

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5656784号
(P5656784)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015. 1. 21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014. 12. 5)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 5 O 1

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

B 4 1 N 1/14

G O 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 O 3

請求項の数 5 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2011-203413 (P2011-203413)
 (22) 出願日 平成23年9月16日(2011. 9. 16)
 (65) 公開番号 特開2012-88695 (P2012-88695A)
 (43) 公開日 平成24年5月10日(2012. 5. 10)
 審査請求日 平成26年1月27日(2014. 1. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-214562 (P2010-214562)
 (32) 優先日 平成22年9月24日(2010. 9. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 金久 真由子
 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 大橋 秀和
 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】 重合性組成物及びそれを用いた平版印刷版原版、並びに平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、重合性組成物を含む画像記録層を有する平版印刷版原版であって、
 前記重合性組成物が重合性化合物、重合開始剤、及び高分子化合物を含有し、
 前記高分子化合物が、イソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

前記ポリマー鎖がエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位を含む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】

重合性化合物がイソシアヌル酸骨格を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記画像記録層が、印刷インキ及び湿し水のうちの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 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

請求項 4 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物及びそれを用いた平版印刷版原版に関する。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重合性組成物とそれを用いた平版印刷版原版、並びに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。

10

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。

20

【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きている。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。

30

【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。

40

【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

50

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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2001-277740号公報

10

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】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】特開2007-249036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、膜減りのない良好な重合硬化膜を形成できる重合性組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該重合性組成物を平版印刷版原版の画像記録層に用いた場合、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。

20

【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、特定の構造の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。

< 1 >

支持体上に、重合性組成物を含む画像記録層を有する平版印刷版原版であって、前記重合性組成物が重合性化合物、重合開始剤、及び高分子化合物を含有し、前記高分子化合物が、イソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物であることを特徴とする平版印刷版原版。

30

< 2 >

前記ポリマー鎖がエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする< 1 >に記載の平版印刷版原版。

< 3 >

重合性化合物がイソシアヌル酸骨格を有することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の平版印刷版原版。

< 4 >

前記画像記録層が、印刷インキ及び湿し水のうちの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< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

40

< 5 >

< 4 >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。

本発明は、前記< 1 >～< 5 >に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記1～6）についても記載している。

【0011】

1. 重合性化合物、重合開始剤、及び高分子化合物を含有する重合性組成物であって、高分子化合物が、イソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物

50

であることを特徴とする重合性組成物。

２．前記ポリマー鎖がエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする前記１に記載の重合性組成物。

３．重合性化合物がイソシアヌル酸骨格を有することを特徴とする前記１又は２に記載の重合性組成物。

４．支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が前記１～３のいずれか１項に記載の重合性組成物を含むことを特徴とする平版印刷版原版。

５．前記画像記録層が、印刷インキ及び湿し水のうちの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４に記載の平版印刷版原版。

６．前記５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。

10

【００１２】

本発明では、イソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物を含有する重合性組成物を用いることによって前記課題の解決を達成できた。

その作用機構は定かではないが、高分子化合物がイソシアヌル酸骨格を有することによって、膜減りのない強固な重合硬化膜が形成され、更にイソシアヌル酸骨格を有する重合性化合物との組み合わせにより相溶性が向上し、露光部においては膜減りのない強固な重合硬化膜が形成され、非露光部においては、現像時に除去されやすくなっていると考えら

20

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、膜減りのない良好な重合硬化膜を形成できる重合性組成物を提供できる。また、該重合性組成物を画像記録層に用いることにより、耐刷性を維持したまま良好な現像性を有する平版印刷版原版を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】実施例で用いた自動現像処理機の構造を示す図。

【発明を実施するための形態】

30

【００１５】

本発明について、以下に詳細に説明する。

〔重合性組成物〕

本発明の重合性組成物は、重合性化合物、重合開始剤、及びイソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物を含有する。

【００１６】

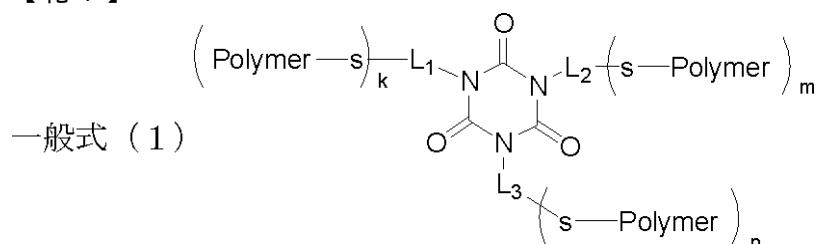
〔イソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物〕

本発明のイソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している高分子化合物（以下、「本発明の高分子化合物」とも称する）としては、以下の一般式（１）で表される高分子化合物が特に好ましい。

40

【００１７】

【化１】



【００１８】

50

【化 2】



30

40

50

M¹、M² がホスホニウムイオンを表す場合、通常のホスホニウムイオンであれば何れも好適に使用することができるが、1 分子あたりの炭素数が 24 以下のホスホニウムイオンが好ましく、1 分子あたりの炭素数が 16 以下のホスホニウムイオンが特に好ましい。

【0023】

R¹、R² がアルキル基を表す場合、通常のアルキル基であれば、分岐していても環状であってもよく、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ケト基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホン基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していても良い。アルキル基として特に好ましいのは、総炭素数が 12 以下のアルキル基である。

10

【0024】

R¹、R² がアルケニル基を表す場合、通常のアルケニル基であれば、分岐していても環状であってもよく、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ケト基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホン基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していても良い。アルケニル基として特に好ましいのは、総炭素数が 12 以下のアルケニル基である。

20

【0025】

R¹、R² がアリール基を表す場合、通常のアリール基であれば何れも好適に使用できる。かかるアリール基は、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ケト基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホン基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシル基、アミノスルホニル基等の置換基を有していても良い。アリール基として特に好ましいのは、総炭素数が 12 以下のアリール基である。

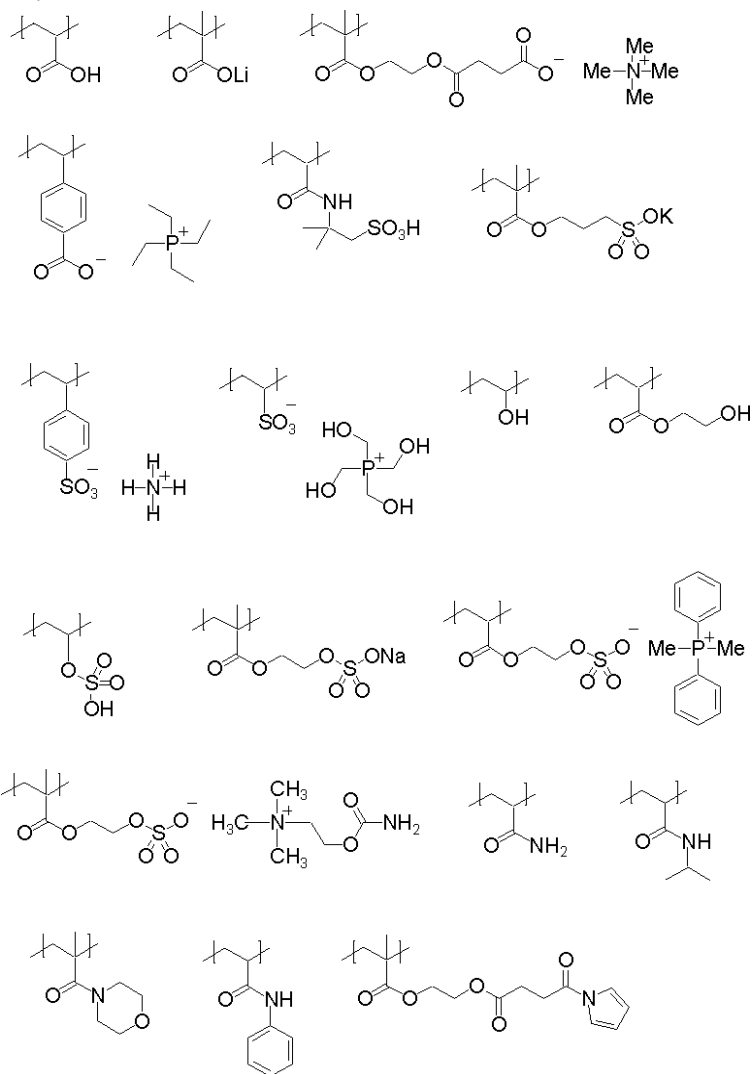
30

【0026】

上記のポリマー鎖を形成する (a1) 少なくとも一つの親水性官能基有する繰り返し単位は、これら官能基の少なくとも 1 つを有する繰り返し単位から形成される限り、何れの繰り返し単位も好適に使用できる。以下に本発明で用いられる親水性官能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。

【0027】

【化 3】



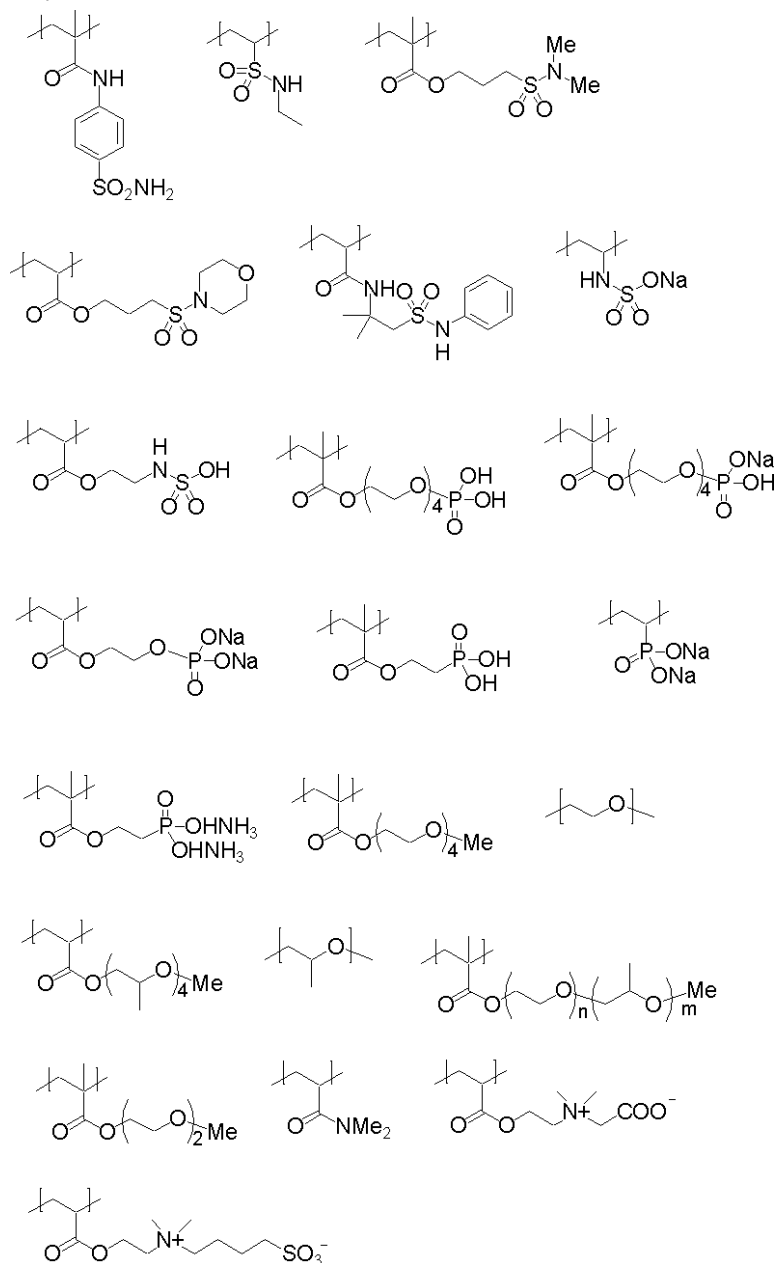
10

20

【 0 0 2 8 】

30

【化 4】



10

20

30

【 0 0 2 9 】

上記のポリマー鎖を形成する (a 1) 少なくとも一つの親水性官能基有する繰り返し単位は、上記の如き親水性官能基を有する繰り返し単位単独で形成されても良く、2 種以上によって形成されても良い。

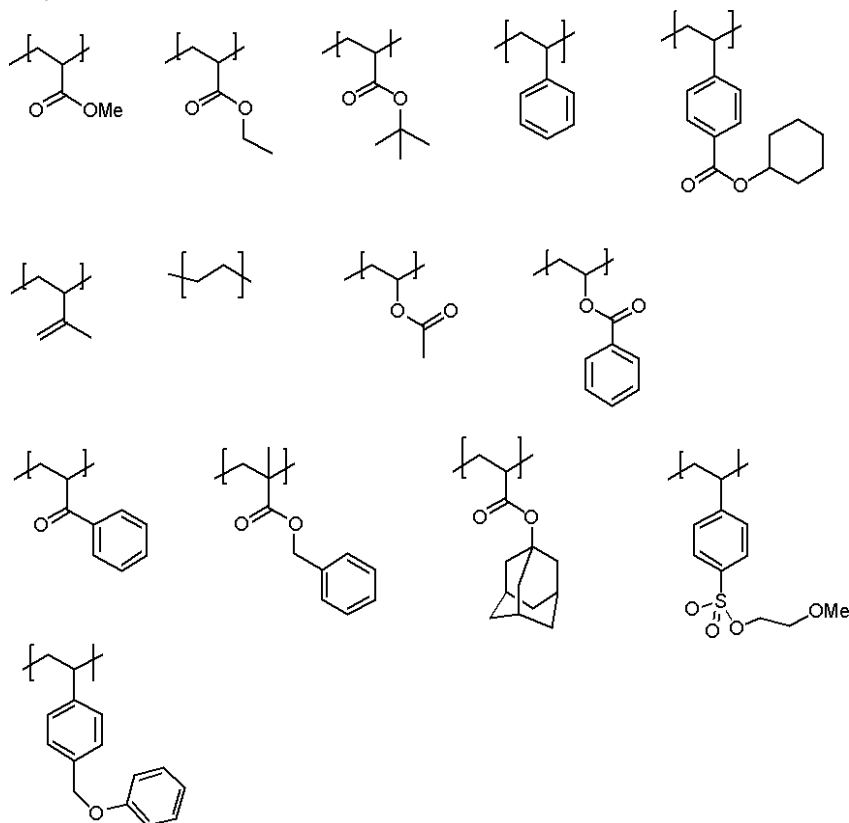
【 0 0 3 0 】

上記のポリマー鎖に使用される (a 2) 少なくとも一つの疎水性官能基有する繰り返し単位とは、上記親水性官能基を持たない繰り返し単位である。かかる繰り返し単位の詳細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。

40

【 0 0 3 1 】

【化 5】



10

20

【0032】

上記のポリマー鎖を形成する (a2) 少なくとも一つの疎水性官能基有する繰り返し単位は、上記の如き疎水性官能基を有する繰り返し単位の単独種で形成されても良く、2種以上によって形成されても良い。

【0033】

本発明に用いられる一般式 (1) 中のPolymerは、上記 (a1)、(a2) で表される繰り返し単位によって形成される限り何れも好適に使用できる。(a1) は好ましくは5 mol% ~ 60 mol%、より好ましくは10 mol% ~ 50 mol%、(a2) は好ましくは40 mol% ~ 95 mol%、より好ましくは50 mol% ~ 90 mol%の割合で含まれる。

30

【0034】

本発明に用いられる高分子化合物は上記のごとくイソシアヌル酸骨格を岐点とし、ポリマー鎖が分岐している構造を有する限り、いずれのポリマー鎖も好適に使用することができるが、分岐しているポリマー鎖が画像部の皮膜強度を向上するための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より望ましい。エチレン性不飽和基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

【0035】

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、スチ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。

40

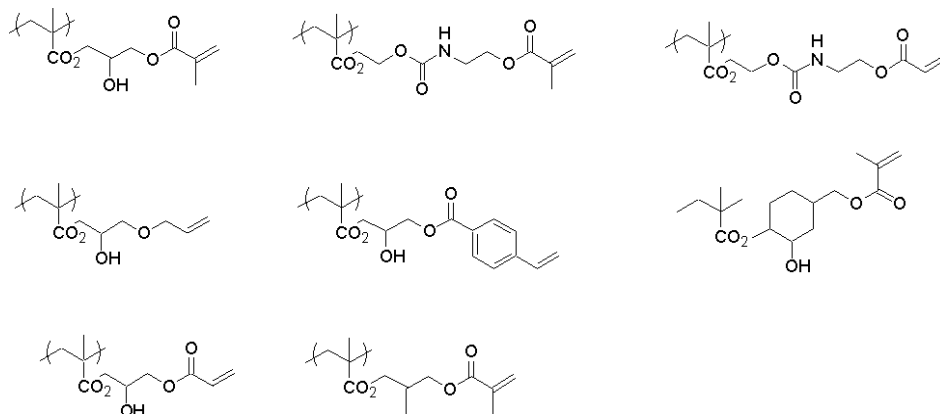
【0036】

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的具体例を記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

50

【化 6】



10

【 0 0 3 8 】

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 1 g 当たり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 . 0 m m o l、より好ましくは 0 . 2 5 ~ 7 . 0 m m o l、最も好ましくは 0 . 5 ~ 5 . 5 m m o l である。

【 0 0 3 9 】

以下に本発明で用いられる分岐型のポリマー（本発明の高分子化合物）の具体例を示す。但し、本発明はこれらに限定されるわけではない。

なお、下記例示化合物中、繰り返し単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される値）は、当該繰り返し単位のマール百分率を表す。

20

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表 1 本発明の分岐型のポリマーの具体例 (1)

具体例	L1	L2	L3	Polymer	n	m	k	Mw
A-1	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	14.4万
A-2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	15.0万
A-3	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	2.5万
A-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.3万
A-5	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$		1	1	1	1.45万
A-6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	3.0万
A-7	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		2	2	2	5.6万
A-8	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	2.72万
A-9	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		2	2	2	4.5万
A-10	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		2	2	2	25.1万

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2 本発明の分岐型のポリマーの具体例 (2)

A-11	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	12.2万
A-12	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.8万
A-13	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		1	1	1	1.8万
A-14	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.55万
A-15	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.48万
A-16	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.90万
A-17	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.43万
A-18	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		1	1	1	1.41万
A-19	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		2	2	2	2.39万
A-20	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		1	1	1	1.55万

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 本発明の分岐型のポリマーの具体例 (3)

A-21				1	1	12.6万
A-22				1	1	12.6万
A-23				1	1	13.1万
A-24				1	1	13.5万
A-25				1	2	14.0万
A-26				2	1	15.6万
A-27				2	2	21.5万
A-28				1	2	23.3万
A-29				1	1	13.4万
A-30				1	1	12.5万
A-31				1	1	17.8万
A-32				1	1	14.1万
A-33				1	1	15.0万

【0043】

本発明の高分子化合物は、1種類を単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0044】

本発明の高分子化合物の質量平均モル質量(Mw)は5000~50万が好ましく、1万~25万がより好ましい。

質量平均モル質量(Mw)はゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)法により、テトラヒドロフランを展開溶剤として、単分散ポリスチレンを標準物質とし測定される。

【0045】

本発明の高分子化合物の含有量は、例えば、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の

10

20

30

40

50

画像記録層に用いる場合、該画像記録層の全固形分に対して、0.5～90質量%であるのが好ましく、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。

【0046】

本発明に用いられる多分岐型ポリマー（本発明の高分子化合物）は、分子中に特定の官能基を含有した重合開始剤及び／又は連鎖移動剤を用いてラジカル重合した後、特定の官能基と反応し得る官能基を多数有する多官能化合物と縮合する方法、及び多官能連鎖移動剤を用いてラジカル重合する方法等の公知の重合方法によって合成することが可能であるが、合成の簡便さから多官能連鎖移動剤を用いてラジカル重合する方法が特に好ましい。

【0047】

〔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)ヘキサアリアルバ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。

【0048】

(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。

【0049】

(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。

【0050】

(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。

【0051】

(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。

【0052】

(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。

【0053】

(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)ヘキサアリアルバ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。

【0054】

(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。

【0055】

(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。

【0056】

(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。

【0057】

10

20

30

40

50

(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4,069,056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, p 478 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。

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

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

10

20

30

40

50

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 = プロミド、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。

【 0 0 6 2 】

本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の画像記録層に用いる場合、該重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し 0 . 1 ~ 5 0 質量% が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 質量%、特に好ましくは 0 . 8 ~ 2 0 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。

【 0 0 6 3 】

〔 重合性化合物 〕

本発明における重合性組成物に用いる重合性化合物は、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もつ。

【 0 0 6 4 】

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 2 0 0 6 - 5 0 8 3 8 0 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 3 4 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 2 5 6 8 5 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 2 2 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 6 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 7 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 8 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 9 4 9 3 5 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 4 3 4 9 3 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 7 5 1 2 9 号公報、特開 2 0 0 3 - 6 4 1 3 0 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 8 0 1 8 7 号公報、特開平 1 0 - 3 3 3 3 2 1 号公報、を含む参考文献に記載されている。

【 0 0 6 5 】

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、イソシアヌール酸エチレンオキシド (E O) 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

10

20

30

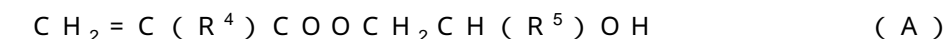
40

50

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。

【0066】

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。



(ただし、 R^4 及び R^5 は、H又は CH_3 を示す。)

【0067】

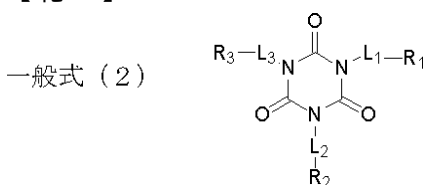
また、特開昭51 - 37193号公報、特公平2 - 32293号公報、特公平2 - 16765号公報、特開2003 - 344997号公報、特開2006 - 65210号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58 - 49860号公報、特公昭56 - 17654号公報、特公昭62 - 39417号公報、特公昭62 - 39418号公報、特開2000 - 250211号公報、特開2007 - 94138号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類や、米国特許第7153632号明細書、特表平8 - 505958号公報、特開2007 - 293221号公報、特開2007 - 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。

【0068】

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、特に好ましいのは、下記一般式(2)で表されるイソシアヌル酸骨格を有する重合性化合物である。

【0069】

【化7】



【0070】

一般式(2)中、 $\text{L}_1 \sim \text{L}_3$ は単結合又は一般式(1) $\text{L}_1 - \text{L}_3$ と同義の連結基である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基、アリール基及び複素環基より選ばれる基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の少なくとも1つにエチレン性不飽和基を有する。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、ビニルフェニル基などが好ましい。

【0071】

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ で表されるアルキル基としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ

10

20

30

40

50

ル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基、等が挙げられ、更に、ヒドロキシ基を含むことが好ましい。

【0072】

R₁ ~ R₃ で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6から30までの、ベンゼン環、2個から5個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5-7員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環がより好ましい。また、R₁ ~ R₃ で表されるアリール基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前述のR₁ ~ R₃ がアルキル基を表すときの置換基の例を好ましいものとして挙げる事ができる。

R₁ ~ R₃ で表されるアリール基が置換基を有する場合、かかるアリール基は、ハロゲン原子、エーテル基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ケト基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、スルホン基、スルホキシド基、フェニル基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノカルボキシ基、アミノスルホニル基等の置換基を有していても良い。アリール基として特に好ましいのは、総炭素数が12以下のアリール基である。

【0073】

R₁ ~ R₃ で表される複素環基としては、好ましくは炭素数6から30までの、縮環していてもよい3員環から8員環の複素環基が好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む3~6員環の複素環基がより好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む5~6員環の複素環基が更に好ましい。具体的には、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

【0074】

また、R₁ ~ R₃ で表される複素環基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前述のR₁ ~ R₃ がアルキル基を表すときの置換基の例を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0075】

上記R₁ ~ R₃ で表される基の中で、特に好ましいのは、更にヒドロキシ基を有するアルキル基である。また、R₁ ~ R₃ で表される基は、別々の基であってもよいし、2つ以上が同一の基であってもよいが、R₁ ~ R₃ が全て同一の基であることがより好ましい。

【0076】

以下に、R₁ ~ R₃ で表される基として特に好ましいものの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイルエチル基、N-(3-ヒドロキシプロピル)カルバモイルエチル基、N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイルプロピル基、N-(3-ヒドロキシプロピル)カルバモイルプロピル基、N-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルエチル基、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)カルバモイ

ルエチル基、N、N - ジ(2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルエチル基、N - (2 - ヒドロキシエチル)カルバモイルオキシエチル基、N - (3 - ヒドロキシプロピル)カルバモイルオキシエチル基、N - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルオキシエチル基、N - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル)カルバモイルオキシエチル基、2 - (N - (2 - ヒドロキシエチル)カルバモイルオキシ)エトキシエチル基、2 - (N - (3 - ヒドロキシプロピル)カルバモイルオキシ)エトキシエチル基、2 - (N - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルオキシ)エトキシエチル基、2 - (N - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル)カルバモイルオキシ)エトキシエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシメチル)カルバモイルオキシエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシエチル)カルバモイルオキシエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシプロピル)カルバモイルオキシエチル基、N、N - ジ(2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルオキシエチル基、N - (2 - ヒドロキシエチル)ウレイドエチル基、N - (3 - ヒドロキシプロピル)ウレイドエチル基、N - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)ウレイドエチル基、N - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル)ウレイドエチル基、2 - (N - (2 - ヒドロキシエチル)ウレイド)エトキシエチル基、2 - (N - (3 - ヒドロキシプロピル)ウレイド)エトキシエチル基、2 - (N - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)ウレイド)エトキシエチル基、2 - (N - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル)ウレイド)エトキシエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシメチル)ウレイドエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシエチル)ウレイドエチル基、N、N - ジ(2 - ヒドロキシプロピル)ウレイドエチル基、N、N - ジ(2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル)ウレイドエチル基、3 - (N - (ヒドロキシメチルカルボニル)アミノ)プロピル基、2 - ヒドロキシ - 3 - (N - (ヒドロキシメチルカルボニル)アミノ)プロピル基、3 - (N - ((2 - ヒドロキシエトキシ)メチルカルボニル)アミノ)プロピル基、N - (2 - ヒドロキシエチル)カルバモイルオキシプロピル基、N - (1, 2 - ジヒドロキシエチル)カルバモイルオキシプロピル基、2 - ヒドロキシ - 3 - (N - (1, 2 - ジヒドロキシエチル)カルバモイルオキシ)プロピル基、N - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)アミノエチル基、N - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)アミノプロピル基、N - (3 - ヒドロキシプロポキシカルボニル)アミノエチル基、N - (3 - ヒドロキシプロポキシカルボニル)アミノプロピル基、N - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシカルボニル)アミノエチル基、N - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシカルボニル)アミノプロピル基、N - (2 - ヒドロキシエチル)ウレイドプロピル基、N - (1, 2 - ジヒドロキシエチル)ウレイドエチル基、N - (1, 2 - ジヒドロキシエチル)ウレイドプロピル基。

10

20

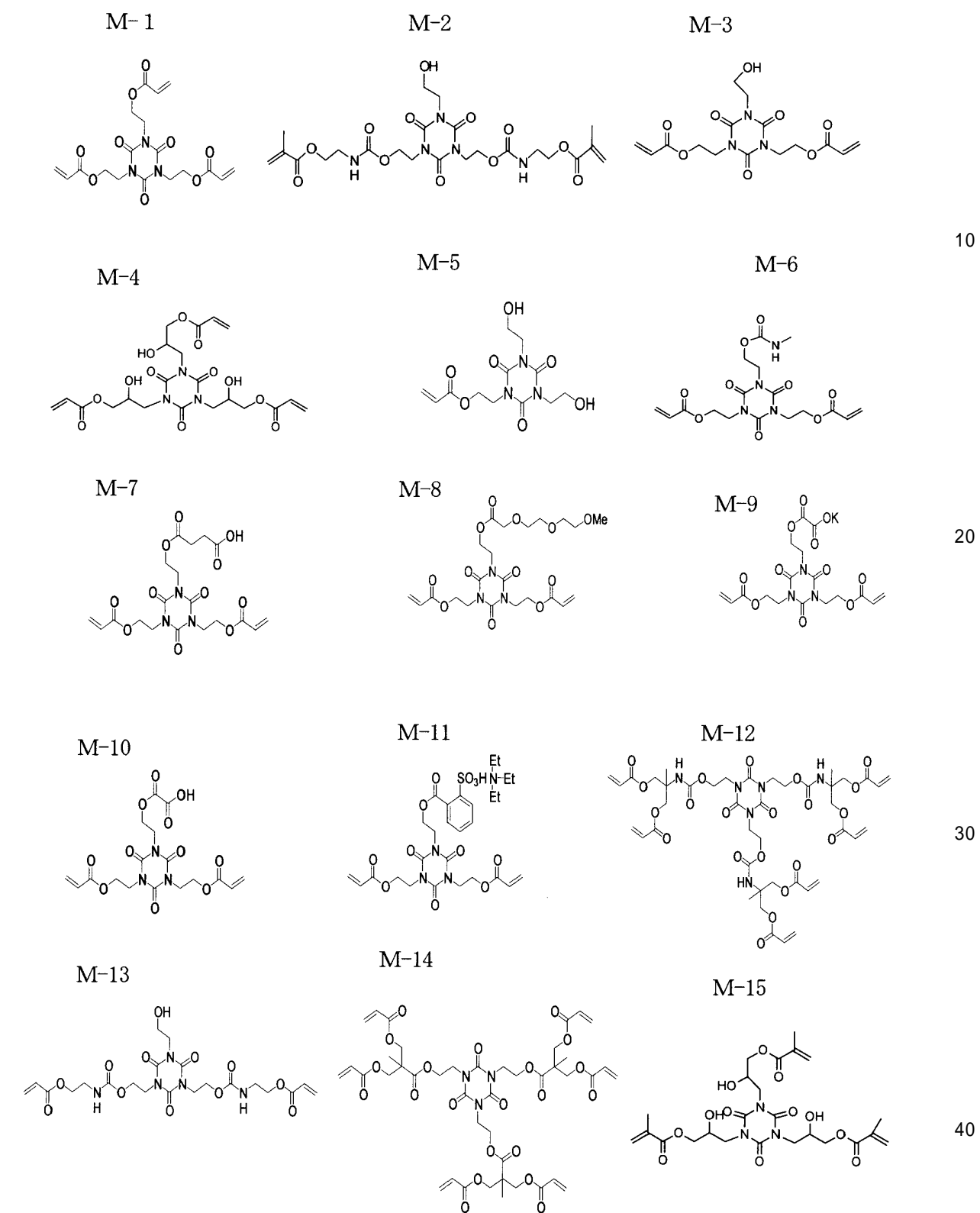
30

【0077】

以下に本発明で用いられる重合性化合物の具体例を記載する。本発明にはこれらに限定されるものではない。

【0078】

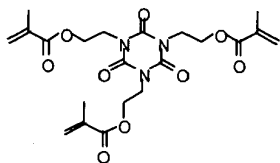
【化 8】



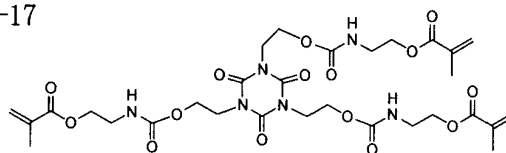
【 0 0 7 9 】

【化 9】

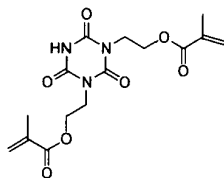
M-16



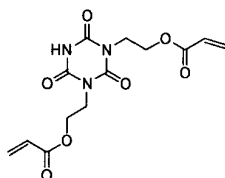
M-17



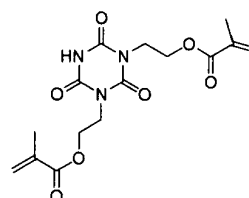
M-18



M-19

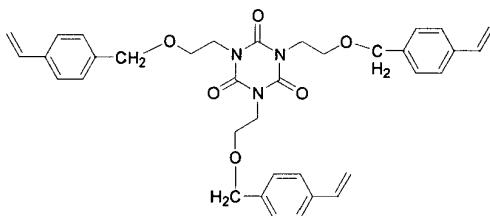


M-20

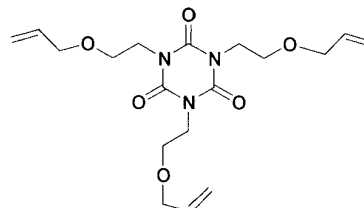


10

M-21



M-22



20

【0080】

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、最終的な、重合性組成物、又は 下記の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。本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の画像記録層に用いる場合、上記の重合性化合物は、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。

30

【0081】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、表面親水性の支持体上に、上記重合性組成物を含有する画像記録層を有することを特徴とする。必要に応じて、支持体と画像記録層の間に下塗り層を、また、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

【0082】

〔画像記録層〕

本発明の画像記録層は、上記重合性組成物を含有する。以下、上記重合性組成物以外の画像記録層の構成成分について詳細に説明する。

40

本発明に用いられる画像記録層は、機上現像可能な画像記録層であることが好ましい。また画像記録層は、増感色素を含有してもよく、増感色素として赤外線吸収染料を含有する場合には、疎水化前駆体を更に含有させてもよい。疎水化前駆体の熱融着や熱反応を併用して疎水性領域（画像部）を形成する。

【0083】

〔増感色素〕

増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、前述の重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、350～450nm又は750～140

50

0 nmの波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0084】

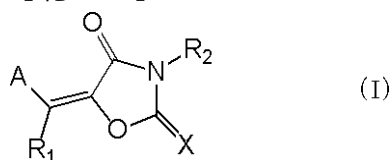
350～450 nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、等を挙げることができる。

【0085】

350 nmから450 nmの波長域に極大吸収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一般式 (I) で表される色素である。

【0086】

【化10】



【0087】

(一般式 (I) 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)を表わす。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又はR₂とR₃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。)

【0088】

一般式 (I) について更に詳しく説明する。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、好ましくは、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、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0089】

次に、一般式 (I) 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、一般式 (I) 中のR₁、R₂及びR₃で記載した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と同様のものが挙げられる。

【0090】

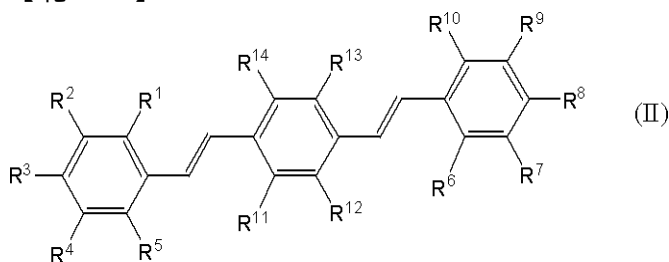
このような増感色素の具体例としては特開2007-58170号公報の段落番号〔0047〕～〔0053〕に記載の化合物が挙げられる。

【0091】

更に、下記一般式 (II) 又は (III) で示される増感色素も用いることができる。

【0092】

【化11】



【0093】

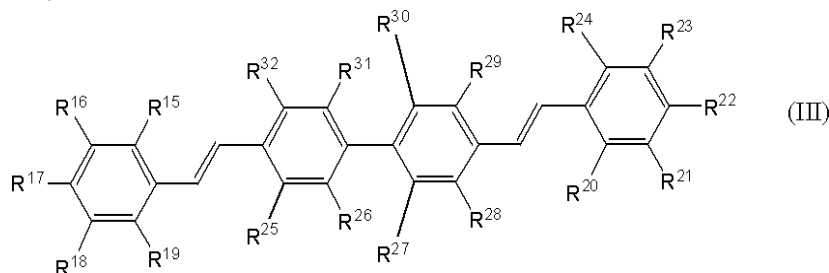
10

20

30

40

【化 1 2】



【0094】

式 (II) 中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、各々独立に、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。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ 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 (III) 中、 $R^{15} \sim R^{32}$ は、各々独立に、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。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$ 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。

【0095】

このような増感色素の具体例としては、欧州特許出願公開第 1 3 4 9 0 0 6 号明細書や国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 9 1 8 7 号パンフレットに記載の化合物が好ましく用いられる。

【0096】

20

また、特開 2 0 0 7 - 1 7 1 4 0 6 号、特開 2 0 0 7 - 2 0 6 2 1 6 号、特開 2 0 0 7 - 2 0 6 2 1 7 号、特開 2 0 0 7 - 2 2 5 7 0 1 号、特開 2 0 0 7 - 2 2 5 7 0 2 号、特開 2 0 0 7 - 3 1 6 5 8 2 号、特開 2 0 0 7 - 3 2 8 2 4 3 号の各公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【0097】

続いて、本発明にて好適に用いられる 7 5 0 ~ 1 4 0 0 nm の波長域に極大吸収を有する増感色素（以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある）について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【0098】

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 4 5 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。

30

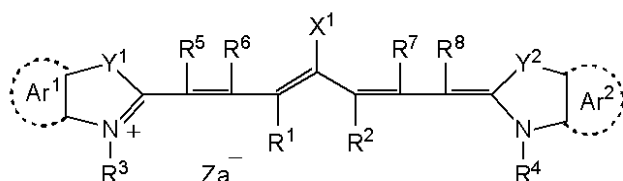
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式 (a) で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0099】

【化 1 3】

一般式 (a)

40



【0100】

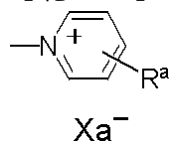
一般式 (a) 中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子 (N、S、O、ハロゲン原子、Se) を有す

50

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。

【0101】

【化14】



【0102】

R¹ 及び R² 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、R¹ 及び R² 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、R¹ と R² 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。

【0103】

Ar¹、Ar² は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y² は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ 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示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻ は、対アニオンを示す。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 Z_a⁻ は必要ない。好ましい Z_a⁻ 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、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

これら増感色素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。

【0108】

また、これらの赤外線吸収染料は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特

10

20

30

40

50

開 2008-195018 号公報段落番号 [0072] ~ [0076] に記載の化合物が好ましい。

【0109】

本発明における画像記録層中の赤外線吸収染料の含有量は、画像記録層の全固形分の 0.1 ~ 10.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 5.0 質量% である

【0110】

〔疎水化前駆体〕

本発明では、機上現像性を向上させるため、疎水化前駆体を用いることができる。本発明における疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子を意味する。微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、重合性基を有するポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及びマイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつであることが好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。

10

【0111】

疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992 年 1 月の Research Disclosure No. 333003、特開平 9-123387 号公報、同 9-131850 号公報、同 9-171249 号公報、同 9-171250 号公報及び欧州特許第 931647 号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げることができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。

20

【0112】

本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は 0.01 ~ 2.0 μm が好ましい。

【0113】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

30

【0114】

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

40

【0115】

本発明で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開 2001-277740 号公報、特開 2001-277742 号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイ

50

クロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

【0116】

本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中又は表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができ、特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

【0117】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、若しくはマイクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

【0118】

上記のマイクロカプセルやマイクロゲルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0119】

疎水化前駆体の含有量としては、画像記録層全固形分の $5 \sim 90$ 質量%の範囲であることが好ましい。

【0120】

(G) その他の成分

本発明における画像記録層には、必要に応じて、更に他の成分を含有することができる。

【0121】

〔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、ペタイン類、等が挙げられる。

【0122】

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、ペ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。

【0123】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、 n -ブチルスルホン酸ナトリウム、 n -ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、 n -オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテトラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、 p -トルエンスルホン酸ナトリウム、 p -ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、 p -スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリ

10

20

30

40

50

ウム、1, 3, 6 - ナフタレントリルスルホン酸トリナトリウムなどのアリアルスルホン酸塩、特開 2007 - 276454 号公報段落番号 [0026] ~ [0031]、特開 2009 - 154525 号公報段落番号 [0020] ~ [0047] に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

【0124】

有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリアル又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位は 1 ~ 4 であるのが好ましく、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。これらの具体例としては、特開 2007 - 276454 号公報段落番号 [0034] ~ [0038] に記載の化合物が挙げられる。

10

【0125】

ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が 1 ~ 5 である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3 - ヒドロキシ - 4 - トリメチルアンモニオブチラート、4 - (1 - ピリジニオ) ブチラート、1 - ヒドロキシエチル - 1 - イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3 - トリメチルアンモニオ - 1 - プロパンスルホナート、3 - (1 - ピリジニオ) - 1 - プロパンスルホナートなどが挙げられる。

【0126】

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。

20

【0127】

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 2.0 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 1.5 質量% 以下であり、更に好ましくは 2 質量% 以上 1.0 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。

【0128】

〔感脂化剤〕

30

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。

【0129】

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。

40

【0130】

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

50

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。

【0131】

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)アクリレート共重成分として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。

【0132】

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分子量(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。

【0133】

<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。

【0134】

【数1】

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

【0135】

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 - ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80 Mw 7.5 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 - ジオキサヘブ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 Mw 6.5 万)

【0136】

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。

【0137】

(3) 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。

【0138】

(H) 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 ~ 3.0 g / m² 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。

【0139】

(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。

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

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

10

20

30

40

50

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。

【0143】

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。

【0144】

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-ジアザピシクロ[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。

【0145】

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/m²であるのが好ましく、1~300mg/m²であるのがより好ましい。

【0146】

（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。

【0147】

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。

【0148】

（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。

【0149】

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

10

20

30

40

50

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。

【０１５０】

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。

【０１５１】

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、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【０１５２】

〔製版方法〕

本発明の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行うことが好ましい。機上現像方法は、平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。後者の場合は、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。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用いられる。

以下、更に詳細に説明する。

【０１５３】

本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 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 $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。レーザーにおいては、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。

【０１５４】

露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

【０１５５】

< pHが $2 \sim 11$ の現像液にて現像する方法 >

(１)のアルカリ現像液を用いた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、乾燥工程で乾燥するが、本発明の平版印刷版原版を用いてpH $2 \sim 11$ の現像液で現像する場合は、保護層及び非露光部の画像記録層を一括除去した後、直ちに印刷機にセットして印刷することができる。このようなpH $2 \sim 11$ の現像液は、現像液中に界面

10

20

30

40

50

活性剤及び／又は不感脂化性の水溶性ポリマーを含有することにより、現像とガム液処理を同時に行うことができ、アルカリ現像後に行われていた後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うことができる。乾燥は、現像及びガム処理の後に、スクイズローラを用いて余剰の現像液を除去した後、行うことが好ましい。すなわち、一液による現像・ガム処理・乾燥という大幅に簡略された処理工程（ガム現像）が可能となる。

本発明における現像は、常法に従って、液温 0 ～ 60 、好ましくは 15 ～ 40 で、画像露光した平版印刷版原版を、例えば、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。

【 0 1 5 6 】

上記 pH 2 ～ 11 の現像液としては、水を主成分（現像液質量の 60 質量％以上含有）とする水溶液が好ましく、特に、界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等）を含有する水溶液や、水溶性ポリマーを含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性ポリマーの両方を含有する水溶液も好ましい。該現像液の pH は、より好ましくは 5 ～ 10.7、更に好ましくは 6 ～ 10.5、最も好ましくは 7.5 ～ 10.3 である。

【 0 1 5 7 】

上記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。これらの中でも、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。

【 0 1 5 8 】

上記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。

【 0 1 5 9 】

上記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 - 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

10

20

30

40

50

ルピ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。この中でも、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。

上記現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤は、特に限定されず、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、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等が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、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。これらの具体例は、特開 2008-203359 号の段落番号 [0255] ~ [0278]、特開 2008-276166 号の段落番号 [0028] ~ [0052] 等に記載されている。更に好ましい具体例としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルベタイン、N-ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノオキシド等が挙げられる。

【0160】

界面活性剤は 2 種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.01 ~ 20 質量% が好ましく、0.1 ~ 10 質量% がより好ましい。

【0161】

また、上記 pH 2 ~ 11 の現像液に用いられる水溶性ポリマーとしては、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。

【0162】

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 ~ 100 mPa・sec の範囲にあるものである。

【0163】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、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。

【0164】

水溶性ポリマーは 2 種以上を併用することもできる。水溶性ポリマーの現像液中における含有量は、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量% である。

【0165】

本発明で使用する pH 2 ~ 11 の現像液には、更に pH 緩衝剤を含ませることができる。

pH 緩衝剤としては、pH 2 ~ 11 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、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

10

20

30

40

50

素イオンの組み合わせである。

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

pH 緩衝剤として (a) 炭酸イオンと炭酸水素イオンの組み合わせを採用するとき、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、現像液の全質量に対して 0.05 ~ 5 mol/L が好ましく、0.1 ~ 2 mol/L がより好ましく、0.2 ~ 1 mol/L が特に好ましい。

【 0 1 6 8 】

また、上記現像液には、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）、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。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、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、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、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。

現像液に含有する有機溶剤は、2 種以上を併用することもできる。

【 0 1 6 9 】

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 質量%未満が望ましい。

【 0 1 7 0 】

pH 2 ~ 11 の現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。具体的には、特開 2007-206217 号公報段落番号〔0266〕~〔0270〕に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【 0 1 7 1 】

上記の現像液は、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

10

20

30

40

50

ができ、後述の自動処理機に適用することが好ましい。自動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。

【0172】

本発明における pH 2 ~ 11 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処理機が特に好ましい。更に自動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。

【0173】

10

<機上現像処理>

画像様に露光した平版印刷版原版に湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び/又は印刷インキによって、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。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

【0174】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水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、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

20

このようにして、本発明の平版印刷版原版はオフセット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。

【実施例】

【0175】

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、分子量は質量平均分子量 (Mw) であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0176】

[本発明の分岐高分子化合物の合成例]

30

本発明に用いられる多分岐型ポリマーは、分子中に特定の官能基を含有した重合開始剤及び/又は連鎖移動剤を用いてラジカル重合した後、特定の官能基と反応し得る官能基を多数有する多官能化合物と縮合する方法、及び多官能連鎖移動剤を用いてラジカル重合する方法等の公知の重合方法によって合成することが可能であるが、合成の簡便さから多官能連鎖移動剤を用いてラジカル重合する方法が特に好ましい。以下に本発明に用いられる多分岐型ポリマーの合成例を記載する。

【0177】

[高分子化合物 (A-1) の合成]

窒素気流下、70 に加熱した 1 - メトキシ - 2 - プロパノール : 40 . 19 g に、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (日油 (株) 製 プレンマー PME - 100、エチレンオキサイド繰り返し数 2) : 75 . 29 g、メチルメタクリレート : 50 . 06 g、メタクリル酸 : 8 . 61 g、トリス (2 - メルカプトプロピオニルオキシエチル) イソシアヌレート : 1 . 752 g、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業 (株) 製 ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)) : 1 . 151 g、1 - メトキシ - 2 - プロパノール : 160 . 75 g 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 . 115 g 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 : 117 . 51 g 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 . 783 g とグリシジルメタクリレート : 15 . 66 g と 1 - メトキシ - 2 - プロパノール : 10 . 97 g からなる混

40

50

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：1.79 gを加え、1-メトキシ-2-プロパノール：24.58 g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：239.6 g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高分子化合物(A-1)溶液のGPCで測定したMwは4.4万であり、固形分濃度は24.5質量%であった。

【0178】

〔高分子化合物(A-2)の合成〕

窒素気流下、70 に加熱した1-メトキシ-2-プロパノール：40.61 gに、ブレンマーPME-100：75.29 g、メチルメタクリレート：60.07 g、トリス(2-メルカプトプロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート：1.75 g、V-601(和光純薬工業(株)製)：1.15 g、1-メトキシ-2-プロパノール：162.43 g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、良く攪拌した水：4000 g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高分子化合物(A-2)を得た。得られたポリマーのMwは5万であった。

【0179】

〔実施例1～2、比較例1～2〕

【0180】

〔硬化膜(1)～(2)の作製〕

<塗布液(1)(2)>

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、下記組成の塗布液(1)及び(2)をバー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の膜を形成した。その後、UV光を照射し、硬化膜(1)及び(2)を得た。

【0181】

<塗布液(1)>

・高分子化合物(A-1)

(1-メトキシ-2-プロパノール/2-ブタノン

(1/1)の混合溶媒で固形分濃度10%に調整したもの) 2.4 g

・赤外線吸収染料(1)〔下記構造〕 0.030 g

・重合開始剤(1)〔下記構造〕 0.162 g

・重合性化合物

トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート

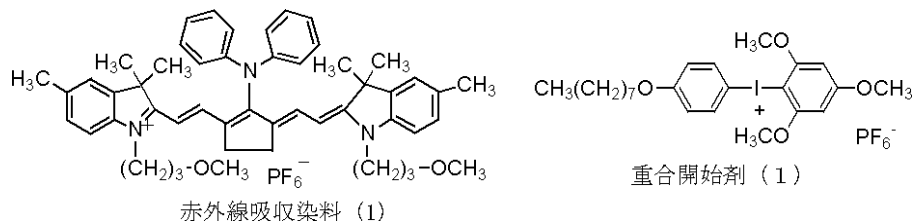
(NKエステルA-9300、新中村化学(株)製) 0.192 g

・1-メトキシ-2-プロパノール/2-ブタノン

(1/1)の混合溶媒 0.17 g

【0182】

【化15】



【0183】

<塗布液(2)>

高分子化合物(A-1)を(A-2)に変更した以外は硬化膜(1)と同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜(2)は1.0 g/m²の乾燥塗布量を有していた。

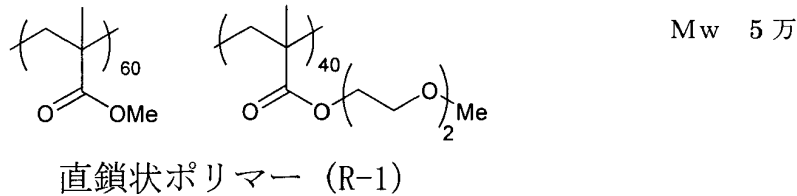
【0184】

< 塗布液 (3) 、 (4) >

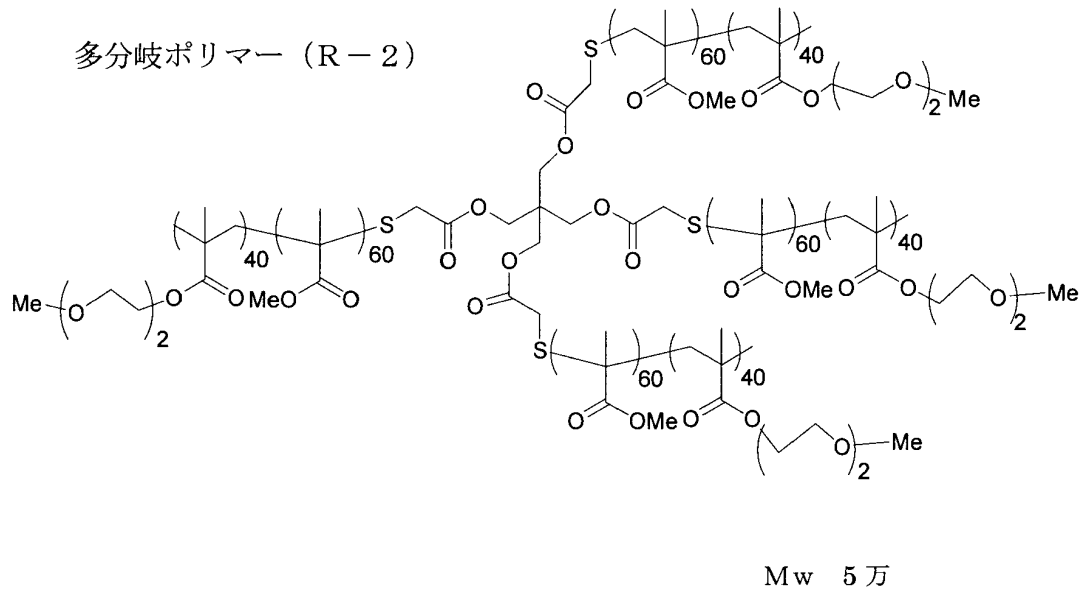
高分子化合物 (A - 1) をそれぞれ下記の直鎖状ポリマー R - 1 又は多分岐ポリマー R - 2 に変更した以外は硬化膜 (1) と同様にして硬化膜を作製した。

【 0 1 8 5 】

【 化 1 6 】



10



20

【 0 1 8 6 】

30

[硬化膜の評価 (膜の耐久性評価)]

P E T上に形成された膜の耐久性を測定するため、得られた膜表面を不織布 (B E M C O T、旭化学繊維社製) で 1 0 0 回擦り、その前後の部材の表面を観察した。膜が剥がれたり、目視で確認できる傷が付く擦る際の圧力を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 7 】

【 表 4 】

表 4 硬化膜の評価結果

	硬化膜	塗布液	一般式 (1) で表される 高分子化合物 又は比較用化合物	圧力
実施例 1	(1)	(1)	A-1	100g/m ²
実施例 2	(2)	(2)	A-2	100g/m ²
比較例 1	(3)	(3)	R-1	70g/m ²
比較例 2	(4)	(4)	R-2	70g/m ²

40

【 0 1 8 8 】

[実施例 3 ~ 1 1 、 1 3 、 1 4 及び比較例 3 ~ 6]

【 0 1 8 9 】

50

(1) 支持体の作製 (1)

【 0 1 9 0 】

【 0 1 9 1 】

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（Ｒ_a）を直径２μｍの針を用いて測定したところ、０．５１μｍであった。

【 0 1 9 2 】

(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 $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布して、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

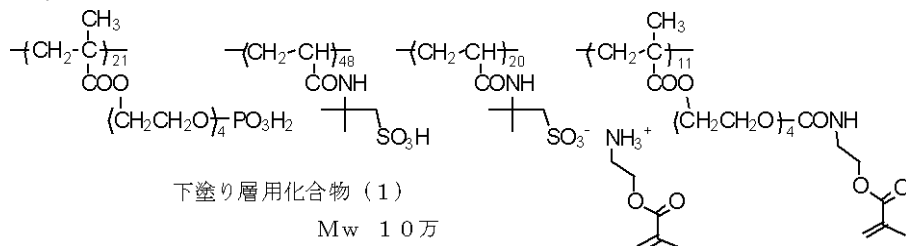
【 0 1 9 3 】

< 下塗り層用塗布液 (1) >

- | | |
|-----------------------|-------------|
| ・ 下記構造の下塗り層用化合物 (1) | 0 . 1 8 g |
| ・ ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 | 0 . 1 0 g |
| ・ メタノール | 5 5 . 2 4 g |
| ・ 水 | 6 . 1 5 g |

【 0 1 9 4 】

【化 1 7】



【 0 1 9 5 】

(3) 画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(1)は下記感光液(1)及びマイクロゲル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0196】

<感光液(1)>

・一般式(1)で表される高分子化合物(表5記載)	2.4 g	10
・赤外線吸収染料(1)〔上記構造〕	0.030 g	
・重合開始剤(1)〔上記構造〕	0.162 g	
・重合性化合物		
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKエステルA-9300、新中村化学(株)製)	0.192 g	20
・低分子親水性化合物		
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062 g	
・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕	0.050 g	
・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕	0.055 g	
・感脂化剤		
ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018 g	
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー 〔下記構造、還元比粘度4.4 cSt/g/ml〕	0.035 g	
・フッ素系界面活性剤(1)〔下記構造〕	0.008 g	
・2-ブタノン	1.091 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g	

【0197】

<マイクロゲル液(1)>

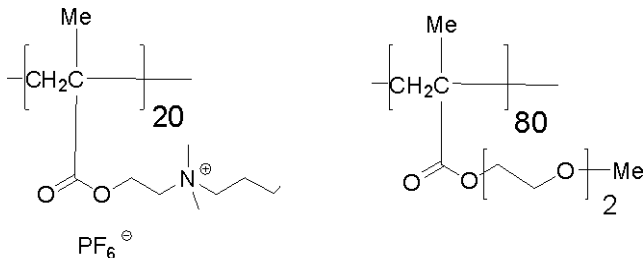
・マイクロゲル(1)	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

【0198】

上記の、ホスホニウム化合物(1)、低分子親水性化合物(1)、アンモニウム基含有ポリマー、及びフッ素系界面活性剤(1)の構造は、以下に示す通りである。

【0199】

【化18】

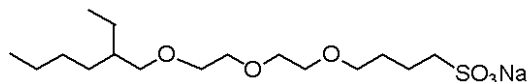


アンモニウム基含有ポリマー

【0200】

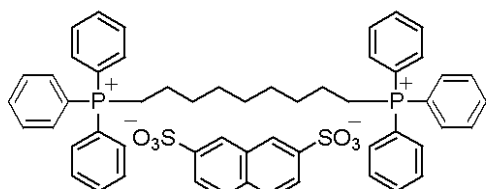
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---} \\ | \\ \text{C}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}-(\text{OC}_3\text{H}_6)_{22}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{---OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

フッ素系界面活性剤 (1)



低分子親水性化合物 (1)

10



ホスホニウム化合物 (1)

- ミクロゲル (1) の合成 -

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井化学ポリウレタン（株）製、タケネート D - 110N）10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15 g、及びパイオニン A - 41C（竹本油脂（株）製）0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製 PVA - 205）の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12,000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、50℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15 質量% になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記マイクロゲル（1）とした。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は 0.2 μm であった。

20

(3) 保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液（１）をバー塗布した後、１２０、６０秒でオープン乾燥し、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（１）～（７）〔実施例３～９〕を得た。

30

【 0 2 0 3 】

< 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 |

40

【 0 2 0 4 】

(無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水 193.6 g に合成雲母ソマシフ ME-100 (コープケミカル(株)製) 6.4 g 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 3 μm 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。

【 0 2 0 5 】

50

〔平版印刷版原版（８）の作製〕

高分子化合物（Ａ－１）を前記直鎖状ポリマー（Ｒ－１）に変更した以外は平版印刷版原版（１）と同様にして平版印刷版原版（８）〔比較例３用〕を作製した。得られた平版印刷版原版（８）の画像記録層は 1.0 g/m^2 の乾燥塗布量を有していた。

【０２０６】

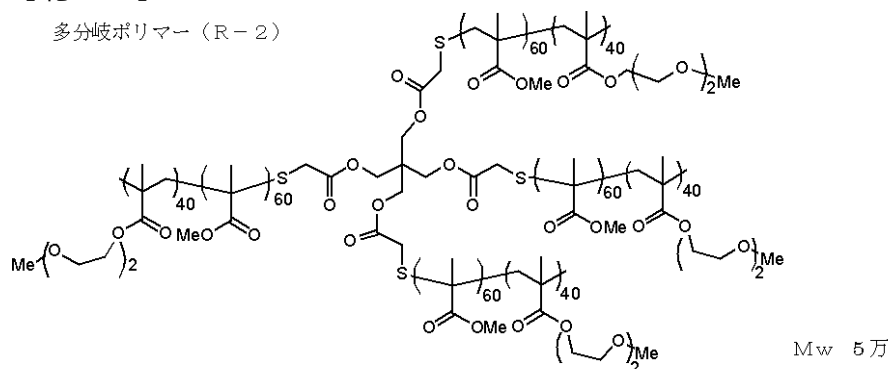
〔平版印刷版原版（９）～（１１）の作製〕

高分子化合物（Ａ－１）を以下に示す多分岐型ポリマー（Ｒ－２）～（Ｒ－４）に変更した以外は平版印刷版原版（１）と同様にして平版印刷版原版（９）～（１１）〔比較例４～６用〕を作製した。得られた平版印刷版原版（９）～（１１）の画像記録層は 1.0 g/m^2 の乾燥塗布量を有していた。

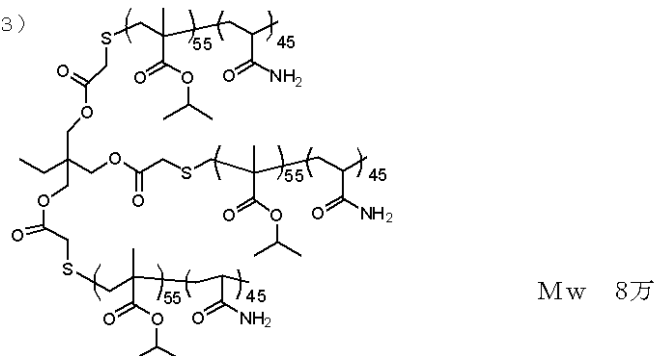
【０２０７】

【化２０】

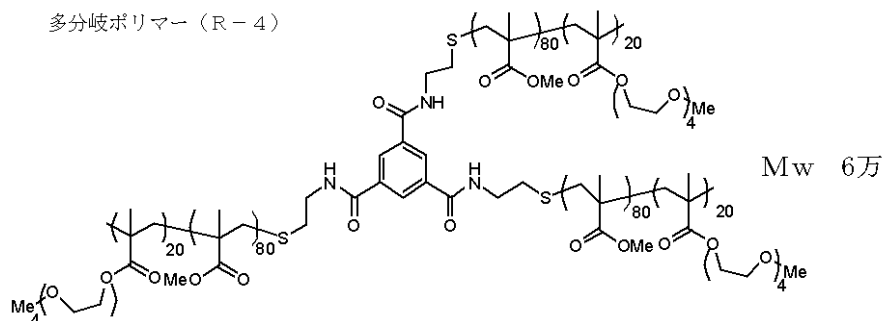
多分岐ポリマー（Ｒ－２）



多分岐ポリマー（Ｒ－３）



多分岐ポリマー（Ｒ－４）



【０２０８】

〔平版印刷版原版（１２）の作製〕

下塗り層を有する上記の支持体に、下記組成の画像記録層塗布液（２）をバー塗布した後、１００～６０秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像記録層を形成し、該画像記録層上に、更に前記保護層塗布液（１）をバー塗布した後、１２０～６０秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g/m^2 の保護層を形成して平版印刷版原版（１２）〔実施例１０用〕を得た。

画像記録層塗布液（２）は下記感光液（２）及びミクロゲル液（１）を塗布直前に混合

10

20

30

40

50

し攪拌することにより得た。

【 0 2 0 9 】

< 感光液 (2) >

・一般式 (1) で表される高分子化合物 (表 5 記載)	2 . 4 g	
・赤外線吸収染料 (1) [上記構造]	0 . 0 3 0 g	
・重合開始剤 (1) [上記構造]	0 . 1 6 2 g	
・重合性化合物 (1) [下記構造]	0 . 1 9 2 g	
・低分子親水性化合物		
トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート	0 . 0 6 2 g	
・低分子親水性化合物 (1) [上記構造]	0 . 0 5 0 g	10
・感脂化剤 ホスホニウム化合物 (1) [上記構造]	0 . 0 5 5 g	
・感脂化剤		
ベンジル - ジメチル - オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0 . 0 1 8 g	
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー		
[上記構造、還元比粘度 4 4 c S t / g / m l]	0 . 0 3 5 g	
・フッ素系界面活性剤 (1) [上記構造]	0 . 0 0 8 g	
・2 - ブタノン	1 . 0 9 1 g	
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8 . 6 0 9 g	

【 0 2 1 0 】

< ミクロゲル液 (1) >

・ミクロゲル (1)	2 . 6 4 0 g	20
・蒸留水	2 . 4 2 5 g	

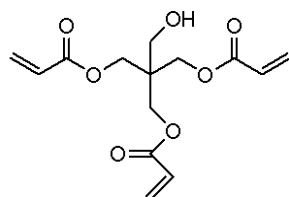
【 0 2 1 1 】

上記の、重合性化合物の構造は、以下に示す通りである。

【 0 2 1 2 】

【 化 2 1 】

重合性化合物 (1)



30

【 0 2 1 3 】

[平版印刷版原版 (1 3) の作製]

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 (3) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0 . 6 g / m² の画像記録層を作製し、平版印刷版原版 (1 3) [実施例 1 1 用] を得た。

【 0 2 1 4 】

< 画像記録層塗布液 (3) >

・ポリマー微粒子水分散液 (1)	2 0 . 0 g	
・赤外線吸収染料 (2) [下記構造]	0 . 2 g	40
・重合開始剤 Irgacure250 (チバスペシャリティケミカルズ製)	0 . 5 g	
・重合性化合物 SR-399 (サートマー社製)	1 . 5 0 g	
・メルカプト - 3 - トリアゾール	0 . 2 g	
・一般式 (1) で表される高分子化合物 (表 5 記載)	4 . 5 g	
・n - プロパノール	5 5 . 0 g	
・2 - ブタノン	1 7 . 0 g	

【 0 2 1 5 】

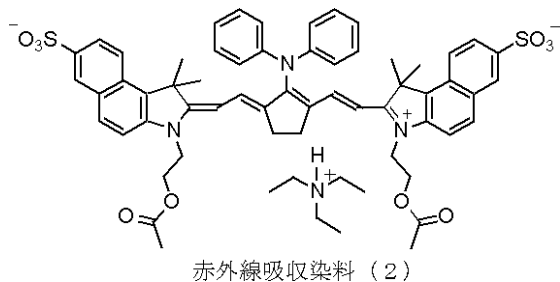
なお、上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

・IRGACURE 250 : (4 - 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 (7 5 質量 % プロピレンカーボネート溶液) 50

・SR-399：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

【0216】

【化22】



10

【0217】

〔ポリマー微粒子水分散液（1）の製造〕

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、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のポリマー微粒子水分散液（1）が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150nmに極大値を有していた。

20

【0218】

ここで、粒径分布は、ポリマー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。

30

【0219】

〔平版印刷版原版（15）及び（16）の作製〕

平版印刷版原版（15）では、感光液（1）の重合性化合物〔トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート〕を本明細書の例示化合物M-16に置き換え、平版印刷版原版（16）では本明細書の例示化合物M-20に置き換えた以外は、平版印刷版原版（1）の作製と同様にして、平版印刷版原版（15）〔実施例13用〕と平版印刷版原版（16）〔実施例14用〕を作製した。

【0220】

〔平版印刷版原版の評価〕

（1）機上現像性

40

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ィルム（株）製Luxel PLATESETER 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。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（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）紙に印刷を100枚行った。

50

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5に示す。

【0221】

(2) 耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、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5に示す。

【0222】

【表5】

表5 実施例3～11、13、14及び比較例3～6

	平版 印刷版 原版	画像 記録層 塗布液	※一般式(1) で表される 高分子化合物	保護層 塗布液	印刷評価結果	
					耐刷性 (万枚)	機上現像性 (枚)
実施例3	(1)	(1)	A-1	(1)	4	13
実施例4	(2)	(1)	A-2	(1)	3.5	13
実施例5	(3)	(1)	A-3	(1)	3.5	13
実施例6	(4)	(1)	A-4	(1)	3.5	13
実施例7	(5)	(1)	A-5	(1)	3.5	13
実施例8	(6)	(1)	A-7	(1)	4	13
実施例9	(7)	(1)	A-8	(1)	4	13
比較例3	(8)	(1)	R-1	(1)	3	20
比較例4	(9)	(1)	R-2	(1)	3	20
比較例5	(10)	(1)	R-3	(1)	3	20
比較例6	(11)	(1)	R-4	(1)	3	20
実施例10	(12)	(2)	A-1	(1)	3.5	16
実施例11	(13)	(3)	A-1	無し	3.5	13
実施例13	(15)	(1)	A-1	(1)	4	13
実施例14	(16)	(1)	A-1	(1)	4	13

※一般式(1)で表される高分子化合物は固形分濃度10質量%に調整

高分子化合物(A-1)は1-メトキシ-2-プロパノール/2-ブタノン(1/1)の混合溶媒で固形分濃度10%に調整したもの

高分子化合物(A-2)～(A-8)および(R-1)～(R-4)は1-メトキシ-2-プロパノール/2-ブタノン(1/1)の混合溶媒の10%(質量)溶液

【0223】

表5より明らかなように、本発明のイソシアヌル酸骨格を有する分岐型のポリマーを用いた実施例では、直鎖状及びイソシアヌル酸骨格を有さない分岐型のポリマーを用いた比較例に比べて現像性と耐刷性が向上している。また本発明のイソシアヌル酸骨格を有する分岐型のポリマーとイソシアヌル酸骨格を有する重合性化合物との組み合わせにより更に現像性と耐刷性が向上している。

【0224】

[実施例15～16及び比較例7～8]

【0225】

[平版印刷版原版(17)の作製]

<支持体の作製>

厚さ 0.3 mm のアルミニウム板を 10 質量% 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 質量% 硝酸水溶液で中和洗浄し、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 質量% 硝酸水溶液中で 300 クーロン / dm^2 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 質量% 水酸化ナトリウム水溶液中に 40 で 5 秒間浸漬後 30 質量% 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 質量% 硫酸水溶液中、電流密度 $2 \text{ A} / \text{dm}^2$ の条件で陽極酸化皮膜の厚さが $2.7 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように、2 分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、 $0.28 \mu\text{m}$ (J I S B 0 6 0 1 による R_a 表示) であった。このようにして得られた支持体を、支持体 A とする。

【 0 2 2 6 】

10

< 支持体 B の作製 >

支持体 A を、純水にポリビニルホスホン酸 (P C A S 社製) を 0.4 質量% 溶解させた 53 の処理液に 10 秒浸漬し、ニップロールにて余剰の処理液を除去した。この後に、カルシウムイオン濃度を 100 ppm 含む 60 の井水にて 4 秒間水洗し、更に 25 の純水で 4 秒間洗浄し、ニップロールにて余剰の純水を除去した。その後の乾燥工程にてアルミニウム板上の水分を完全に除去し、支持体 B を作製した。

【 0 2 2 7 】

下記組成の画像記録層塗布液 (5) を、支持体 B 上に、乾燥塗布質量が $1.4 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥して画像記録層を形成した。〔実施例 15 用〕

20

【 0 2 2 8 】

< 画像記録層塗布液 (5) >

重合性化合物

トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート

(N K エステル A - 9 3 0 0 、新中村化学 (株) 製) 3.33 質量部

高分子化合物 (A - 1) (M w : 4 4 , 0 0 0) 26.7 質量部

増感色素 (D - 1) 0.32 質量部

重合開始剤 (I - 1) 0.61 質量部

連鎖移動剤 (S - 2) 0.57 質量部

N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0.020 質量部

フタロシアニン顔料の分散物 0.71 質量部

〔顔料 : 15 質量%、分散剤としてアリルメタクリレート / メタクリル酸

(モル比 80 / 20) 共重合体 (M w : 60 , 0 0 0) : 10 質量%、

溶剤としてシクロヘキサノン / 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 質量% / 20 質量% / 40 質量% 〕

フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファック F 7 8 0 F ,

大日本インキ化学工業 (株) 製) 0.016 質量部

2 - ブタノン 47 質量部

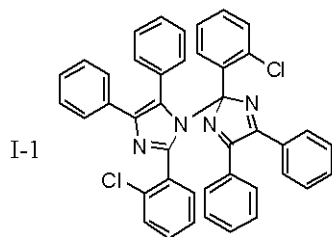
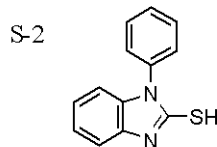
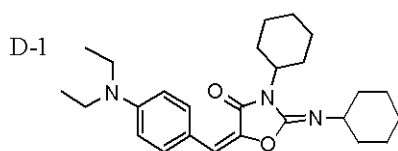
プロピレングリコールモノメチルエーテル 45 質量部

【 0 2 2 9 】

40

30

【化 2 3】



10

【 0 2 3 0】

画像記録層上に、以下の組成を有する保護層塗布液（2）を乾燥塗布量が0.50 g / m²となるようにバーを用いて塗布した後、125 で70秒間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版（17）を作製した。

【 0 2 3 1】

< 保護層塗布液（2）>

- ・ 下記雲母分散液 0.6 g
- ・ スルホン酸変性ポリビニルアルコール 0.8 g
- （ゴーセランCKS-50、日本合成化学（株）製（けん化度：99モル%、平均重合度：300、変性度：約0.4モル%））
- ・ 界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製）0.002 g
- ・ 水 13 g

20

【 0 2 3 2】

（雲母分散液の調製）

水368 gに合成雲母（ソマシフME-100、コープケミカル社製、アスペクト比：1000以上）32 g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）0.5 μmになる迄分散し、雲母分散液を得た。

30

【 0 2 3 3】

〔平版印刷版原版（18）及び（19）の作製〕

高分子化合物A-1をR-1又はR-2に変更した以外は平版印刷版原版（17）と同様にして平版印刷版原版（18）及び（19）〔比較例7、8用〕を作製した。

【 0 2 3 4】

〔平版印刷版原版（20）の作製〕

画像記録層塗布液（5）の重合性化合物トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを上記重合性化合物（1）に変更した以外は平版印刷版原版（17）と同様にして平版印刷版原版（20）〔実施例16用〕を作製した。

【 0 2 3 5】

40

（1）露光、現像及び印刷

上記各平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd.（FFEI社）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（発光波長405 nm±10 nm / 出力30 mW）を搭載〕により画像露光した。画像描画は、解像度2,438 dpiで、富士フイルム（株）製FMスクリーン（TAFETA 20）を用い、網点面積率が50%となるように、版面露光量0.05 mJ / cm²で行った。

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1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

50

現像部 6 と、現像後の P S 版 4 を乾燥する乾燥部 1 0 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 1 左側部分）、挿入口から挿入された P S 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 1 6 により現像部 6 へ搬送される。現像部 6 の現像槽 2 0 内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ 2 2、ブラシローラ 2 4、スクイズローラ 2 6 が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ 2 8 が備えられている。P S 版 4 は搬送ローラ 2 2 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 2 4 を回転させることにより P S 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 P S 版 4 はスクイズローラ（搬出ローラ）2 6 により次の乾燥部 1 0 へ搬送される。

乾燥部 1 0 は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ 3 6、一对の串ローラ 3 8 が設けられている。また、乾燥部 1 0 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 1 0 には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥された P S 版 4 は排出されて、P S 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 2 0 0 μm 、毛の長さ 1 7 mm）を植え込んだ外径 5 0 mm のブラシローラを 1 本有し、搬送方向と同一方向に毎分 2 0 0 回転（ブラシの先端の周速 0 . 5 2 m / s e c）させた。現像液の温度は 3 0 であつた。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度 8 2 c m / m i n（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 8 0 であつた。

【 0 2 3 6 】

次いで、平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水（E U - 3（富士フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール = 1 / 8 9 / 1 0（容量比））と T R A N S - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時 6 0 0 0 枚の印刷速度で、上質紙「しらおい」（日本製紙製）に印刷を行った。

【 0 2 3 7 】

（現像液）

以下の表 6 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 B 1 3（日本乳化剤（株）製）は、ポリオキシエチレン - ナフチルエーテル（オキシエチレン平均数 $n = 1 3$ ）であり、また、アラビアガムは、質量平均モル質量（ M_w ）が 2 0 万のものを使用した。

【 0 2 3 8 】

【表 6】

表 6 現像液 1（pH=9.8）

・O. 2M ホウ酸水溶液	25.00 質量部
・O. 2M 塩化ナトリウム水溶液	25.00 質量部
・O. 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(日澱化学(株):ペノン JE66)	7.00 質量部

【 0 2 3 9 】

（ 2 ）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 7 に示す。

【 0 2 4 0 】

< 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（G r e t a g M a c b e t h 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。

【 0 2 4 1 】

< 耐 刷 性 >

上述した現像性の評価を行った後、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 F M スクリーン 5 0 % 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 1 0 0 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 7 に示す。

【 0 2 4 2 】

【表 7】

表 7 実施例 1 5 ～ 1 6 及び比較例 7 ～ 8

	平版印刷 版原版	画像記録 層塗布液	一般式(1) で表される 化合物	保護層 塗布液	耐刷性 (万枚)	現像時間 (秒)
実施例 15	(17)	(5)	A-1	(2)	4	19
実施例 16	(20)	(5)	A-1	(2)	3.5	22
比較例 7	(18)	(5)	R-1	(2)	3	25
比較例 8	(19)	(5)	R-2	(2)	3	25

【 0 2 4 3 】

表 7 より明らかなように、本発明のイソシヤヌル酸骨格を有する分岐型のポリマーを用いた実施例では、直鎖状及びイソシヤヌル酸骨格を有さない分岐型のポリマーを用いた比較例に比べて現像性と耐刷性が向上している。また本発明のイソシヤヌル酸骨格を有する分岐型のポリマーとイソシヤヌル酸骨格を有する重合性化合物との組み合わせにより更に現像性と耐刷性が向上している。

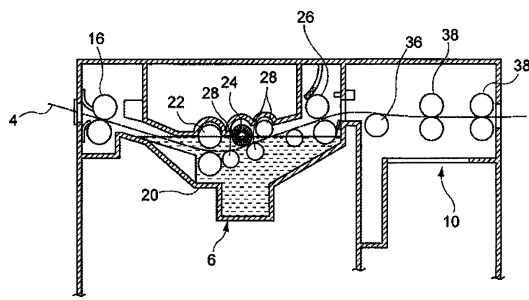
【符号の説明】

【 0 2 4 4 】

- 4 平版印刷版原版（P S 版）
- 6 現像部
- 1 0 乾燥部
- 1 6 搬入ローラ
- 2 0 現像槽
- 2 2 搬送ローラ
- 2 4 ブラシローラ
- 2 6 スクイズローラ（搬出ローラ）
- 2 8 バックアップローラ
- 3 6 ガイドローラ
- 3 8 串ローラ

【図 1】

FIG. 1



フロントページの続き

(72)発明者 森 崇徳

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

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2010-122507(JP,A)
特開昭50-124987(JP,A)
特開昭50-034592(JP,A)
国際公開第2007/099887(WO,A1)
特開2008-225126(JP,A)
特開2006-338043(JP,A)
特開2005-088346(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F	7/038
B41N	1/14
G03F	7/00
G03F	7/035