特許第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うことができる。

支持体は、中心線平均粗さが０．１０～１．２μｍであるのが好ましい。

[0138] 本発明の支持体には必要に応じて、裏面に、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ケイ素のアルコキシ化合物を含むバックコート層を設けることができる。

[0139] 〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることが好ましい。保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

[0140] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第３，４５８，３１１号明細書及び特公昭５５－４９７２９号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、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。

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開２００５－２５０２１６号公報、特開２００６－２５９１３７号公報記載の変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

[0141] また、保護層には酸素遮断性を高めるため、特開２００５－１１９２７３号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

また、保護層には、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を保護層に含有させることもできる。

[0142] 保護層は、公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、０．０１～１０ｇ／ｍ^{2}の範囲であることが好ましく、０．０２～３ｇ／ｍ^{2}の範囲がより好ましく、最も好ましくは０．０２～１ｇ／ｍ^{2}の範囲である。

[0143] 〔平版印刷方法〕

本発明の平版印刷版原版は、画像露光後、現像処理を行うか又は印刷機上で現像することにより製版され、印刷に用いられる。

[0144] ＜画像露光＞

平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

光源の波長は７５０～１４００ｎｍが好ましく用いられる。７５０～１４００ｎｍの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は１００ｍW以上であることが好ましく、１画素当たりの露光時間は２０マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は１０～３００ｍＪ／ｃｍ^{2}であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用い

ることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

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

[0145] ＜現像処理＞

現像処理は、（１）ｐＨが２～１４の現像液にて現像する方法（現像液処理方式）、又は（２）印刷機上で、湿し水及び／又はインキを加えながら現像する方法（機上現像方式）で行うことができる。

[0146] ＜現像液処理方式＞

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

高アルカリ性現像液（ｐＨ１４以上）を用いる現像処理においては、通常、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥して平版印刷版が作製される。

本発明の好ましい態様によれば、ｐＨが８～１２の現像液が使用される。この態様においては、現像液中に界面活性剤又は水溶性高分子化合物を含有させることが好ましく、これにより現像とガム液処理を同時に行うことが可能となる。よって後水洗工程は特に必要とせず、１液で現像－ガム液処理を行うことができる。更に、前水洗工程も特に必要とせず、保護層の除去も現像－ガム液処理と同時に行うことができる。現像－ガム処理の後に、例えば、スクイズローラ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。

[0147] 本発明の現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、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、アルキルジフェニルエーテル（ジ）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アルキルスルホン酸塩類、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－アルキル－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二ナトリウム塩類、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。この中で、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、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

[0148] 本発明の現像液に用いられるカチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩、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。

[0149] 本発明の現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、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、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフト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ー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ー（プロピレンオキサイドー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。この中で、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又はアルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

[0150] 本発明の現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミンオキシドなどのアミンオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミンオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。具体的には、特開２００８－２０３３５９号公報の段落番号〔０２５６〕の式（２）で示される化合物、特開２００８－２７６１６６号公報の段落番号〔００２８〕の式（Ｉ）、式（ＩＩ）、式（ＶＩ）で示される化合物、特開２００９－４７９２７号公報の段落番号〔００２２〕～〔００２９〕で示される化合物を用いることができる。

[0151] 界面活性剤は現像液中に２種以上用いてもよい。現像液中に含有される界面活性剤の量は、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１０質量％がより好ましい。

[0152] 本発明の現像液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、ポリビニルスルホン酸及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

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

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、例えば、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸又は酵素等で１分子当たりグルコース残基数５～３０の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

[0153] 水溶性高分子化合物は現像液中に２種以上併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像液中における含有量は、０．１～２０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましい。

[0154] 本発明で使用する現像液には、ｐＨ緩衝剤を含ませることができる。本発明の現像液には、ｐＨ２～１４に緩衝作用を発揮する緩衝剤であれば特に限定なく用いることができる。本発明においては弱アルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられ、例えば(ａ)炭酸イオン及び炭酸水素イオン、(ｂ)ホウ酸イオン、(ｃ)水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、例えば(ａ)炭酸イオン-炭酸水素イオンの組み合わせ、(ｂ)ホウ酸イオン、又は(ｃ)水溶性のアミン化合物-そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが現像液においてｐＨ緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもｐＨの変動を抑制でき、従ってｐＨの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。

炭酸イオン及び炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭

酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にｐＨを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。アルカリ金属は単独でも、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、現像液に対して０．０５～５mol/Ｌが好ましく、０．０７～２mol/Ｌがより好ましく、０．１～１mol/Ｌが特に好ましい。

[0155] 本発明の現像液は、有機溶剤を含有してもよい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、アイソパーＥ、Ｈ、Ｇ（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、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）、極性溶剤が挙げられる。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、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノール、１－デカノール、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、プロピ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、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、２－ブタノン、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、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、４－（２－ヒドロキシエチル）モルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等）等が挙げられる。

[0156] 現像液に含有される有機溶剤は、２種以上を併用することもできる。有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合、安全性、引火性の観点から、有機溶剤の濃度は４０質量％未満が望ましい。

[0157] 本発明の現像液には上記成分の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有させることができる。具体的には、特開２００７－２０６２１７号公報の段落番号〔０２６６〕～〔０２７０〕に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0158] 本発明における平版印刷版原版の現像液処理は、常法に従って、０～６０℃、好ましくは１５～４０℃程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等により行うことができる。

[0159] 本発明におけるｐＨ２～１４の現像液による現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動現像処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動現像処理機が特に好ましい。また、自動現像処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラ等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。更に、自動現像処理機は現像処理手段の前に、画像露光後の平版印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

[0160] 本発明の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができる。また、前述のような自動現像処理機に好ましく適用することができる。自動現像処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

[0161] ＜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又は水性成分を供給し、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。

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／又は水性成分によって、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成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が好適に用いられる。

[0162] 本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法においては、現像方式を問わず、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。この様な加熱により、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。また、現像液処理方式の場合、画像強度や耐刷性の向上を目的として、現像処理後の画像に対し、全面後加熱若しくは.全面露光を行うことも

有効である。通常、現像前の加熱は１５０℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部が硬化してしまう等の問題を生じることがある。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は１００～５００℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じることがある。

実施例

[0163] 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。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均モル質量（Ｍｗ）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

[0164] ［星型ポリマーの合成例］

[0165] 星型ポリマー（Ｐ－１）の合成

窒素気流下、８０℃に加熱した１－メトキシ－２－プロパノール：３３０ｇに、ブレンマーＰＭＥ－１００（メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコール繰り返し単位数ｎ＝２）、日本油脂（株）製）：１０１ｇ、メチルメタクリレート：１２５ｇ、テトラキス（メルカプト酢酸）ペンタエリスリトール：２．３ｇ、Ｖ－６０１（ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、和光純薬工業（株）製）：２．４ｇ、１－メトキシ－２－プロパノール：３３０ｇから成る混合溶液を２時間３０分かけて滴下した。滴下終了後、更に３時間反応を続けた。反応後、よく攪拌した水：４０００ｇに注ぐと固体が析出した。析出した固体をろ過し、水洗後減圧下にて乾燥して、上記構造式で表される星型ポリマー（Ｐ－１）を得た。こうして得られた、上記構造式で表される星型ポリマー（Ｐ－１）溶液のＧＰＣで測定した該星型ポリマーの質量平均モル質量（Ｍｗ）は、３．５万であった。

星型ポリマー（Ｐ－２）～（Ｐ－１０）、（Ｐ－２１）～（Ｐ－２５）及び（Ｐ－３２）は、星型ポリマー（Ｐ－１）と同様の方法により合成した。

[0166] 星型ポリマー（Ｐ－１１）の合成

窒素気流下、８０℃に加熱した１－メトキシ－２－プロパノール：３３０ｇに、ブレンマーＰＭＥ－１００：１８８ｇ、メチルメタクリレート：１２５ｇ、メタクリル酸：２１．５ｇ、テトラキス（メルカプト酢酸）ペンタエリスリトール：２．３ｇ、Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）：２．４ｇ、１－メトキシ－２－プロパノール：３３０ｇから成る混合溶液を２時間３０分かけて滴下した。滴下終了後、更にＶ－６０１：０．１４３ｇを加え、９０℃に昇温して２時間反応を続けた。反応後、５０℃まで冷却した後に１－メトキシ－２－プロパノール：１４５．６６ｇを加えて反応液を希釈した。得られた反応混合物に、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシドフリーラジカル：０．９７１ｇとグリシジルメタクリレート：３５．５ｇと１－メトキシ－２－プロパノール：１３．６ｇからなる混合用液を加えて５分間攪拌した。反応混合物を９０℃に昇温して１０分間攪拌した後、テトラエチルアンモニウムブロミド：２．２１ｇを加え、１－メトキシ－２－プロパノール：３０．４７ｇで反応容器の壁に付着したテトラエチルアンモニウムブロミドを洗い流した。９０℃にて１８時間攪拌した後、１－メトキシ－２－プロパノール：２９７．０ｇを加えて反応混合物を希釈した。こうして得られた、上記構造式で表される星型ポリマー（Ｐ－１１）溶液のＧＰＣで測定した該星型ポリマーの質量平均モル質量（Ｍｗ）は、４．６万であった。

星型ポリマー（Ｐ－１２）～（Ｐ－２０）、（Ｐ－２６）～（Ｐ－３１）及び（Ｐ－３３）は、星型ポリマー（Ｐ－１１）と同様の方法により合成した。

[0167] ［実施例１～１３及び比較例１～４］

[0168] 〔平版印刷版原版（１）～（１６）の作製〕

（１）支持体の作製

厚み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２５μｍのパミスー水懸濁液（比重１．１ｇ／ｃｍ^3）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を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。この時の砂目立て表面のエッチング量は約３ｇ／ｍ^{2}であった。

[0169] 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。このときの電解液は、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／ｄｍ^2、補助陽極には電源から流れる電流の５％を分流させた。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／ｄｍ^{2}であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0170] 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／ｄｍ^{2}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、この板に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／ｄｍ^{2}で２．５ｇ／ｍ^{2}の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体（１）を作製した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体（１）に２．５質量％３号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて６０℃で１０秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体（２）を得た。Ｓｉの付着量は１０ｍｇ／ｍ^{2}であった。この基板の中心線平均粗さ（Ｒａ）を直径２μｍの針を用いて測定したところ、０．５１μｍであった。

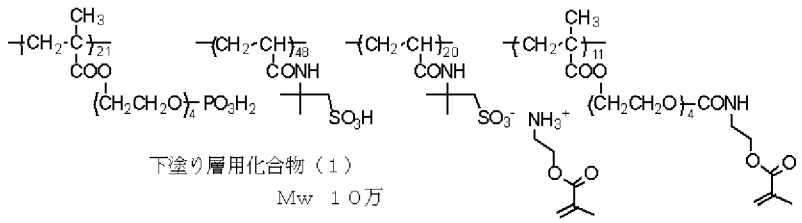
[0171] （２）下塗り層の形成

次に、上記支持体（２）上に、下記下塗り層用塗布液（１）を乾燥塗布量が２０ｍｇ／ｍ²になるよう塗布して、下塗り層を有する支持体を作製した。

[0172] ＜下塗り層用塗布液（１）＞

・下記構造の下塗り層用化合物（１）	０．１８ｇ
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	０．１０ｇ
・メタノール	５５．２４ｇ
・水	６．１５ｇ

[0173] [化20]



下塗り層用化合物（１）
Ｍｗ １０万

[0174] 〔画像記録層の塗設〕

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液（１）をバー塗布した後、７０℃、６０秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量０．６ｇ／ｍ²の画像記録層を設けて、平版印刷版原版（１）～（１６）を得た。

[0175] ＜画像記録層塗布液（１）＞

・高分子微粒子水分散液［表２記載］（固形分としての質量）	４．０ｇ
・赤外線吸収染料（２）［下記構造］	０．２ｇ
・重合開始剤　Irgacure250（ＢＡＳＦ社製）	０．５ｇ
・重合性化合物　SR-399（サートマー社製）	１．５０ｇ
・メルカプトー３ートリアゾール	０．２ｇ
・高分子化合物（星型ポリマー）［表２記載］	４．５ｇ
・ｎープロパノール	５５．０ｇ
・２ーブタノン	１７．０ｇ

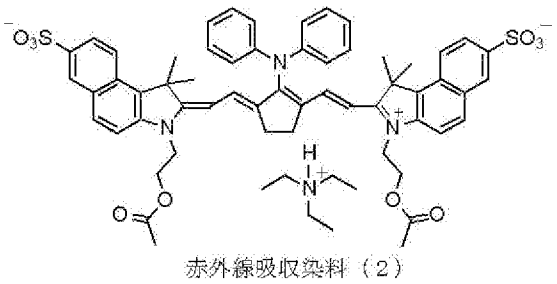
[0176] なお、上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

・IRGACURE 250：（４ーメトキシフェニル）［４ー（２ーメチルプロピル）フェニル］ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート（７５質量％プロピ

レンカーボナート溶液）

・SR-399：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

[0177] [化21]



赤外線吸収染料（２）

[0178] （高分子微粒子水分散液（１）の製造）

１０００ｍｌの４つ口フラスコに撹拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、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（ＰＥＧＭＡ　エチレングリコールの平均の繰返し単位は５０）１０ｇ、蒸留水２００ｇ及びｎ－プロパノール２００ｇを加えて内温が７０℃となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン（Ｓｔ）１０ｇ、アクリロニトリル（ＡＮ）８０ｇ及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．８ｇの混合物を１時間かけて滴下した。滴下終了後５時間そのまま反応を続けた後、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．４ｇを添加し、内温を８０℃まで上昇させた。続いて、０．５ｇの２，２’－アゾビスイソブチロニトリルを６時間かけて添加した。合計で２０時間反応させた段階でポリマー化は９８％以上進行しており、質量比でＰＥＧＭＡ／Ｓｔ／ＡＮ＝１０／１０／８０の高分子微粒子水分散液（１）が得られた。この高分子微粒子の粒径分布は、粒子径１５０ｎｍに極大値を有していた。

[0179] ここで、粒径分布は、高分子微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で５０００個測定し、得られた粒径測定値の最大値から０の間を対数目盛で５０分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

[0180] 〔平版印刷版原版（１７）の作製〕

上記のようにして得られた平版印刷版原版（６）の画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液（１）をバー塗布した後、１２０℃、６０秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量０．１５ｇ／ｍ^{2}の保護層を形成して平版印刷版原版（１７）を得た。

[0181] ＜保護層塗布液（１）＞

・無機質層状化合物分散液（１） １．５ｇ

・ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製ＣＫＳ５０、スルホン酸変性、

けん化度９９モル％以上、重合度３００）６質量％水溶液 ０．５５ｇ

・ポリビニルアルコール（（株）クラレ製ＰＶＡ－４０５、

けん化度８１．５モル％、重合度５００）６質量％水溶液 ０．０３ｇ

・日本エマルジョン（株）製界面活性剤

（エマレックス７１０）１質量％水溶液 ０．８６ｇ

・イオン交換水 ６．０ｇ

[0182] （無機質層状化合物分散液（１）の調製）

イオン交換水１９３．６ｇに合成雲母ソマシフＭＥ－１００（コープケミカル（株）製）６．４ｇを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が３μｍになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は１００以上であった。

[0183] 〔平版印刷版原版の評価〕

（１）機上現像性

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム（株）製Ｌｕｘｅｌ ＰＬＡＴＥＳＥＴＴＥＲ Ｔ－６０００IIIにて、外面ドラム回転数１０００ｒｐｍ、レーザー出力７０％、解像度２４００ｄｐｉの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び２０μｍドットＦＭスクリーンの

５０％網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機ＬＩＴＨＲＯＮＥ２６の版胴に取り付けた。Ｅｃｏｌｉｔｙ－２（富士フイルム（株）製）／水道水＝２／９８（容量比）の湿し水とFusion-G EZ紅 Nインキ（ＤＩＣ（株）製）とを用い、ＬＩＴＨＲＯＮＥ２６の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時１００００枚の印刷速度で、特菱アート（７６．５ｋｇ）紙（三菱製紙製）に印刷を１００枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。結果を表２に示す。

[0184] （２）耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、得られた平版印刷版を用いて更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるＦＭスクリーン５０％網点の網点面積率をグレタグ濃度計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。結果を表２に示す。

[0185]

[表2]

表２　実施例１～１３及び比較例１～４

	平版印刷版原版	高分子微粒子	高分子化合物（星型ポリマー）	印刷評価結果	
				耐刷性（万枚）	機上現像性（枚）
実施例 1	(1)	(1)	P-1	3.0	20
実施例 2	(2)	(1)	P-2	3.0	22
実施例 3	(3)	(1)	P-3	3.0	20
実施例 4	(4)	(1)	P-4	3.0	20
実施例 5	(5)	(1)	P-5	3.0	15
実施例 6	(6)	(1)	P-11	3.5	22
実施例 7	(7)	(1)	P-12	3.5	24
実施例 8	(8)	(1)	P-13	3.5	22
実施例 9	(9)	(1)	P-14	3.5	22
実施例 10	(10)	(1)	P-15	3.5	18
実施例 11	(11)	(1)	P-32	2.8	17
実施例 12	(12)	(1)	P-33	3.3	20
実施例 13	(17)	(1)	P-11	4.0	25
比較例 1	(13)	(1)	R-1	2.8	30
比較例 2	(14)	なし	P-11	2.8	28
比較例 3	(15)	(1)	R-2	2.8	28
比較例 4	(16)	(2)	P-11	2.8	28

[0186]　上記比較例に用いたポリエチレンオキシ基をもたない高分子微粒子（２）、及び高分子化合物Ｒ－１，Ｒ－２は下記のとおりである。共重合比はモル比である。

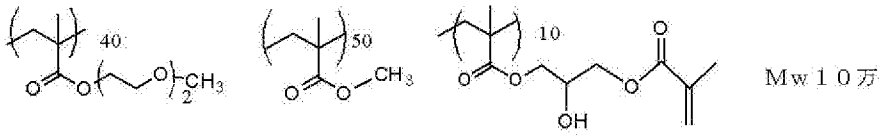
[0187] 高分子微粒子水分散液（２）の製造

１０００ｍｌの４つ口フラスコに撹拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ蒸留水３００ｍＬを加えて内温が８０℃となるまで加熱した。分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム１．５ｇを添加し、更に開始剤として過硫化アンモニウム０．４５ｇを添加し、次いでスチレン５．０ｇ、アクリロニトリル４０．０ｇを滴下ロートから約１時間かけて滴下した。滴下終了後５時間そのまま反応を続けた後、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でｐＨ６に調整し、最後に不揮発分が１５質量％となるように純水を添加し

て高分子微粒子水分散液（２）を得た。高分子微粒子水分散液（１）の場合と同様に測定したこの高分子微粒子の粒径分布は、粒子径６０ｎｍに極大値を有していた。

[0188] [化22]

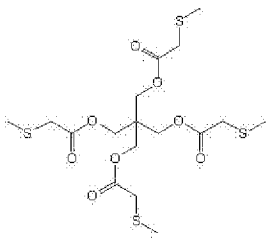
Ｒ－１（星型構造を持たない直鎖高分子）



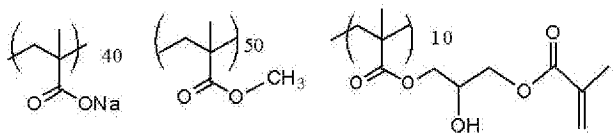
Ｒ－２（側鎖にポリエチレンオキシ鎖でない親水性基を有する星型ポリマー）

Mw１０万

分岐点の構造



主鎖の構造



[0189] ［実施例１４～２６及び比較例５～８］

[0190] 〔平版印刷版原版の製版と印刷〕

前記のようにして得られた平版印刷版原版（１）～（１７）を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム（株）製Ｌｕｘｅｌ　ＰＬＡＴＥＳＥＴＴＥＲ　Ｔ－６０００IIIにて、外面ドラム回転数１０００ｒｐｍ、レーザー出力７０％、解像度２４００ｄｐｉの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び２０μｍドットＦＭスクリーンの５０％網点チャートを含むようにした。

下記組成の現像液（１）を用い、図２に示すような構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。ここで、自動現像処理機は、平版印刷版原版（以下「ＰＳ版」という。）４を現像する現像部６と、現像後のＰＳ版４を乾燥

する乾燥部１０とを備えている。自動現像処理機の側板には挿入口が形成されており（図２左側部分）、挿入口から挿入されたＰＳ版４は、自動現像処理機の側板の内側面に設けられた搬入ローラ１６により現像部６へ搬送される。現像部６の現像槽２０内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ２２、ブラシローラ２４、スクイズローラ２６が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ２８が備えられている。ＰＳ版４は搬送ローラ２２により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシローラ２４を回転させることによりＰＳ版４の保護層及び画像記録層未露光部の除去を行って現像処理される。現像処理されたＰＳ版４はスクイズローラ（搬出ローラ）２６により次の乾燥部１０へ搬送される。乾燥部１０は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ３６、一対の串ローラ３８が設けられている。また、乾燥部１０には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部１０には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥されたＰＳ版４は排出されて、ＰＳ版に対する自動現像処理が完了する。実施例で使用した自動現像処理機は、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径２００μｍ、毛の長さ１７ｍｍ）を植え込んだ外径５０ｍｍのブラシローラを１本有し、搬送方向と同一方向に毎分２００回転（ブラシの先端の周速０．５２ｍ／ｓｅｃ）させた。現像液の温度は３０℃であった。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度８２ｃｍ／ｍｉｎ（現像性を評価する際は搬送速度を変化させた）で行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は８０℃であった。

[0191] 次いで、現像して得られた平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機ＳＯＲ－Ｍに取り付け、Ｅｃｏｌｉｔｙ－２（富士フイルム（株）製）／水道水＝２／９８（容量比）の湿し水とFusion-G　EZ紅　Nインキ（ＤＩＣ（株）製）とを用い、毎時６０００枚の印刷速度で、特菱アート（７６．５ｋｇ）紙に印刷を行った。

[0192] （現像液（１）の組成）

以下の表３に、実施例及び比較例で使用した現像液１の組成を示す。なお

、下記ニューコールＢ１３（日本乳化剤（株）製）は、ポリオキシエチレンβ－ナフチルエーテル（オキシエチレン平均数ｎ＝１３）であり、また、アラビアガムは、質量平均モル質量（Ｍｗ）が２０万のものを使用した。

[0193] [表3]

表３　現像液１　(pH=9.8)

・0.2M ホウ酸水溶液	25.00 質量部
・0.2M 塩化ナトリウム水溶液	25.00 質量部
・0.1M 水酸化ナトリウム水溶液	40.60 質量部
・水	9.40 質量部
・ニューコール B13(日本乳化剤(株)製)	5.00 質量部
・アラビアガム	2.50 質量部
・ヒドロキシアルキル化澱粉(日澱化學(株):ペノン JE66)	7.00 質量部

[0194] 〔平版印刷版原版の評価〕

耐刷性及び現像性を下記のように評価した。結果を表４に示す。

[0195] ＜現像性＞

種々の搬送速度にて現像を行い、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計（Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ社製）により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度を求め、この搬送速度における原版の先頭部が現像液に浸漬されてから、原版の先頭部が現像液から出てくるまでの時間を現像時間とし、現像性の評価とした。

[0196] ＜耐刷性＞

上述した現像性の評価を行った後、得られた平版印刷版を用いて更に印刷を行った。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるＦＭスクリーン５０％網点の網点面積率をグレタグ濃度計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。結果を表４に示す。

[0197]

[表4]

表４　実施例１４～２６及び比較例５～８

	平版印刷版原版	高分子微粒子	高分子化合物(星型ポリマー)	評価結果	
				耐刷性(万枚)	現像時間(秒)
実施例 14	(1)	(1)	P-1	2.8	25
実施例 15	(2)	(1)	P-2	2.8	27
実施例 16	(3)	(1)	P-3	2.8	25
実施例 17	(4)	(1)	P-4	2.8	25
実施例 18	(5)	(1)	P-5	2.8	20
実施例 19	(6)	(1)	P-11	3.3	26
実施例 20	(7)	(1)	P-12	3.3	28
実施例 21	(8)	(1)	P-13	3.3	26
実施例 22	(9)	(1)	P-14	3.3	26
実施例 23	(10)	(1)	P-15	3.3	21
実施例 24	(11)	(1)	P-32	2.6	23
実施例 25	(12)	(1)	P-33	3.2	24
実施例 26	(17)	(1)	P-11	4.0	30
比較例 5	(13)	(1)	R-1	2.6	35
比較例 6	(14)	なし	P-11	2.6	33
比較例 7	(15)	(1)	R-2	2.6	33
比較例 8	(16)	(2)	P-11	2.6	33

産業上の利用可能性

[0198] 本発明によれば、現像後における平版印刷版の耐刷性を維持させたまま、良好な現像性が得られる平版印刷版原版及び平版印刷方法を提供することができる。

[0199] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１０年１２月２８日出願の日本特許出願（特願２０１０－２９４３３７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0200] ４　平版印刷版原版（ＰＳ版）

６　現像部

１０　乾燥部

１６　搬入ローラ

２０　現像槽

２２　搬送ローラ

２４　ブラシローラ

２６　スクイズローラ（搬出ローラ）

２８　バックアップローラ

３６　ガイドローラ

３８　串ローラ

請求の範囲

[請求項1] 表面親水性の支持体上に、重合性化合物、重合開始剤、ポリエチレンオキシ基を側鎖に有する高分子微粒子、及び高分子化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、高分子化合物が、主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有し、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有することを特徴とする平版印刷版原版。

[請求項2] 主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した主鎖の側鎖にエチレン性不飽和基を有することを特徴とする請求項１に記載の平版印刷版原版。

[請求項3] 主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、分岐した主鎖の側鎖にポリエチレンオキシ基を有することを特徴とする請求項1又は請求項２に記載の平版印刷版原版。

[請求項4] 主鎖が３つ以上に分岐した星型形状を有する高分子化合物が、チオール基を３つ以上有する化合物の存在下で、ポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基の少なくともいずれかを有するモノマーをラジカル重合して得られることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項5] 画像記録層が赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項6] 画像記録層上に保護層を有することを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

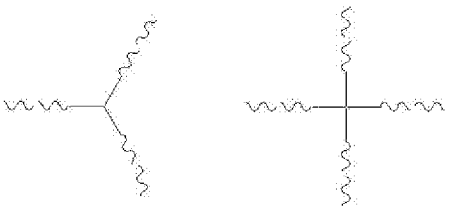
[請求項7] 画像記録層が印刷インキ及び湿し水のうち少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] 請求項７に記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光した後、又は、レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキ及び湿し水の少なくともい

ずれかを供給して、画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

[図1]

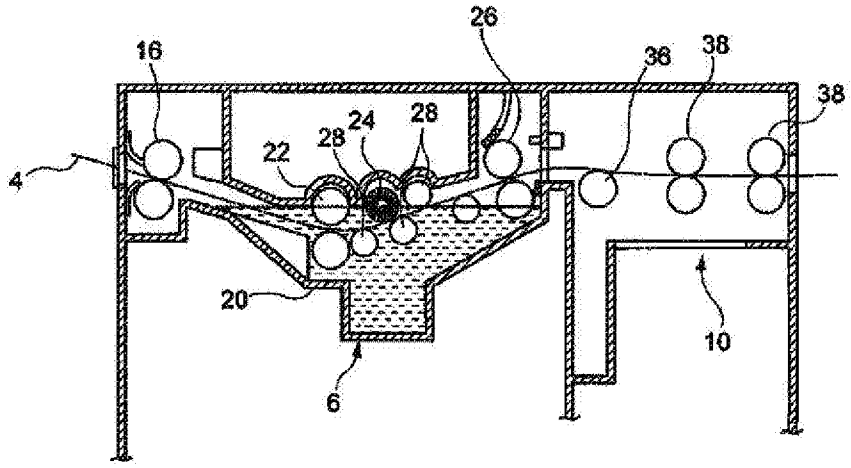
FIG. 1



３分岐 ４分岐

[図2]

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/077709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41N1/14(2006.01)i, *G03F7/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/033*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/11*(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)
B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/11

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2007-249036 A (Fujifilm Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), (Family: none)	1-8
A	JP 2004-317543 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-365789 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), (Family: none)	1-8
A	JP 2010-234587 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), & US 2010/248140 A1 & EP 2236291 A1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 December, 2011 (21.12.11)	10 January, 2012 (10.01.12)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７７７０９

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, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/11(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, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/11

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 ２００７－２４９０３６ Ａ（富士フイルム株式会社）２００７．０９．２７（ファミリーなし）	１－８
Ａ	ＪＰ ２００４－３１７５４３ Ａ（富士写真フイルム株式会社）２００４．１１．１１（ファミリーなし）	１－８
Ａ	ＪＰ ２００２－３６５７８９ Ａ（富士写真フイルム株式会社）２００２．１２．１８（ファミリーなし）	１－８

☑　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 ２１．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 １０．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｃ　９２２１ 中澤　俊彦 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	ＪＰ ２０１０－２３４５８７ Ａ（富士フイルム株式会社）２０１０．１０．２１ ＆ ＵＳ ２０１０／２４８１４０ Ａ１ ＆ ＥＰ ２２３６２９１ Ａ１	１－８