

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6205500号
(P6205500)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

B 4 1 N 1/14

B 4 1 C 1/10 (2006.01)

B 4 1 C 1/10

G 0 3 F 7/00 (2006.01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

G 0 3 F 7/11 (2006.01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

請求項の数 27 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願2016-550028 (P2016-550028)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月14日 (2015.8.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/072973
 (87) 国際公開番号 W02016/047309
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016.3.31)
 審査請求日 平成28年9月5日 (2016.9.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-197264 (P2014-197264)
 (32) 優先日 平成26年9月26日 (2014.9.26)
 (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 110002505
 特許業務法人航栄特許事務所
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (72) 発明者 大島 篤
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 割石 幸司
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版、その製造方法、及びそれを用いる印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、前記領域以外の領域における前記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 10 mg/m^2 以上多い平版印刷版原版。

【請求項 2】

前記微粒子が、有機樹脂微粒子である請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記有機樹脂微粒子が、ミクロゲルである請求項2に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項 4】

前記有機樹脂微粒子が、熱可塑性微粒子である請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記微粒子が、無機微粒子である請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記無機微粒子が、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物である請求項5に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記平版印刷版原版の端部が、ダレ量Xが $35 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 、ダレ幅Yが $70 \sim 300$

20

μmのダレ形状を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項8】

前記端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域が、更に親水性化合物を含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項9】

前記親水性化合物が、支持体吸着性基を有する化合物である請求項8に記載の平版印刷版原版。

【請求項10】

前記支持体吸着性基を有する化合物が、リン酸化合物又はホスホン酸化合物である請求項9に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項11】

前記リン酸化合物又は前記ホスホン酸化合物が、高分子化合物である請求項10に記載の平版印刷版原版。

【請求項12】

前記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項13】

前記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び微粒子形状の高分子化合物を含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項14】

前記画像記録層が、赤外線吸収剤及び熱可塑性微粒子ポリマーを含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項15】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版的端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、前記領域以外の領域における前記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上多い平版印刷版原版的製造方法であって、

(a)前記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(b)前記微粒子を含有する塗布液を、a工程で形成される前記画像記録層の一部の領域と重なるように塗布する塗布工程、及び、

30

(c)前記塗布液を塗布した領域が、裁断後の平版印刷版原版的端部から内側に5mmまでの範囲にあるように裁断する裁断工程を、

前記支持体上に、a工程、b工程の順で行うか、又は、b工程、a工程の順で行い、その後c工程を行う平版印刷版原版的製造方法。

【請求項16】

a工程の前に、(d)下塗り層を形成する下塗り層形成工程を前記支持体上に行う請求項15に記載の平版印刷版原版的製造方法。

【請求項17】

a工程の後、c工程の前に、(e)保護層を形成する保護層形成工程を前記画像記録層上に行う請求項15又は16に記載の平版印刷版原版的製造方法。

40

【請求項18】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版的端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、前記領域以外の領域における前記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上多い平版印刷版原版的製造方法であって、

(a)前記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、及び

(f)前記微粒子を含有する塗布液を、前記平版印刷版原版的端部から内側に5mmまでの領域に塗布する塗布工程を、

前記支持体上に、a工程、f工程の順で行う平版印刷版原版的製造方法。

【請求項19】

50

a工程の前に、(d)下塗り層を形成する下塗り層形成工程を前記支持体上に行う請求項18に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項20】

a工程の後、f工程の前に、(e)保護層を形成する保護層形成工程を前記画像記録層上に行う請求項18又は19に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項21】

前記微粒子を含有する塗布液が、更に親水性化合物を含有する請求項15～20のいずれか1項に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項22】

前記親水性化合物が、支持体吸着性基を有する化合物である請求項21に記載の平版印刷版原版の製造方法。

10

【請求項23】

前記親水性化合物が、リン酸化合物又はホスホン酸化合物である請求項22に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項24】

前記リン酸化合物又は前記ホスホン酸化合物が、高分子化合物である請求項23に記載の平版印刷版原版の製造方法。

【請求項25】

請求項15～24のいずれか1項に記載の製造方法により得られた平版印刷版原版。

【請求項26】

20

請求項1～14及び25のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光し、印刷インキ及び湿し水を供給して印刷機上で画像記録層の未露光部を除去し、印刷を行う印刷方法。

【請求項27】

前記平版印刷版原版の幅よりも広い印刷用紙を用いて印刷する請求項26に記載の印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版、その製造方法、及びそれを用いる印刷方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、平版印刷版の作製においては、CTP(コンピュータ・トゥ・プレート)技術による画像露光が行われるようになってきている。即ち、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が走査露光される。これに伴って、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。

【0003】

更に、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問題がクローズアップされている。これに伴い、現像処理の簡易化又は無処理化が指向されている。簡易な現像処理の一つとして、「機上現像」と呼ばれる方法が提案されている。即ち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像処理は行わず、そのまま印刷機に装着し、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。

40

【0004】

平版印刷版原版においては、画像形成層中に疎水性熱可塑性重合体粒子を含有させることが知られている(特許文献1参照)。また、有機樹脂微粒子を主成分として含有する層を支持体と感光層の間に設けることが知られている(特許文献2参照)。

【0005】

また、平版印刷版を用いて印刷する場合、通常の枚葉印刷機のように印刷版のサイズよ

50

りも小さい紙への印刷においては、印刷版の端部は紙面外の位置にあるので端部が印刷品質に影響することはない。しかし、新聞印刷のような輪転機を用いてロール状の紙に連続して印刷する場合には、印刷版の端部はロール紙面内にあるため、端部に付着したインキが紙に転写されて線状の汚れ（エッジ汚れ）を発生させ、印刷物の商品価値を著しく損ねることになる。

【 0 0 0 6 】

機上現像型平版印刷版原版におけるエッジ汚れを防止する方法として、新聞印刷用の機上現像型平版印刷版原版の端部から 1 c m 以内の領域を有機溶剤及び親水性樹脂を含有する液で処理することが提案されている（特許文献 3 参照）。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 日本国特許第 2 9 3 8 3 9 7 号公報

【 特許文献 2 】 日本国特開 2 0 0 8 - 2 5 6 7 4 2 号公報

【 特許文献 3 】 日本国特開 2 0 1 1 - 1 7 7 9 8 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかし、特許文献 3 に記載の技術によるとエッジ汚れはある程度良化するものの、処理済みの平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合、処理領域がこれに接する別の平版印刷版原版の支持体裏面に接着する場合があることが判明した。その結果、平版印刷版原版を分離する際に、画像記録層が剥離して、別の平版印刷版原版の支持体裏面に転写する。その結果、支持体裏面の転写物が、露光機（セッター）、パンチベンダー、印刷機の版胴などを汚染するなどの問題が発生する。

20

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、エッジ汚れを生じず、平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合でも、画像記録層の転写が防止された平版印刷版原版、その製造方法、及びそれを用いた印刷方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

30

（ 1 ）支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版の端部から内側に 5 m m までの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、上記領域以外の領域における上記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 $10\text{ mg} / \text{m}^2$ 以上多い平版印刷版原版。

【 0 0 1 1 】

（ 2 ）上記微粒子が、有機樹脂微粒子である（ 1 ）に記載の平版印刷版原版。

（ 3 ）上記有機樹脂微粒子が、ミクロゲルである（ 2 ）に記載の平版印刷版原版。

（ 4 ）上記有機樹脂微粒子が、熱可塑性微粒子である（ 2 ）に記載の平版印刷版原版。

（ 5 ）上記微粒子が、無機微粒子である（ 1 ）に記載の平版印刷版原版。

（ 6 ）上記無機微粒子が、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物である（ 5 ）に記載の平版印刷版原版。

40

（ 7 ）上記平版印刷版原版の端部が、ダレ量 X が $35 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 、ダレ幅 Y が $70 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ のダレ形状を有する（ 1 ）～（ 6 ）のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

（ 8 ）上記端部から内側に 5 m m までの画像記録層側版面の領域が、更に親水性化合物を含有する（ 1 ）～（ 7 ）のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

（ 9 ）上記親水性化合物が、支持体吸着性基を有する化合物である（ 8 ）に記載の平版印刷版原版。

（ 10 ）上記支持体吸着性基を有する化合物が、リン酸化合物又はホスホン酸化合物である（ 9 ）に記載の平版印刷版原版。

50

(1 1) 上記リン酸化合物又は上記ホスホン酸化合物が、高分子化合物である (1 0) に記載の平版印刷版原版。

(1 2) 上記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する (1) ~ (1 1) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

(1 3) 上記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び微粒子形状の高分子化合物を含有する (1) ~ (1 1) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

(1 4) 上記画像記録層が、赤外線吸収剤及び熱可塑性微粒子ポリマーを含有する請求項 (1) ~ (1 1) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

(1 5) 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版的端部から内側に 5 mm までの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、上記領域以外の領域における上記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上多い平版印刷版原版的製造方法であって、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(b) 上記微粒子を含有する塗布液を、a 工程で形成される上記画像記録層の一部の領域と重なるように塗布する塗布工程、及び、

(c) 上記塗布液を塗布した領域が、裁断後の平版印刷版原版的端部から内側に 5 mm までの範囲にあるように裁断する裁断工程を、

上記支持体上に、a 工程、b 工程の順で行うか、又は、b 工程、a 工程の順で行い、その後 c 工程を行う平版印刷版原版的製造方法。

(1 6) a 工程の前に、(d) 下塗り層を形成する下塗り層形成工程を上記支持体上に行う (1 5) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(1 7) a 工程の後、c 工程の前に、(e) 保護層を形成する保護層形成工程を上記画像記録層上に行う (1 5) 又は (1 6) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(1 8) 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版的端部から内側に 5 mm までの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、上記領域以外の領域における上記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上多い平版印刷版原版的製造方法であって、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、及び

(f) 上記微粒子を含有する塗布液を、上記平版印刷版原版的端部から内側に 5 mm までの領域に塗布する塗布工程を、

上記支持体上に、a 工程、f 工程の順で行う平版印刷版原版的製造方法。

(1 9) a 工程の前に、(d) 下塗り層を形成する下塗り層形成工程を上記支持体上に行う (1 8) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 0) a 工程の後、f 工程の前に、(e) 保護層を形成する保護層形成工程を上記画像記録層上に行う (1 8) 又は (1 9) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 1) 上記微粒子を含有する塗布液が、更に親水性化合物を含有する (1 5) ~ (2 0) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 2) 上記親水性化合物が、支持体吸着性基を有する化合物である (2 1) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 3) 上記親水性化合物が、リン酸化合物又はホスホン酸化合物である (2 2) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 4) 上記リン酸化合物又は上記ホスホン酸化合物が、高分子化合物である (2 3) に記載の平版印刷版原版的製造方法。

(2 5) (1 5) ~ (2 4) のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られた平版印刷版原版。

(2 6) (1) ~ (1 4) 及び (2 5) のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版的画像露光し、印刷インキ及び湿し水を供給して印刷機上で画像記録層の未露光部を除去し、印刷を行う印刷方法。

(2 7) 上記平版印刷版原版的幅よりも広い印刷用紙を用いて印刷する (2 6) に記載の印刷方法。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、エッジ汚れを生じず、平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合でも、画像記録層の転写が防止された平版印刷版原版、その製造方法、及びそれを用いた印刷方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】裁断された平版印刷版原版の端部の断面形状を示す模式図である。

【図2】スリッター装置の裁断部の1例を示す概念図である。

【図3】平版印刷版用支持体の製造における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。 10

【図4】平版印刷版用支持体の製造における交流を用いる電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図5】平版印刷版用支持体の製造における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域に含まれる微粒子の単位面積当たりの含有量が、上記領域以外の領域における上記微粒子の単位面積当たりの含有量より、 10 mg/m^2 以上多いことを特徴としている。 20

【0015】

従来の平版印刷版原版において、その構成層、例えば、下塗り層（中間層とも云う）、画像記録層（画像形成層とも云う）、保護層（オーバーコート層とも云う）に微粒子を含有させることは知られているが、いずれの場合も、微粒子は平版印刷版原版の面内においてほぼ均一に存在している。即ち、平版印刷版原版の中央部分と端部分において、微粒子の含有量は実質的に差がない。

【0016】

これに対して、本発明に係る平版印刷版原版においては、平版印刷版原版の端部領域のみに上記微粒子を含有する塗布液を塗布するなどの手段により、端部領域における微粒子の含有量が、端部領域以外の領域に比べて意図的に多くなっていることが特徴である。具体的には、平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量が、上記領域以外の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量より 10 mg/m^2 以上多いことが特徴である。平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量と上記領域以外の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量との差を、上記の様に特定することにより、優れたエッジ汚れ防止性を有し、かつ画像記録層の転写が防止された平版印刷版原版が得られる。 30

上記微粒子含有量の差は、好ましくは $10 \sim 5000\text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 1000\text{ mg/m}^2$ 、特に好ましくは $50 \sim 500\text{ mg/m}^2$ である。 40

【0017】

ここで、平版印刷版原版の端部とは、平版印刷版原版の製造過程において、シート状に裁断される工程などにより形成される縁の部分を意味する。シート状平版印刷版原版は上下左右4つの端部を有する。本発明に係る高い微粒子含有量を有する端部の数は、エッジ汚れ防止の観点から、印刷用紙の大きさとの関連で1～4である。例えば、新聞印刷の場合には、通常、印刷用紙面内となる平版印刷版原版の対向する2辺が端部に該当する。

【0018】

また、端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域には、画像記録層のみならず、支持体の画像記録層側に設けられる全ての層が含まれる。従って、端部から内側に5 50

mmまでの画像記録層側版面の領域における微粒子の単位面積当たりの含有量とは、平版印刷版原版の画像記録層側における端部から平版印刷版原版の内側方向に5mmまでの領域において単位面積当たり存在する微粒子の総含有量を意味する。同様に、上記領域以外の領域における微粒子の単位面積当たりの含有量は、当該領域において単位面積当たり存在する微粒子の総含有量を意味する。

【0019】

以下、本発明に係る平版印刷版原版において、端部から内側に5mmまでの領域を端部領域ともいう。また、端部領域以外の領域をその他の領域ともいう。

端部領域及びその他の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量は、以下のようにして定めることができる。

10

平版印刷版原版の端部領域及びその他の領域に該当する試料を準備し、各試料について支持体上の全塗布膜を水、有機溶剤又はこれらの混合物などの溶媒を用いて脱膜し、脱膜溶液に遠心分離操作を施して微粒子を分離し、微粒子の質量を測定し、質量を単位面積(m^2)あたりに換算することにより端部領域及びその他の領域の単位面積当たりの微粒子の含有量を決定することができる。

脱膜溶液から微粒子を分離するには、通常の微粒子分離方法が用いられる。例えば、フィルタなどによりろ過する方法、遠心分離機によって微粒子を沈降させて濃縮する方法などが挙げられる。フィルタろ過の装置は、例えば、減圧あるいは加圧ろ過のような装置を用いることができる。好ましいフィルタとしては、ろ紙、ナノフィルタ、ウルトラフィルタなどを挙げることができる。遠心分離機は微粒子を沈降させることができる装置であればよく、例えば、汎用の装置の他にもスキミング機能(回転中に上澄み層を吸引し、系外に排出する機能)付きのものや、連続的に固形物を排出する連続遠心分離機などが挙げられる。

20

【0020】

遠心分離に使用する溶剤は、微粒子を溶解せず、他の塗布成分を溶解する溶剤が適当である。特に、水、水に可溶な有機溶剤などの画像記録層の形成時に用いられる溶剤が好ましい。例えば、後述する画像記録層Cの形成において記載する溶剤が挙げられる。

遠心分離条件は、遠心力(重力加速度の何倍の遠心加速度がかかるかを表す値)で50~50000が好ましく、100~40000がより好ましく、150~30000が特に好ましい。遠心分離時の温度は、使用する溶媒種によるが、-10~80が好ましく、-5~70がより好ましく、0~60が特に好ましい。

30

また、溶剤の除去工程としては、デカンテーションによる除去が一般的であるが、真空凍結乾燥により溶剤を昇華させて濃縮する方法、加熱ないし減圧による溶剤を乾燥させて濃縮する方法、これらを組合せた方法などを用いることもできる。

【0021】

[微粒子]

本発明に係る平版印刷版原版の端部領域に含有される微粒子は、平版印刷版原版中で微粒子状に存在する限り、有機微粒子及び無機微粒子のいずれでもよい。平版印刷版原版の構成層、例えば、下塗り層、画像記録層、保護層に含有されることが知られている各種の微粒子を用いてもよい。微粒子の存在により、機上現像型平版印刷版原版においては、湿し水の浸透性が向上し、機上現像が促進されることで、エッジ汚れが解消され则认为られる。

40

【0022】

<有機微粒子>

本発明に係る微粒子の中で、有機微粒子としては、有機樹脂微粒子、例えば、ミクロゲル(架橋ポリマー微粒子)、熱可塑性微粒子が好ましく用いられる。

【0023】

<ミクロゲル>

ミクロゲルは、水性媒体に分散された反応性又は非反応性の樹脂粒子である。ミクロゲルは、その粒子中又は粒子表面に、好ましくは粒子表面に重合性基を有することにより、

50

反応性マイクロゲルとした態様であってもよい。

【0024】

粒子を構成する樹脂は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、ポリウレア及びポリウレタンがより好ましく、ポリウレタンが特に好ましい。

【0025】

マイクロゲルは公知の方法で調製することができる。例えば、多価アルコールとジイソシアネートの付加体にエチレン性不飽和基を有する1価アルコールを反応させて、少量の界面活性剤と共に酢酸エチルに溶解して油性成分を調製する。水性成分として、ポリビニルアルコールの水溶液を調製する。油性成分及び水性成分を混合し、機械式攪拌機により高速攪拌して乳化分散し、固形分濃度を調整してマイクロゲルが得られる。

10

【0026】

<熱可塑性微粒子>

熱可塑性微粒子としては、例えば、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号公報などに記載の熱可塑性微粒子を好ましく挙げるができる。

【0027】

熱可塑性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あるいはコポリマー又はこれらの混合物を挙げるができる。この中で、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が好ましい。

20

【0028】

<無機微粒子>

本発明に係る微粒子の中で、無機微粒子としては、金属並びに金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、有機酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合化合物等が挙げられる。具体的には、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも2種以上の複合化合物等が挙げられる。好ましくは、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物等が挙げられる。

30

【0029】

本発明に係る微粒子の形状は、球状、針状、平板状、羽毛状、鎖状（数珠状）、不定形等如何なる形状のものでもよいが、球状のものが好ましい。

40

微粒子の粒子径は、平均粒子径として、5 μm 以下が好ましく、0.005 ~ 3 μm がより好ましく、0.01 ~ 2 μm が特に好ましい。

粒子径の測定には、公知の方法を使用することができる。具体的には、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法、静的光散乱法、動的画像法、静的画像法、画像解析法、電子顕微鏡法などが挙げられる。例えば、微粒子含有液を粒子濃度が0.1 ~ 1重量%になるように蒸留水などで希釈して、市販の平均粒子サイズ測定機（例えば、LA-910（株）堀場製作所製）で容易に測定することができる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり好ましい。また、平版印刷版原版においては、例えば、平版印刷版原版の切片を電子顕微鏡等で観察する方法や画像解析

50

する方法などが容易に粒子サイズを測定できるため好ましい。

上記微粒子の粒子径は、レーザー回折・散乱法（測定装置：LA-910、（株）堀場製作所製）を用いて測定した数値である。

【0030】

本発明に係る微粒子は、平版印刷版原版を構成する支持体上から最上層上までのいずれかの位置に含有させることができる。例えば、平版印刷版原版が支持体上に、下塗り層、画像記録層、保護層をこの順に有する場合、微粒子は、支持体と下塗り層の間、下塗り層中、下塗り層と画像記録層の間、画像記録層中、画像記録層と保護層の間、保護層中及び保護層上のいずれの位置に存在していてもよい。また、微粒子は複数の位置に存在していてもよく、上記構成の平版印刷版原版の場合、例えば、支持体と下塗り層の間及び下塗り層中、支持体と下塗り層の間及び下塗り層中及び下塗り層と画像記録層の間、保護層中及び保護層上に存在していてもよい。本発明に関わる微粒子の含有位置は、エッジ汚れの原因と推定される支持体上での画像記録層の残存を防止するため、支持体と画像記録層との間に存在することが好ましい。具体的には、支持体と下塗り層の間、下塗り層中、下塗り層と画像記録層の間、支持体と下塗り層の間及び下塗り層中、支持体と下塗り層の間及び下塗り層中及び下塗り層と画像記録層の間に存在することが好ましい。微粒子を平版印刷版原版の特定位置に存在させるには、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の特定位置に適用することにより行うことができる。具体的な方法については、平版印刷版原版の製造方法として後述する。

10

【0031】

本発明に係る端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域は、更に親水性化合物を含有することが好ましい。親水性化合物は、後述するダレ形状形成時に発生しうるクラックを親水化することにより、そこに印刷インキが溜まることにより生じる汚れを防止する効果を有する。

20

親水性化合物としては、水溶性の化合物が好ましい。水溶性化合物としては、20の水100gに0.5g以上溶解する化合物であれば、どのような化合物でも用いることができる。20の水100gに2g以上溶解する化合物がより好ましい。

【0032】

親水性化合物は、支持体吸着性基を有することが好ましい。支持体吸着性基は、平版印刷版原版の支持体表面に吸着可能な吸着性基であり、好ましい例としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 基、 $-OPO_3H_2$ 基、 $-CONHSO_2$ -基、 $-SO_2NHSO_2$ -基、 $-COCH_2COCH_3$ 基が挙げられる。この中で、 $-PO_3H_2$ 基及び $-OPO_3H_2$ 基が特に好ましい。以下に、 $-PO_3H_2$ 基及び $-OPO_3H_2$ 基を有する化合物である、リン酸化合物及びホスホン酸化合物について詳しく記載する。

30

【0033】

（リン酸化合物）

リン酸化合物は、リン酸、その塩、そのエステルなどを含む。例えば、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムが好ましく用いられる。

40

【0034】

リン酸化合物としては、高分子化合物が好ましく、リン酸モノエステル基を有する高分子化合物がより好ましい。塗布性に優れた微粒子含有塗布液が得られる。

リン酸エステル基を有する高分子化合物としては、分子内にリン酸エステル基を有する単量体の1種以上からなる重合体、又は、リン酸エステル基を含む1種以上の単量体及びリン酸エステル基を含まない1種以上の単量体との共重合体、リン酸エステル基を有さない高分子にポリマー反応によりリン酸エステル基を導入した高分子などが挙げられる。

リン酸エステル基を有する単量体としては、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）

50

アシッドホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシプロオキシエチレングリコール)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピレングリコールメタクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェートなどが挙げられる。上記単量体の中でも、エッジ汚れ防止を助成する観点から、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートが好ましく用いられる。代表的な市販品としては、ライトエステルP-1M(共栄化学(株)製)、ホスマーPE(ユニケミカル(株)製)が挙げられる。

10

【0035】

上記共重合体におけるリン酸エステル基を有さない単量体としては、親水性基を有する単量体が好ましい。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基が挙げられ、中でも、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、アミド基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1~20個有するアルキレンオキシド構造がより好ましく、エチレンオキシド単位を2~10個有するポリエチレンオキシド構造が更に好ましい。例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド等が挙げられる。

20

【0036】

リン酸エステル基を有する高分子化合物において、リン酸エステル基を有する繰り返し単位の割合は、好ましくは1~100モル%、より好ましくは5~100モル%、更に好ましくは10~100モル%である。

リン酸エステル基を有する高分子化合物の重量平均分子量は、5,000~1,000,000が好ましく、7,000~700,000がより好ましく、10,000~500,000が特に好ましい。

30

【0037】

(ホスホン酸化合物)

ホスホン酸化合物は、ホスホン酸、その塩、そのエステルなどを含む。例えば、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、メチルホスホン酸メチル、エチルホスホン酸メチル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸メチルなどのアルキルホスホン酸モノアルキルエステル及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等のアルキレンジホスホン酸及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、ポリビニルホスホン酸が挙げられる。

40

【0038】

ホスホン酸化合物としては高分子化合物が好ましい。塗布性に優れた微粒子含有塗布液が得られる。

ホスホン酸化合物として好ましい高分子化合物としては、ポリビニルホスホン酸、分子内にホスホン酸基又はホスホン酸モノエステル基を有する1種以上の単量体からなる重合体、ホスホン酸基又はホスホン酸モノエステル基を有する1種以上の単量体及びホスホン酸基又はホスホン酸モノエステル基を含まない1種以上の単量体との共重合体等が挙げられる。

ホスホン酸基を有する単量体としては、ビニルホスホン酸、エチルホスホン酸モノビニルエステル、アクリロイルアミノメチルホスホン酸、3-メタクリロイルオキシプロピル

50

ホスホン酸などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

上記高分子化合物としては、ホスホン酸エステル基を有する単量体の単独重合体、共重合体のどちらも用いられる。共重合体としては、例えば、ホスホン酸エステル基を有する単量体と親水性基を有する単量体との共重合体や、ホスホン酸エステル基を有する単量体とホスホン酸エステル基と親水性基のどちらも含まない単量体との共重合体が使用できる。

上記共重合体における親水性基を有する単量体の親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基が挙げられ、中でも、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、アミド基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキレンオキシド単位を 1 ~ 2 0 個有するアルキレンオキシド構造がより好ましく、エチレンオキシド単位を 2 ~ 1 0 個有するポリエチレンオキシド構造が更に好ましい。例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート、N - イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミドなどが挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

ホスホン酸エステル基を有する高分子化合物において、ホスホン酸エステル基を有する繰り返し単位の割合は、1 ~ 1 0 0 モル%、より好ましくは 3 ~ 1 0 0 モル%、更に好ましくは 5 ~ 1 0 0 モル%である。

ホスホン酸エステル基を有する高分子化合物の重量平均分子量は、5,000 ~ 1,000,000 が好ましく、7,000 ~ 700,000 がより好ましく、10,000 ~ 500,000 が特に好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

上記親水性化合物を端部から内側に 5 mm までの画像記録層側版面の領域に含有させるには、上記微粒子を平版印刷版原版に適用する際に一緒に行うことが作業性の観点から好ましい。具体的には、微粒子を含有する塗布液に親水性化合物を加え、塗布することにより、容易に行うことができる。

【 0 0 4 2 】

[平版印刷版原版]

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層を有する。平版印刷版原版は、必要により、支持体と画像記録層との間に下塗り層、画像記録層の上に保護層を有してもよい。

30

【 0 0 4 3 】

[画像記録層]

平版印刷版原版の画像記録層は、その非画像部が、印刷機上で酸性 ~ アルカリ性の湿し水及び印刷インキの少なくとも 1 方により除去される画像記録層である。

本発明の 1 つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する画像記録層 (以下、画像記録層 A ともいう) である。

本発明のもう 1 つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び微粒子形状の高分子化合物を含有する画像記録層 (以下、画像記録層 B ともいう) である。

40

本発明の更にもう 1 つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤及び熱可塑性微粒子ポリマーを含有する画像記録層 (以下、画像記録層 C ともいう) である。

【 0 0 4 4 】

(画像記録層 A)

画像記録層 A は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する。以下、画像記録層 A の構成成分について説明する。

【 0 0 4 5 】

< 赤外線吸収剤 >

50

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後述の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。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760 ~ 1200 nm に吸収極大を有する染料又は顔料が好ましく、染料がより好ましい。

【0046】

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、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、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。

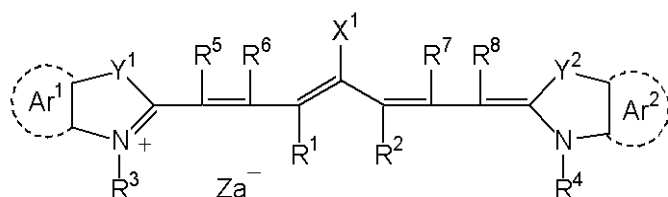
10

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、スクアリリウム色素、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。

【0047】

【化1】

一般式(a)



20

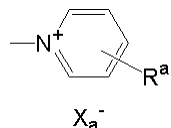
【0048】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 R^9 及び R^{10} 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6~10のアリール基、炭素原子数1~8のアルキル基、水素原子を表し、また R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。なかでもフェニル基が好ましい($-NPh_2$)。 X^2 は酸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、ヘテロアリール基、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。以下に示す基において、 Xa^- は後述する Za^- 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。

30

【0049】

【化2】



【0050】

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 は互いに連結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。

40

【0051】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示

50

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、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、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

10

【0052】

好ましく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]に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落番号[0016]~[0021]、特開2002-040638号公報の段落番号[0012]~[0037]に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落番号[0034]~[0041]、特開2008-195018号公報の段落番号[0080]~[0086]に記載の化合物、最も好ましくは特開2007-90850号公報の段落番号[0035]~[0043]に記載の化合物が挙げられる。

20

また特開平5-5005号公報の段落番号[0008]~[0009]、特開2001-222101号公報の段落番号[0022]~[0025]に記載の化合物も好ましく使用することが出来る。

【0053】

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。

【0054】

顔料の粒径は0.01~1μmが好ましく、0.01~0.5μmがより好ましい。顔料を分散するには、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が利用できる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)などに記載されている。

30

【0055】

赤外線吸収剤は1種のみを用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

赤外線吸収剤の含有量は、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、より好ましくは0.1~20質量部、特に好ましくは0.2~10質量部である。

【0056】

<重合開始剤>

重合開始剤は、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。重合開始剤としては、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。

40

【0057】

具体的には、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)オニウム塩化合物が挙げられる。

【0058】

(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[0

50

022] ~ [0023]に記載の化合物が好ましい。

【0059】

(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。

【0060】

(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。

【0061】

(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。

【0062】

(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。

【0063】

(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)ヘキサアリアルビ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。

【0064】

(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。

【0065】

(i)ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0066】

(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。

【0067】

(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号公報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, 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。

【0068】

重合開始剤の中で、好ましい化合物として、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩及びスルホニウム塩が挙げられる。

【0069】

10

20

30

40

50

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シルホナート、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。

10

【0070】

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)ベンゼンシルホナート、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。

20

【0071】

また、有機ホウ酸塩化合物も好ましく用いられる。有機ホウ酸塩化合物の具体例としては、テトラフェニルボレート塩、テトラトリルボレート塩、テトラキス(4-メトキシフェニル)ボレート塩、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート塩、テトラキス(4-クロロフェニル)ボレート塩、テトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート塩、テトラキス(2-チエニル)ボレート塩、テトラキス(4-フェニルフェニル)ボレート塩、テトラキス(4-t-ブチルフェニル)ボレート塩、エチルトリフェニルボレート塩、ブチルトリフェニルボレート塩等が挙げられる。耐刷性、調子再現性及び経時安定性の両立の観点からは、テトラフェニルボレート塩が好ましい。ボレート化合物のカウンターカチオンとしては、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、アジニウムカチオン等公知のカチオンが挙げられる。

30

【0072】

重合開始剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、0.8～20質量%が特に好ましい。この範囲でより良好な感度と印刷時の非画像部のより良好な汚れ難さが得られる。

【0073】

<重合性化合物>

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有する。

40

【0074】

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

50

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。

【 0 0 7 5 】

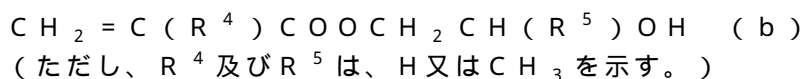
また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表 2 0 0 6 - 5 0 8 3 8 0 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 3 4 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 2 5 6 8 5 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 2 2 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 6 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 7 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 8 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 9 4 9 3 5 号公報、特開 2 0 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、を含む参照文献に記載されている。

【 0 0 7 6 】

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。

【 0 0 7 7 】

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 4 8 - 4 1 7 0 8 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 (b) 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。



【 0 0 7 8 】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号公報、特開 2 0 0 3 - 3 4 4 9 9 7 号公報、特開 2 0 0 6 - 6 5 2 1 0 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 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 5 0 2 1 1 号公報、特開 2 0 0 7 - 9 4 1 3 8 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、US 7 1 5 3 6 3 2 号公報、特表平 8 - 5 0 5 9 5 8 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 2 1 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 2 3 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。

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

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。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5～75質量%、更に好ましくは10～70質量%、特に好ましくは15～60質量%の範囲で使用される。

10

【 0 0 8 1 】

< バインダーポリマー >

バインダーポリマーは、主として画像記録層の膜強度を向上させる目的で用いられる。バインダーポリマーは、従来公知のものを使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂などが好ましい。

【 0 0 8 2 】

好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性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。

20

【 0 0 8 3 】

架橋性官能基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、架橋性官能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やポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいは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を利用できる。

【 0 0 8 4 】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは0.25～7.0mmol、特に好ましくは0.5～5.5mmolである。

30

【 0 0 8 5 】

また、バインダーポリマーは親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と機上現像性の両立が可能になる。

【 0 0 8 6 】

親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1～9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには、例えば、親水性基を有するモノマーを共重合することにより行うことができる。

40

【 0 0 8 7 】

バインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入することもできる。例えば、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合することにより行うことができる。

【 0 0 8 8 】

バインダーポリマーは、質量平均モル質量（ M_w ）が2000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましく、1万～30万であることが更に好ましい。

【 0 0 8 9 】

50

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、3～90質量%が適当であり、5～80質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。

【0090】

バインダーポリマーの好ましい例として、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物が挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物（以下、特定高分子化合物ともいう）を画像記録層に含有することにより、湿し水の浸透性が促進され、機上現像性が向上する。

【0091】

特定高分子化合物の主鎖を構成する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特にアクリル樹脂が好ましい。

【0092】

特定高分子化合物は、パーフルオロアルキル基を実質的に含まないものである。「パーフルオロアルキル基を実質的に含まない」とは、高分子化合物中のパーフルオロアルキル基として存在するフッ素原子の質量比が0.5質量%より少ないものであり、含まないものが好ましい。フッ素原子の質量比は元素分析法により測定される。

また、「パーフルオロアルキル基」とは、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換され基である。

【0093】

ポリオキシアルキレン鎖におけるアルキレンオキサイド（オキシアルキレン）としては炭素原子数が2～6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド（オキシエチレン）又はプロピレンオキサイド（オキシプロピレン）がより好ましく、エチレンオキサイドが更に好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖、すなわち、ポリ（アルキレンオキサイド）部位におけるアルキレンオキサイドの繰返し数は2～50が好ましく、4～25がより好ましい。

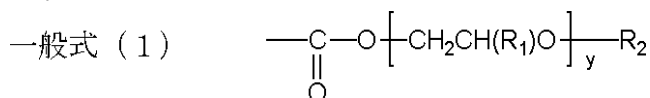
アルキレンオキサイドの繰返し数が2以上であれば湿し水の浸透性が十分向上し、また、繰返し数が50以下であれば摩耗による耐刷性が低下することがなく、好ましい。

【0094】

ポリ（アルキレンオキサイド）部位は、高分子化合物の側鎖として、下記一般式（1）で表される構造で含有されることが好ましい。より好ましくは、アクリル樹脂の側鎖として、下記一般式（1）で表される構造で含有される。

【0095】

【化3】



【0096】

一般式（1）中、yは2～50が好ましく、4～25の範囲がより好ましい。R₁は水素原子又はアルキル基を表し、R₂は水素原子又は有機基を表す。有機基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基が挙げられる。

一般式（1）において、R₁は水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。R₂は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【0097】

特定高分子化合物は、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。高分子化合物に架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基

10

20

30

40

50

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高分子化合物の例としては、ポリ - 1, 4 - ブタジエン、ポリ - 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高分子化合物の例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル若しくはアミドの高分子化合物であって、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高分子化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 8 】

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、 - (CH₂)_n CR¹ = CR² R³、 - (CH₂ O)_n CH₂ CR¹ = CR² R³、 - (CH₂ CH₂ O)_n CH₂ CR¹ = CR² R³、 - (CH₂)_n NH - CO - O - CH₂ CR¹ = CR² R³、 - (CH₂)_n - O - CO - CR¹ = CR² R³ 及び (CH₂ CH₂ O)₂ - X (式中、R¹ ~ R³ 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、R¹ と R² 又は R³ 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。) が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

エステル残基の具体例としては、 - CH₂ CH = CH₂ (特公平 7 - 21633 号公報に記載されている。)、 - CH₂ CH₂ O - CH₂ CH = CH₂、 - CH₂ C (CH₃) = CH₂、 - CH₂ CH = CH - C₆H₅、 - CH₂ CH₂ O CO CH = CH - C₆H₅、 - CH₂ CH₂ - NHCOO - CH₂ CH = CH₂ 及び CH₂ CH₂ O - 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、 - CH₂ CH = CH₂、 - CH₂ CH₂ - Y (式中、Y はシクロヘキセン残基を表す。)、 - CH₂ CH₂ - OCO - CH = CH₂ が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

特定高分子化合物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 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、特に好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol 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。

【 0 1 0 2 】

特定高分子化合物は、画像強度などの諸性能を向上させる目的で、特定高分子化合物本来の効果を損なわない限りにおいて、更に、共重合成分を含んでいてもよい。好ましい共重合成分としては、下記一般式 (2) で表されるものを挙げることができる。

【 0 1 0 3 】

【 化 4 】



【 0 1 0 4 】

一般式 (2) において、R²¹ は水素原子又はメチル基を表す。R²² は置換基を表す

。

R^{22} の好ましい例としては、エステル基、アミド基、シアノ基、ヒドロキシ基、又はアリール基が挙げられる。なかでも、エステル基、アミド基、又は置換基を有してよいフェニル基が好ましい。フェニル基の置換基としては、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アセトキシメチル基などが挙げられる。

【0105】

一般式(2)で表される共重合成分としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、N-置換アクリルアミド類、N-置換メタクリルアミド類、N,N-2置換アクリルアミド類、N,N-2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などが挙げられる。好ましくは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、N-置換アクリルアミド類、N-置換メタクリルアミド類、N,N-2置換アクリルアミド類、N,N-2置換メタクリルアミド類、スチレン類、などが挙げられる。アクリロニトリル類が耐刷性の観点より好ましい。

10

【0106】

特定高分子化合物を構成する全繰り返し単位に対する、ポリ(アルキレンオキサイド)部位を有する繰り返し単位の比率は、特に限定されないが、好ましくは0.5~80モル%、より好ましくは0.5~50モル%である。

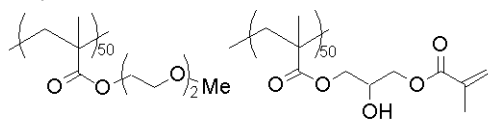
【0107】

以下に特定高分子化合物の具体例A-1~A-19を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお繰り返し単位の比はモル比である。下記具体例中、Meはメチル基を表す。

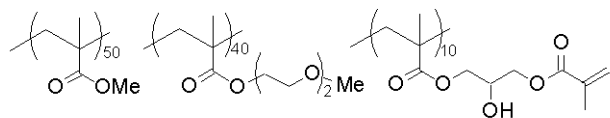
20

【0108】

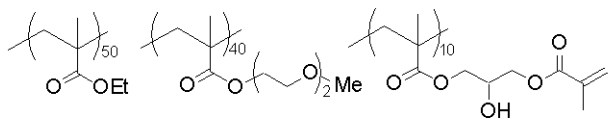
【化 5】



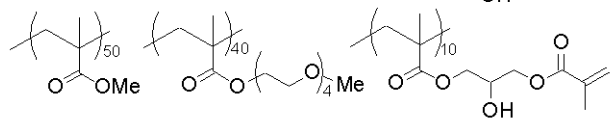
A-1 Mw6.0万



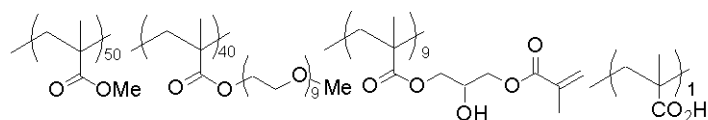
A-2 Mw6.0万



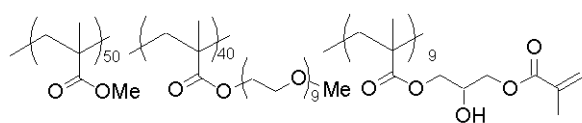
A-3 Mw6.0万



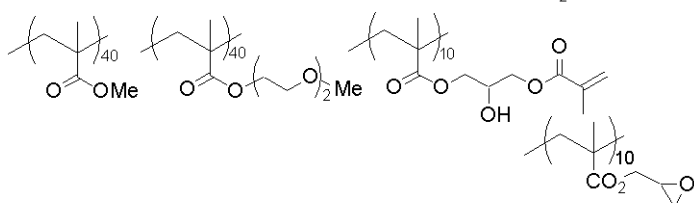
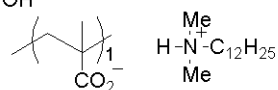
A-4 Mw6.0万



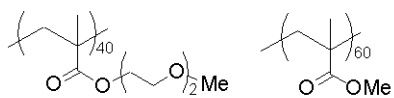
A-5 Mw5.5万



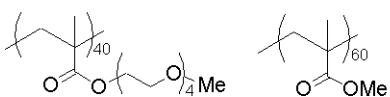
A-6 Mw5.5万



A-7 Mw6.5万



A-8 Mw6.0万



A-9 Mw6.0万

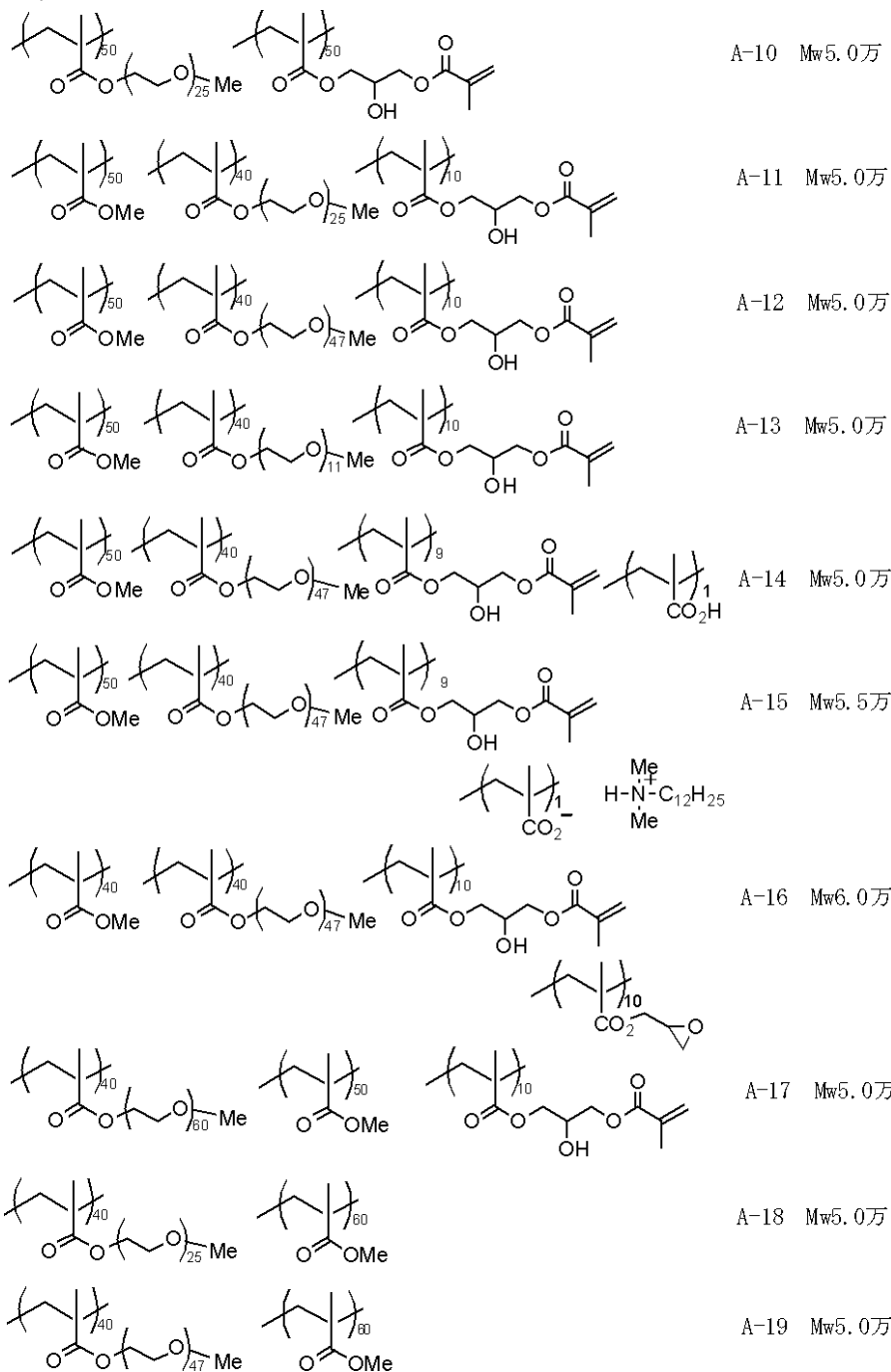
【 0 1 0 9 】

10

20

30

【化 6】



10

20

30

【0110】

特定高分子化合物は必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性高分子化合物を併用することができる。また、親油的な高分子化合物と親水的な高分子化合物を併用することもできる。

40

【0111】

特定高分子化合物の画像記録層中での形態は、画像記録層成分のつなぎの機能を果たすバインダーとして存在する以外に、微粒子の形状で存在してもよい。微粒子形状で存在する場合には、平均粒径は10～1000nmの範囲であり、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。

【0112】

特定高分子化合物の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは3～90質量%、より好ましくは5～80質量%である。3～90質量%の範囲で、湿し水の浸透性と画像形成性をより確実に両立させることができる。

50

【 0 1 1 3 】

バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、当該ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう）が挙げられる。星型高分子化合物としては、例えば、特開2012-148555号公報に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【 0 1 1 4 】

星型高分子化合物は、特開2008-195018号公報に記載のような画像部の皮膜強度を向上するためのエチレン性不飽和結合等の重合性基を、主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。重合性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。

10

重合性基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、（メタ）アクリル基、ビニル基、スチリル基が重合反応性の観点でより好ましく、（メタ）アクリル基が特に好ましい。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ポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいは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を利用できる。これらの基は併用してもよい。

【 0 1 1 5 】

星型高分子化合物中の架橋性基の含有量は、星型高分子化合物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。

20

【 0 1 1 6 】

また、星型高分子化合物は、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、重合性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と現像性の両立が可能になる。

【 0 1 1 7 】

親水性基としては、 $-SO_3M^1$ 、 $-OH$ 、 $-CONR^1R^2$ （ M^1 は水素、金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、を表し、 R^1 、 R^2 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。 R^1 と R^2 は結合して環を形成してもよい。）、 $-N^+R^3R^4R^5X^-$ （ $R^3\sim R^5$ は、各々独立して炭素数1～8のアルキル基を表し、 X^- はカウンターアニオンを表す）、下記一般式（1）で表される基及び一般式（2）で表される基が挙げられる。

30

【 0 1 1 8 】

【 化 7 】



一般式（1）

一般式（2）

【 0 1 1 9 】

上式中、 n 及び m は、それぞれ独立に、1～100の整数を表し、 R は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。

40

【 0 1 2 0 】

ここで、星型高分子化合物が、ポリオキシアルキレン鎖（例えば、上記一般式（1）又は（2）で表される基）を側鎖に有している星型高分子化合物である場合、このような星型高分子化合物は、上記ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物でもある。

【 0 1 2 1 】

これら親水性基の中でも、 $-CONR^1R^2$ 、一般式（1）で表される基及び一般式（2）で表される基が好ましく、 $-CONR^1R^2$ 及び一般式（1）で表される基がより好ましく、一般式（1）で表される基が特に好ましい。更に一般式（1）で表される基の中でも、 n は1～10がより好ましく、1～4が特に好ましい。また、 R は水素原子又は炭

50

素数 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。これら親水性基は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 2 】

また、星型高分子化合物は、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基を実質的に持たないことが好ましい。具体的には 0 . 1 m m o l / g より少ないことが好ましく、 0 . 0 5 m m o l / g より少ないことがより好ましく、 0 . 0 3 m m o l / g 以下であることが特に好ましい。これらの酸基が 0 . 1 m m o l / g より少ないと現像性がより向上する。

【 0 1 2 3 】

また、星型高分子化合物には、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

【 0 1 2 4 】

星型高分子化合物の具体例としては、特開 2 0 1 4 - 1 0 4 6 3 1 号公報の段落番号〔 0 1 5 3 〕 ~ 〔 0 1 5 7 〕に記載されているものが挙げられる。

【 0 1 2 5 】

星型高分子化合物は、上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上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することができる。

【 0 1 2 6 】

星型高分子化合物の質量平均モル質量 (M w) は、 5 0 0 0 以上 5 0 万以下が好ましく、 1 万以上 2 5 万以下がより好ましく、 2 万以上 1 5 万以下が特に好ましい。この範囲において、機上現像性と耐刷性がより良好になる。

【 0 1 2 7 】

星型高分子化合物は、 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。また、通常の直鎖型バインダーポリマーと併用してもよい。

星型高分子化合物の含有率は、画像記録層の全固形分に対し、 5 ~ 9 5 質量 % が好ましく、 1 0 ~ 9 0 質量 % 以下がより好ましく、 1 5 ~ 8 5 質量 % 以下が特に好ましい。

特に、湿し水の浸透性が促進され、機上現像性が向上することから、特開 2 0 1 2 - 1 4 8 5 5 5 号公報に記載の星型高分子化合物が好ましい。

【 0 1 2 8 】

< その他の成分 >

画像記録層 A には、必要に応じて、以下に記載するその他の成分を含有させることができる。

【 0 1 2 9 】

(1) 低分子親水性化合物

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。

【 0 1 3 0 】

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。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、特開 2 0 0 7 - 2 7 6 4 5 4 号公報の段落番号 [0 0 2 6] ~ [0 0 3 1]、特開 2 0 0 9 - 1 5 4 5 2 5 号公報の段落番号 [0 0 2 0] ~ [0 0 4 7] 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。

【 0 1 3 2 】

有機硫酸塩としては、特開 2 0 0 7 - 2 7 6 4 5 4 号公報の段落番号 [0 0 3 4] ~ [0 0 3 8] に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 3 3 】

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。

10

【 0 1 3 4 】

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

【 0 1 3 5 】

低分子親水性化合物の添加量は、画像記録層全固形分量の 0 . 5 ~ 2 0 質量 % が好ましい。1 ~ 1 5 質量 % がより好ましく、2 ~ 1 0 質量 % が更に好ましい。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

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。

【 0 1 3 6 】

(2) 感脂化剤

画像記録層には、着肉性を向上させるために、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、保護層に無機質層状化合物を含有させる場合には、これらの化合物は、無機質層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する作用を有する。

30

【 0 1 3 7 】

ホスホニウム化合物としては、特開 2 0 0 6 - 2 9 7 9 0 7 号公報及び特開 2 0 0 7 - 5 0 6 6 0 号公報に記載のホスホニウム化合物を好ましく挙げるができる。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プロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、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

【 0 1 3 8 】

含窒素低分子化合物としては、特開 2 0 0 8 - 2 8 4 8 5 8 号公報の段落番号 [0 0 2 1] ~ [0 0 3 7]、特開 2 0 0 9 - 9 0 6 4 5 号公報の段落番号 [0 0 3 0] ~ [0 0 5 7] に記載の化合物などが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

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るポリマーであればいか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 ~ 8 0 モル % 含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開 2 0 0 9 - 2 0 8 4 5 8 号公報の段落番号 [0 0 8 9] ~ [0 1 0 5] に記載のポリマーが挙げられる。

50

【 0 1 4 0 】

アンモニウム基含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度（単位：m l / g）の値で、5 ~ 1 2 0 の範囲のものが好ましく、1 0 ~ 1 1 0 の範囲のものがより好ましく、1 5 ~ 1 0 0 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（M w）に換算すると、1 0 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 0 が好ましく、1 7 0 0 0 ~ 1 4 0 0 0 0 がより好ましく、2 0 0 0 0 ~ 1 3 0 0 0 0 が特に好ましい。

【 0 1 4 1 】

< 還元比粘度の測定方法 >

3 0 質量 % ポリマー溶液 3 . 3 3 g（固形分として 1 g）を、2 0 m l 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 3 0 の恒温槽で 3 0 分間静置し、ウペローデ還元粘度管（粘度計定数 = 0 . 0 1 0 c S t / s）に入れて 3 0 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（m l / g）を算出する。

【 0 1 4 2 】

【数 1】

$$\text{還元比粘度 (m l / g)} = \frac{\text{サンプル溶液の流出時間 (秒)} - \text{ブランクの流出時間 (秒)}}{\text{ブランクの流出時間 (秒)}} \times \frac{3.33 \text{ (g)} \times \frac{30}{100}}{20 \text{ (ml)}}$$

【 0 1 4 3 】

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 1 0 / 9 0 M w 4 . 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 2 0 / 8 0 M w 6 . 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 3 0 / 7 0 M w 4 . 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 2 0 / 8 0 M w 6 . 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 4 0 / 6 0 M w 7 . 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 2 5 / 7 5 M w 6 . 5 万) (7) 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 2 0 / 8 0 M w 6 . 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 = 1 3 - エチル - 5 , 8 , 1 1 - 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 2 0 / 8 0 M w 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 1 5 / 8 0 / 5 M w 6 . 5 万)

【 0 1 4 4 】

感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 . 0 質量 % が好ましく、0 . 1 ~ 1 5 . 0 質量 % がより好ましく、1 ~ 1 0 質量 % が更に好ましい。

【 0 1 4 5 】

(3) その他

画像記録層は、その他の成分として、更に、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、無機質層状化合物、共増感剤、連鎖移動剤などを含有することができる。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号明細書の段落番号[0060]に記載の化合物及び添加量を好ましく用いることができる。

【0146】

<画像記録層Aの形成>

画像記録層A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、この塗布液を支持体上に直接又は下塗り層を介して、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、通常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。

10

【0147】

（画像記録層B）

画像記録層Bは、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び微粒子形状の高分子化合物を含有する。以下、画像記録層Bの構成成分について説明する。

【0148】

画像記録層Bにおける赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物に関しては、画像記録層Aにおいて記載した赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を同様に用いることができる。

20

【0149】

<微粒子形状の高分子化合物>

微粒子形状の高分子化合物は、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、及びミクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれることが好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びミクロゲルが好ましい。特に好ましい実施形態では、微粒子形状の高分子化合物は少なくとも1つのエチレン性不飽和重合性基を含む。このような微粒子形状の高分子化合物の存在により、露光部の耐刷性及び未露光部の機上現像性を高める効果が得られる。

30

【0150】

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. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子が好ましい。

疎水性熱可塑性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ことができる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01～3.0 μmが好ましい。

40

【0151】

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る。熱反応性ポリマー微粒子は熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

【0152】

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

50

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ート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など)、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。

【0153】

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少なくとも一部をマイクロカプセルに内包させたものである。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有する構成が好ましい態様である。

10

【0154】

ミクロゲル(架橋ポリマー微粒子)は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有する反応性ミクロゲルは、画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

【0155】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクロゲル化するには、公知の方法が適用できる。

20

【0156】

微粒子形状の高分子化合物の平均粒径は、0.01~3.0 μm が好ましく、0.03~2.0 μm がより好ましく、0.10~1.0 μm が更に好ましい。この範囲で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0157】

微粒子形状の高分子化合物の含有量は、画像記録層全固形分の5~90質量%が好ましい。

【0158】

<その他の成分>

画像記録層Bには、必要に応じて、上記画像記録層Aにおいて記載したその他の成分を含有させることができる。

30

【0159】

<画像記録層Bの形成>

画像記録層Bの形成に関しては、上記画像記録層Aの形成の記載を適用することができる。

【0160】

(画像記録層C)

画像記録層Cは、赤外線吸収剤及び熱可塑性微粒子ポリマーを含有する。以下、画像記録層Cの構成成分について説明する。

【0161】

<赤外線吸収剤>

画像記録層Cに含まれる赤外線吸収剤は、好ましくは760~1200nm吸収極大を有する染料又は顔料である。染料がより好ましい。

40

【0162】

染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P.45~51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項(CMC出版、1990年刊)又は特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

50

【 0 1 6 3 】

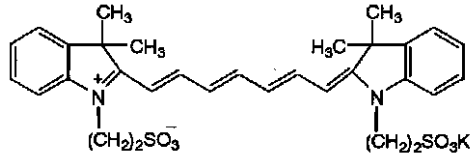
これらの中で、画像記録層に添加するのに特に好ましい染料は水溶性基を有する赤外線吸収染料である。

以下に赤外線吸収染料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 6 4 】

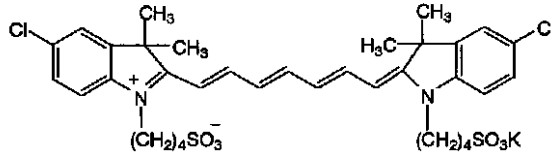
【 化 8 】

(IR-1)

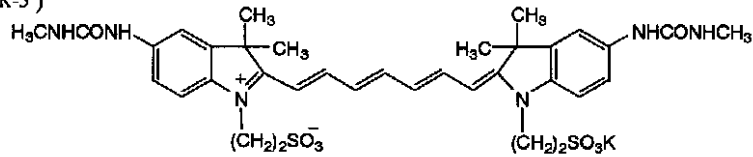


10

(IR-2)

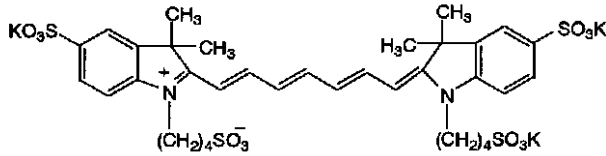


(IR-3)

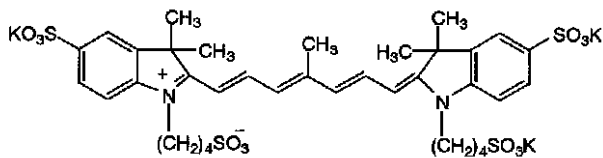


20

(IR-4)

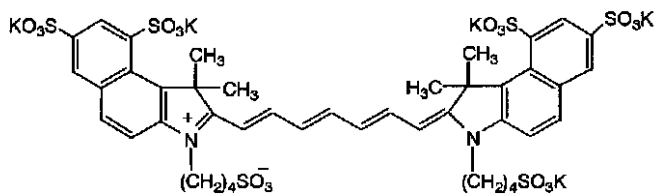


(IR-5)



30

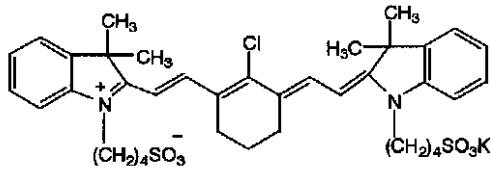
(IR-6)



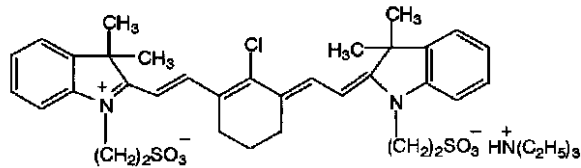
【 0 1 6 5 】

【化 9】

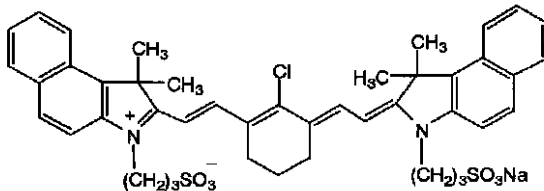
(IR-7)



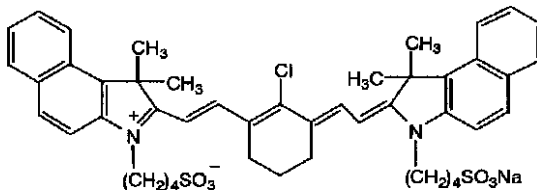
(IR-8)



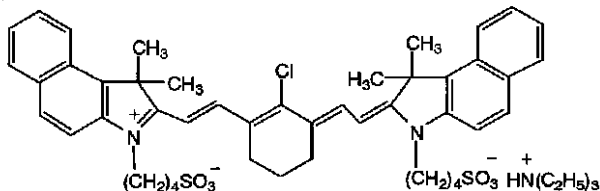
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)



【 0 1 6 6 】

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。

【 0 1 6 7 】

顔料の粒径は0.01~1μmが好ましく、0.01~0.5μmがより好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が利用できる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【 0 1 6 8 】

赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層固形分の0.1~30質量%が好ましく、0.25~25質量%がより好ましく、0.5~20質量%が特に好ましい。この範囲内で、画像記録層の膜強度を損なうことなく、良好な感度が得られる。

【 0 1 6 9 】

< 熱可塑性微粒子ポリマー >

熱可塑性微粒子ポリマーはそのガラス転移温度 (Tg) が60 ~ 250 であることが好ましい。熱可塑性微粒子ポリマーのTgは、70 ~ 140 がより好ましく、80 ~ 120 が更に好ましい。

Tgが60 以上の熱可塑性微粒子ポリマーとしては、例えば、1992年1月の Research Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報

10

20

30

40

50

、同 9 - 1 3 1 8 5 0 号公報、同 9 - 1 7 1 2 4 9 号公報、同 9 - 1 7 1 2 5 0 号公報及び E P 9 3 1 6 4 7 号公報などに記載の熱可塑性微粒子ポリマーを好適なものとして挙げることができる。

具体的には、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などのモノマーから構成されるホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物などを例示することができる。好ましいものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

【 0 1 7 0 】

熱可塑性微粒子ポリマーの平均粒径は、好ましくは $0.005 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。平均粒径が大き過ぎると解像度が悪くなることがあり、また小さ過ぎると経時安定性が悪くなることがある。この値は熱可塑性微粒子ポリマーを 2 種以上混ぜた場合の平均粒径としても適用される。平均粒径は、より好ましくは $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。熱可塑性微粒子ポリマーを 2 種以上混ぜた場合の多分散性は 0.2 以上であることが好ましい。平均粒径及び多分散性はレーザー光散乱により算出される。

10

【 0 1 7 1 】

熱可塑性微粒子ポリマーは 2 種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、粒子サイズの異なる少なくとも 2 種類の使用又は T g の異なる少なくとも 2 種類の使用が挙げられる。2 種類以上を混合使用により、画像部の皮膜硬化性が更に向上し、平版印刷版とした場合に耐刷性が一層向上する。

20

例えば、熱可塑性微粒子ポリマーとして粒子サイズが同じものを用いた場合には、熱可塑性微粒子ポリマー間にある程度の空隙が存在することになり、画像露光により熱可塑性微粒子ポリマーを熔融固化させても皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。これに対して、熱可塑性微粒子ポリマーとして粒子サイズが異なるものを用いた場合、熱可塑性微粒子ポリマー間にある空隙率を低くすることができ、その結果、画像露光後の画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

【 0 1 7 2 】

また、熱可塑性微粒子ポリマーとして T g が同じものを用いた場合には、画像露光による画像記録層の温度上昇が不十分なとき、熱可塑性微粒子ポリマーが十分に熔融固化せず皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。これに対して、熱可塑性微粒子ポリマーとして T g が異なるものを用いた場合、画像露光による画像記録層の温度上昇が不十分なときでも画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

30

【 0 1 7 3 】

T g が異なる熱可塑性微粒子ポリマーを 2 種以上混ぜて用いる場合、熱可塑性微粒子ポリマーの少なくとも 1 種類の T g は 60°C 以上であることが好ましい。この際、T g の差が 10°C 以上あることが好ましく、更に好ましくは 20°C 以上である。また、T g が 60°C 以上の熱可塑性微粒子ポリマーを全熱可塑性微粒子ポリマーに対して 70 質量% 以上含有することが好ましい。

【 0 1 7 4 】

40

熱可塑性微粒子ポリマーは架橋性基を有していてもよい。架橋性基を有する熱可塑性微粒子ポリマーを用いることにより、画像露光部に発生する熱によって架橋性基が熱反応してポリマー間に架橋が形成され、画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性がより優れたものになる。架橋性基としては化学結合が形成されるならばどのような反応を行う官能基でもよく、例えば、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）、付加反応を行うイソシアナート基あるいはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基あるいはヒドロキシ基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシ基あるいはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基あるいはヒドロキシ基

50

などを挙げることができる。

【0175】

架橋性基を有する熱可塑性微粒子ポリマーとしては、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物及びそれらを保護した基などの架橋性基を有するものを挙げることができる。これら架橋性基のポリマーへの導入は、微粒子ポリマーの重合時に行ってもよいし、微粒子ポリマーの重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0176】

微粒子ポリマーの重合時に架橋性基を導入する場合は、架橋性基を有するモノマーを乳化重合あるいは懸濁重合することが好ましい。架橋性基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-イソシアネートエチルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができる。

架橋性基の導入を微粒子ポリマーの重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96/34316号に記載されている高分子反応を挙げることができる。

熱可塑性微粒子ポリマーは、架橋性基を介して微粒子ポリマー同士が反応してもよいし、画像記録層に添加された高分子化合物あるいは低分子化合物と反応してもよい。

【0177】

熱可塑性微粒子ポリマーの含有量は、画像記録層固形分の50～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましく、70～85質量%が特に好ましい。

【0178】

<その他の成分>

画像記録層Cは、必要に応じて、更にその他の成分を含有してもよい。

【0179】

<ポリオキシアルキレン基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤>

ポリオキシアルキレン基（以下、POA基とも記載する）又はヒドロキシ基を有する界面活性剤としては、POA基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤を適宜用いることができるが、アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が好ましい。POA基又はヒドロキシ基を有するアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤の中で、POA基を有するアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が好ましい。

【0180】

POA基としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等が好ましく、ポリオキシエチレン基が特に好ましい。

オキシアルキレン基の平均重合度は通常2～50が適当であり、好ましくは2～20である。

ヒドロキシ基の数は通常1～10が適当であり、好ましくは2～8である。但し、オキシアルキレン基における末端ヒドロキシ基は、ヒドロキシ基の数には含めない。

【0181】

（POA基又はヒドロキシ基を有するアニオン界面活性剤）

POA基を有するアニオン界面活性剤としては、特に限定されず、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルスルホコハク酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルフェノキシポリオキシアルキレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルスルホフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンスチリルフェニル

エーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンパーフルオロアルキルエーテル燐酸エステル塩類等が挙げられる。

ヒドロキシ基を有するアニオン界面活性剤としては、特に限定されず、ヒドロキシカルボン酸塩類、ヒドロキシアルキルエーテルカルボン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリドリン酸エステル塩類等が挙げられる。

【 0 1 8 2 】

P O A 基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤の含有量は、画像記録層固形分の 0 . 0 5 ~ 1 5 質量 % が好ましく、 0 . 1 ~ 1 0 質量 % がより好ましい。

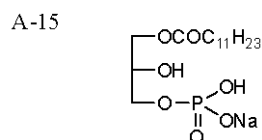
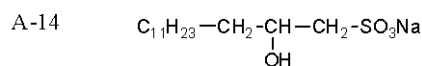
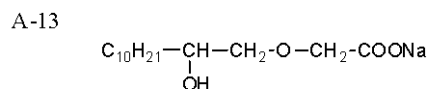
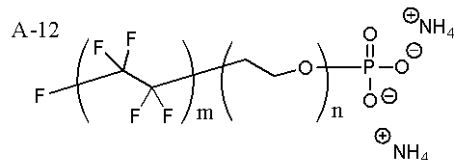
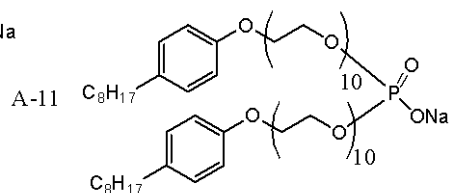
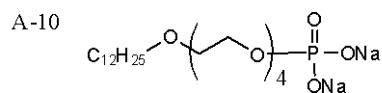
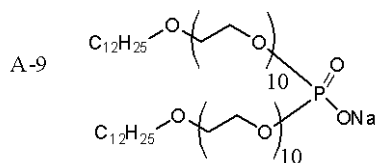
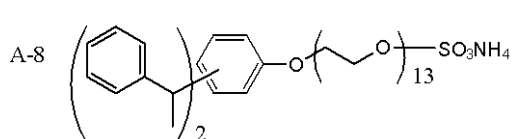
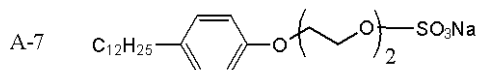
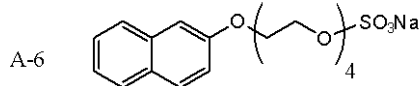
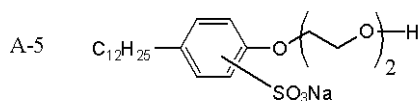
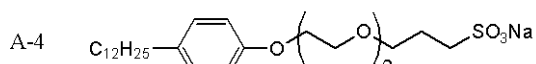
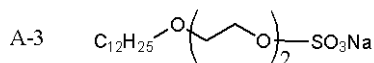
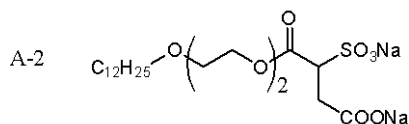
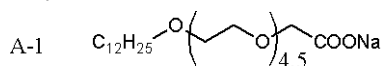
10

【 0 1 8 3 】

以下に、P O A 基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記界面活性剤 A - 1 2 は、ゾニール F S P の商品名でデュポン社から入手できる。また、下記界面活性剤 N - 1 1 は、ゾニール F S O 1 0 0 の商品名でデュポン社から入手できる。

【 0 1 8 4 】

【 化 1 0 】



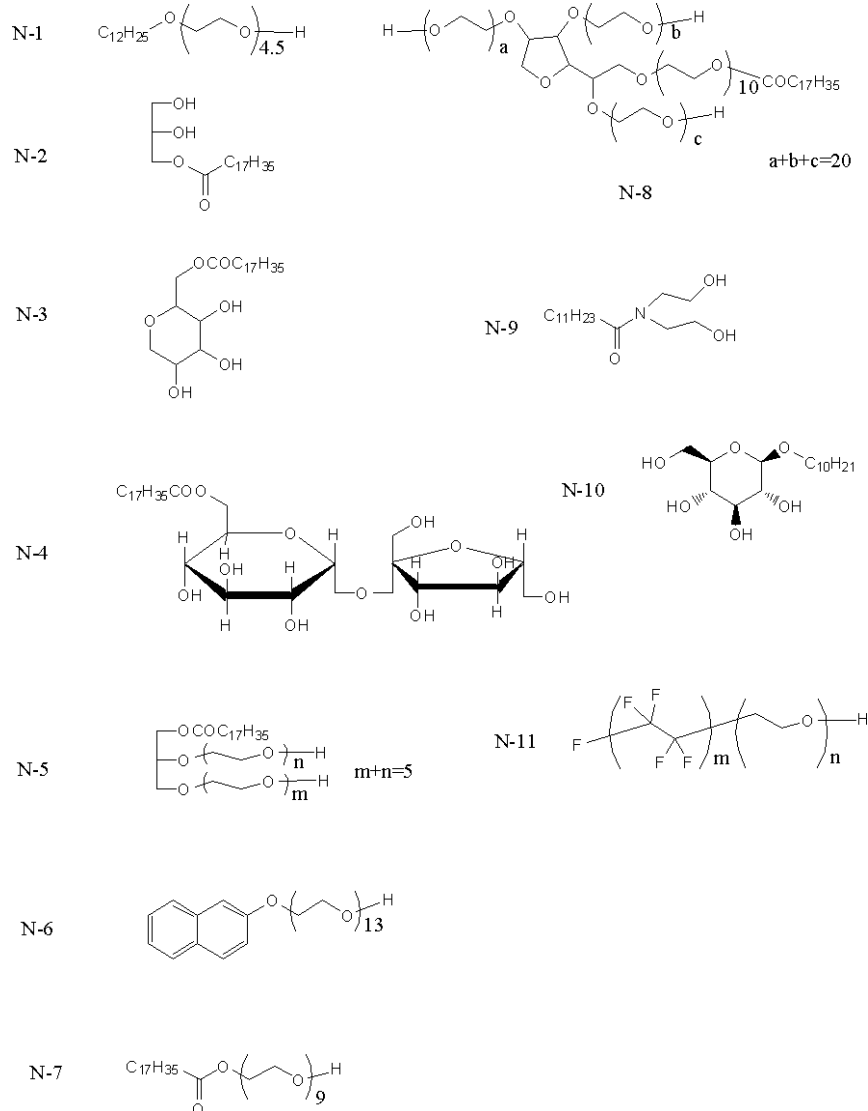
20

30

40

【 0 1 8 5 】

【化 1 1】



10

20

30

【 0 1 8 6 】

画像記録層は、画像記録層の塗布の均一性を確保する目的で、ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン界面活性剤を含有してもよい。

当該アニオン界面活性剤は、上記目的を達成する限り、特に制限されない。中でも、アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、アルキルナフタレンスルホン酸又はその塩、(ジ)アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸又はその塩、アルキル硫酸エステル塩が好ましい。

【 0 1 8 7 】

ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン界面活性剤の添加量は、ポリオキシアルキレン基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤に対して 1 ~ 50 質量%が好ましく、1 ~ 30 質量%がより好ましい。

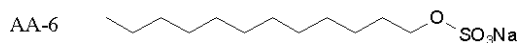
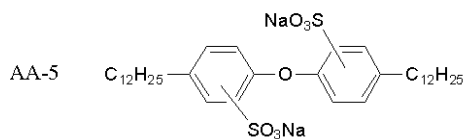
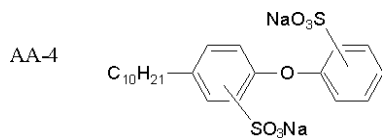
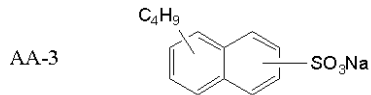
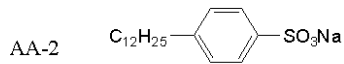
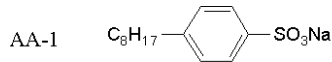
40

【 0 1 8 8 】

以下に、ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン界面活性剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 8 9 】

【化 1 2】



【 0 1 9 0 】

また、画像記録層の塗布の均一性を確保する目的で、ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないノニオン界面活性剤、あるいはフッ素系界面活性剤を用いてもよい。例えば、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号に記載のフッ素系界面活性剤が好ましく用いられる。

【 0 1 9 1 】

画像記録層は、親水性樹脂を含有することができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシル基、カルボキシラト基、スルホ基、スルホナト基、リン酸基などの親水基を有する樹脂が好ましい。

【 0 1 9 2 】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル - マレイン酸コポリマー類、スチレン - マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が少なくとも 6 0 %、好ましくは少なくとも 8 0 % の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドホモポリマー及びコポリマー、N - メチロールアクリルアミドホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【 0 1 9 3 】

親水性樹脂の分子量は 2 0 0 0 以上であることが好ましい。2 0 0 0 未満では、十分な

10

20

30

40

50

皮膜強度や耐刷性が得られず、好ましくない。

【0194】

親水性樹脂の含有量は、画像記録層固形分の0.5～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。

【0195】

画像記録層は無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物などが好適な例として挙げられる。無機微粒子は、皮膜の強化などの目的で用いることができる。

【0196】

無機微粒子の平均粒径は5nm～10μmが好ましく、10nm～1μmがより好ましい。この範囲で、熱可塑性微粒子ポリマーとも安定に分散され、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

【0197】

無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

無機微粒子の含有量は、画像記録層固形分の1.0～70質量%が好ましく、5.0～50質量%がより好ましい。

【0198】

画像記録層には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を含有させることができる。可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層固形分の0.1%～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。

【0199】

画像記録層において、熱反応性官能基（架橋性基）を有する微粒子ポリマーを用いる場合は、必要に応じて、熱反応性官能基（架橋性基）の反応を開始又は促進する化合物を添加することができる。熱反応性官能基の反応を開始又は促進する化合物としては、熱によりラジカル又はカチオンを発生するような化合物を挙げることができる。例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩などを含むオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートなどが挙げられる。このような化合物の添加量は、画像記録層固形分の1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。この範囲で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0200】

<画像記録層Cの形成>

画像記録層Cは、必要な上記各成分を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、この塗布液を支持体上に直接又は下塗り層を介して塗布して形成される。溶剤としては、水又は水と有機溶剤との混合溶剤が用いられるが、水と有機溶剤の混合使用が、塗布後の面状を良好にする点で好ましい。有機溶剤の量は、有機溶剤の種類によって異なるので、一概に特定できないが、通常混合溶剤中5～50容量%が好ましい。但し、有機溶剤は熱可塑性微粒子ポリマーが凝集しない範囲の量で使用する必要がある。画像記録層用塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0201】

塗布液の溶剤として用いられる有機溶剤は、水に可溶な有機溶剤が好ましい。具体的には、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-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン溶剤、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル溶剤、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。特に、沸点が120以下であって、水に対する溶解度（水100gに対する溶解量）が10g以上の有機溶剤が好ましく、20g以上の有機溶剤がより好ましい。

【0202】

画像記録層用塗布液の塗布方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、通常は0.5～5.0g/m²が好ましく、0.5～2.0g/m²がより好ましい。

【0203】

以下に、平版印刷版原版の他の構成要素について記載する。

【0204】

〔下塗り層〕

平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に、必要により、下塗り層を設けることができる。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、耐刷性を損なわず機上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作用を有する。

【0205】

下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。好ましいものとして、特開2005-125749号公報及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子化合物が挙げられる。このような高分子化合物としては、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であることが好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、-CONHSO₂-、-SO₂NHSO₂-、-COCH₂COCH₃などの吸着性基を有するモノマーと、スルホ基などの親水性基を有するモノマーと、更にメタクリル基、アリル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体が挙げられる。高分子化合物は、高分子化合物の極性置換基と、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。また、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。

【0206】

下塗り層用高分子化合物中の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2.0～5.5mmolである。

下塗り層用高分子化合物は、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。

【0207】

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など（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。

【0208】

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、0.1～10

10

20

30

40

50

0 mg / m² が好ましく、1 ~ 30 mg / m² がより好ましい。

【0209】

〔支持体〕

平版印刷版原版の支持体としては、公知の支持体がいられる。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。

アルミニウム板には、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 ~ 1.2 μmであることが好ましい。

【0210】

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。

【0211】

〔保護層〕

平版印刷版原版は、画像記録層の上に、必要により、保護層を設けることができる。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。

【0212】

このような機能を有する保護層については、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、カルボキシ基又はスルホ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、特開2006-259137号の公報に記載の変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0213】

保護層は、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、合成雲母などの無機質層状化合物を含有することが好ましい。

【0214】

保護層には多糖類を含有させることも好ましい。多糖類としては、澱粉誘導体(例えばデキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化澱粉、カルボキシメチル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、ポリオキシアルキレングラフト化澱粉、サイクロデキストリン)、セルロース類(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、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルプロピルセルロース等)、その他、カラギーナン、アルギン酸、グァーガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、アラビアガム、大豆多糖類などを挙げることができる。

なかでもデキストリン、ポリオキシアルキレングラフト化澱粉といった澱粉誘導体、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース、大豆多糖類などが好ましく用いられる。

多糖類は、保護層の固形分に対して、1 ~ 20質量%の範囲で使用する事が好ましい。

更に、保護層は、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させるための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための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。

【0215】

保護層は、公知の方法で塗布される。保護層の塗布量は、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

【0216】

[平版印刷版原版の製造方法]

上述のとおり、本発明に係る平版印刷版原版は、端部領域が、その他の領域に比べて高い含有量の微粒子を含有する構成を有することが特徴である。このような構成を有する平版印刷版原版が得られる限り、平版印刷版原版の製造方法は特に限定されるものではない。以下に、本発明に係る平版印刷版原版の製造方法を例示する。

10

【0217】

微粒子を平版印刷版原版の端部領域に導入するには、平版印刷版原版の製造過程において、上記微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に適用することにより行うことができる。微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に適用する時期は、平版印刷版原版の製造過程のいずれでもよく、各構成層を形成する工程の前後、即ち、最下層（例えば、下塗り層）の塗布前から、最上層（例えば、保護層）の乾燥後までが好ましい。平版印刷版原版の裁断は、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に適用する前に行ってもよく、後に行ってもよい。

即ち、平版印刷版原版の構成層を形成する工程において、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に対応する位置に適用した後で、平版印刷版原版の端部領域が形成されるように裁断してもよいし、平版印刷版原版の構成層を形成する工程を経て製造された平版印刷版原版を裁断した後で、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に適用してもよい。ここで、端部領域に対応する位置とは、裁断後の平版印刷版原版において、端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の領域を形成し得る位置を意味する。従って、端部領域に対応する位置は、平版印刷版原版の製造過程においては、平版印刷版原版の端付近の位置であっても、平版印刷版原版の中央付近の位置であってもよい。後者の場合、微粒子塗布領域に従って端部領域が形成されるように裁断することにより、端部領域を有する2枚の平版印刷版原版が得られる。

20

【0218】

平版印刷版原版の構成層を形成する工程において、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に対応する位置に適用した後で、平版印刷版原版の端部領域が形成されるように裁断する態様としては、例えば、以下の方法が好ましく例示される。

30

【0219】

支持体上に、画像記録層を有する平版印刷版原版においては、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(b) 上記微粒子を含有する塗布液を、a工程で形成される上記画像記録層の一部の領域と重なるように塗布する塗布工程、及び、

(c) 上記塗布液を塗布した領域が、裁断後の平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の範囲にあるように裁断する裁断工程を、

上記支持体上に、a工程、b工程の順で行うか、又は、b工程、a工程の順で行い、その後c工程を行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

40

また、a工程の後、c工程の前に、(e) 保護層を形成する保護層形成工程を上記画像記録層上に行ってもよい。

【0220】

支持体上に、下塗り層及び画像記録層をこの順に有する平版印刷版原版においては、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(b) 上記微粒子を含有する塗布液を、a工程で形成される上記画像記録層の一部の領域と重なるように塗布する塗布工程、

(c) 上記塗布液を塗布した領域が、裁断後の平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の範囲にあるように裁断する裁断工程、及び

50

(d) 上記下塗り層を形成する下塗り層形成工程を、
上記支持体上に、b工程、d工程、a工程の順で行うか、d工程、b工程、a工程の順で行うか、又は、d工程、a工程、b工程の順で行い、その後c工程を行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

【0221】

支持体上に、下塗り層、画像記録層及び保護層をこの順に有する平版印刷版原版においては、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、
(b) 上記微粒子を含有する塗布液を、a工程で形成される上記画像記録層の一部の領域と重なるように塗布する塗布工程、

10

(c) 上記塗布液を塗布した領域が、裁断後の平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの画像記録層側版面の範囲にあるように裁断する裁断工程、

(d) 上記下塗り層を形成する下塗り層形成工程、及び、

(e) 上記保護層を形成する保護層形成工程を、

上記支持体上に、b工程、d工程、a工程、e工程の順で行うか、d工程、b工程、a工程、e工程の順で行うか、d工程、a工程、b工程、e工程の順で行うか、又は、d工程、a工程、e工程、b工程の順で行い、その後c工程を行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

【0222】

平版印刷版原版の構成層を形成する工程を経て製造された平版印刷版原版を裁断した後で、微粒子を含有する塗布液を平版印刷版原版の端部領域に適用する態様としては、例えば、以下の方法が好ましく例示される。

20

【0223】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版においては、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、及び

(f) 上記微粒子を含有する塗布液を、上記平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に塗布する塗布工程を、

上記支持体上に、a工程、f工程の順で行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

また、a工程の後、f工程の前に、(e)保護層を形成する保護層形成工程を上記画像記録層上に行ってもよい。

30

【0224】

支持体上に、下塗り層及び画像記録層この順に有する平版印刷版原版においては、

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(f) 上記微粒子を含有する塗布液を、上記平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に塗布する塗布工程、及び

(d) 上記下塗り層を形成する下塗り層形成工程を、

上記支持体上に、d工程、a工程、f工程の順で行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

【0225】

支持体上に、下塗り層、画像記録層及び保護層をこの順に有する平版印刷版原版においては、

40

(a) 上記画像記録層を形成する画像記録層形成工程、

(f) 上記微粒子を含有する塗布液を、上記平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に塗布する塗布工程、

(d) 上記下塗り層を形成する下塗り層形成工程、及び、

(e) 上記保護層を形成する保護層形成工程を、

上記支持体上に、d工程、a工程、e工程、f工程の順で行う平版印刷版原版の製造方法が挙げられる。

【0226】

上記構成層を形成する工程は、少なくとも、構成層を塗布する工程を含む。構成層を塗

50

布した後、塗布層を乾燥する工程は、構成層を形成する工程には必ずしも必要ではない。例えば、支持体上に下塗り層を塗布した後、乾燥することなく、微粒子を含有する塗布液を塗布することができる。この場合、微粒子は下塗り層の上だけでなく、下塗り層中にも存在すると考えられる。

【0227】

〔微粒子含有塗布液〕

微粒子含有塗布液は、先に記載した微粒子を含有する塗布液である。微粒子含有塗布液は、主として水からなる媒体中に微粒子が分散した水系分散液の形態を有する。

【0228】

微粒子含有塗布液は、上記親水性化合物を含有することが好ましい。

10

【0229】

微粒子含有塗布液における親水性化合物の含有量は、微粒子含有塗布液の全質量に基づいて、0.03～20.0質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましい。

【0230】

微粒子含有塗布液は、また、水溶性樹脂を含有することが好ましい。水溶性樹脂は、上記親水性化合物と同様に、後述するダレ形状形成時に発生しうるクラックを親水化することにより、そこに印刷インキが溜まることにより生じる汚れを防止する効果を有する。水溶性樹脂としては、多糖類として分類される水溶性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、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等が挙げられる。

20

【0231】

多糖類としては、澱粉誘導体（例えば、デキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化澱粉、カルボキシメチル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、ポリオキシアルキレングラフト化澱粉、サイクロデキストリン）、セルロース類（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、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルプロピルセルロース）、カラギーナン、アルギン酸、グァーガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、アラビアガム、大豆多糖類等が挙げられる。

水溶性樹脂の中で、デキストリン、ポリオキシアルキレングラフト化澱粉等の澱粉誘導体、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース、大豆多糖類等が好ましく用いられる。

30

【0232】

水溶性樹脂は2種以上組み合わせても用いてもよい。水溶性樹脂の含有量は、微粒子含有塗布液の全質量に基づいて、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～10質量%である。この範囲で、上記水溶性樹脂の効果が良好に達成される。

【0233】

微粒子含有塗布液は、更に、界面活性剤、有機溶剤、可塑剤、その他の添加剤を含有してもよい。

【0234】

（界面活性剤）

微粒子含有塗布液に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、微粒子の分散安定性を向上させ、微粒子の凝集、沈降を防止する効果がある。

40

【0235】

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、ベンゼンスルホン酸塩類、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、ナフタレンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアリアルエーテル硫酸エステル塩類、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

50

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ケン化物類、オレフィン - 無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、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。

【0236】

10

アニオン性界面活性剤の中で、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が好ましく用いられる。

【0237】

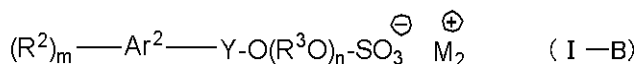
具体的には、下記一般式 (I - A) 又は一般式 (I - B) で表されるアニオン性界面活性剤を好ましく挙げることができる。

【0238】

【化13】



20



【0239】

一般式 (I - A) 中、 R^1 は直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、 p は 0、1 又は 2 を表し、 Ar^1 は炭素原子数 6 から 10 のアリール基を表し、 q は、1、2 又は 3 を表し、 M_1^+ は、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 又は NH_4^+ を表す。 p が 2 の場合、複数存在する R^1 は互いに同じでも異なってもよい。

一般式 (I - B) 中、 R^2 は直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、 m は 0、1 又は 2 を表し、 Ar^2 は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基を表し、 Y は単結合又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基を表し、 n は 1 ~ 100 の整数を表し、 M_2^+ は、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 又は NH_4^+ を表す。 m が 2 の場合、複数存在する R^2 は互いに同じでも異なってもよく、 n が 2 以上の場合、複数存在する R^3 は互いに同じでも異なってもよい。

30

【0240】

一般式 (I - A) 及び一般式 (I - B) 中、 R_1 及び R_2 の好ましい例としては、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 が挙げられる。 R_3 の好ましい例としては、それぞれ $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ が挙げられ、より好ましい例としては $-CH_2CH_2-$ が挙げられる。 p 及び m は 0 又は 1 であることが好ましく、 p は 0 であることが特に好ましい。 Y は単結合であることが好ましい。 n は 1 ~ 20 の整数であることが好ましい。

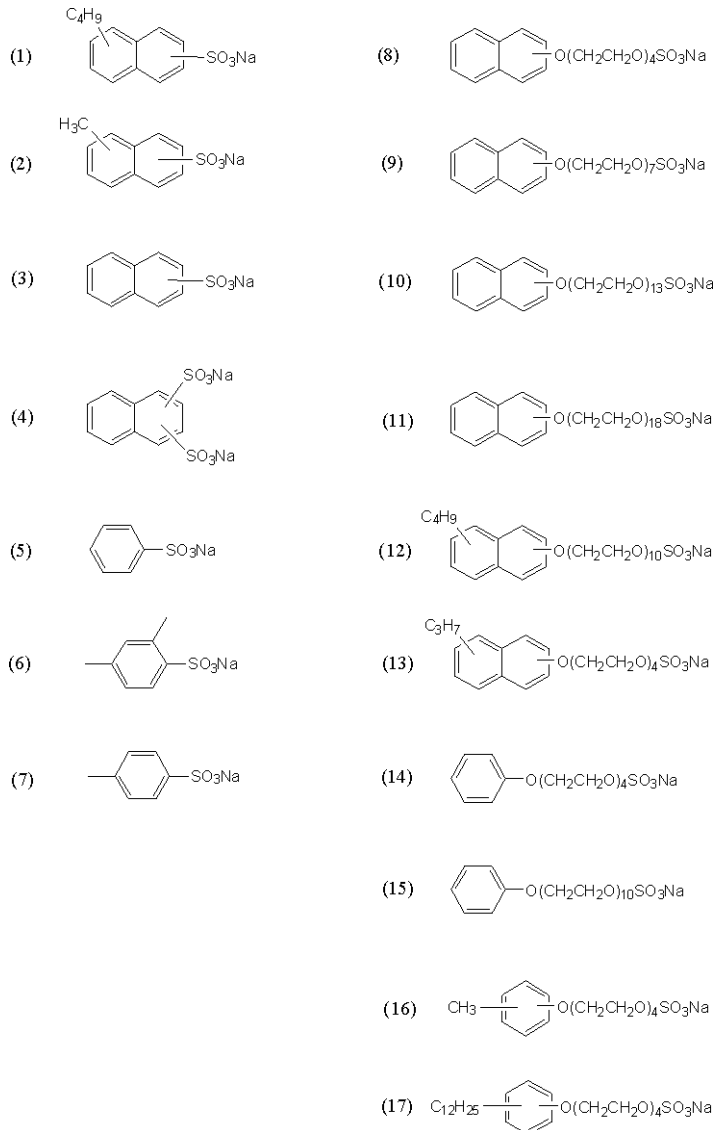
40

【0241】

一般式 (I - A) 又は一般式 (I - B) で表されるアニオン性界面活性剤の具体例を以下に示す。

【0242】

【化 1 4】



10

20

30

【 0 2 4 3】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、トリエタノールアミン脂肪酸エステル類、トリアルキルアミンオキシド類、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体類などが挙げられる。

40

【 0 2 4 4】

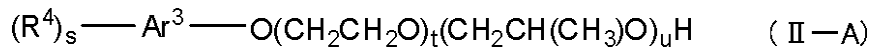
非イオン性界面活性剤の中で、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体類等が好ましく用いられる。

【 0 2 4 5】

具体的には、下記一般式 (I I - A) で表される非イオン性界面活性剤を好ましく挙げることができる。

【 0 2 4 6】

【化 15】



【0247】

一般式(II-A)中、 R^4 は水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、 s は0、1又は2を表し、 Ar^3 は炭素原子数6～10のアリール基を表し、 t 及び u はそれぞれ0～100の整数を表し、 t 及び u の双方が0であることはない。 s が2の場合、複数存在する R^4 は互いに同じでも異なってもよい。

【0248】

一般式(II-A)で表される化合物は、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルナフチルエーテル等を包含する。

10

【0249】

一般式(II-A)で表される化合物において、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数(t)は、好ましくは2～50、より好ましくは4～30であり、ポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数(u)は、好ましくは0～10、より好ましくは0～5である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部はランダムでもブロックとして存在してもよい。

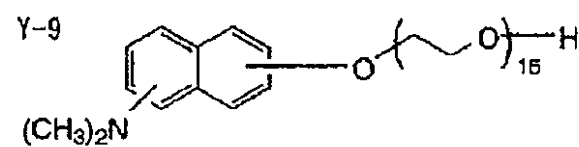
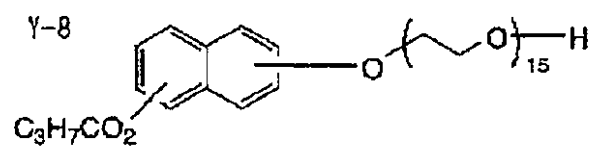
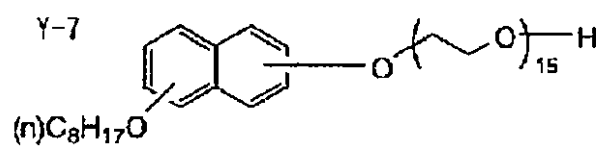
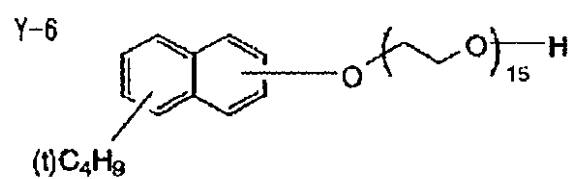
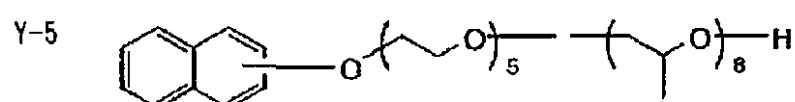
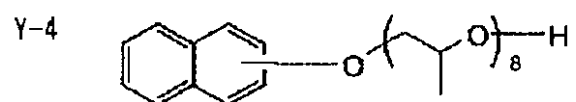
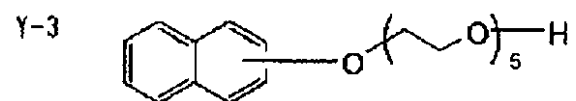
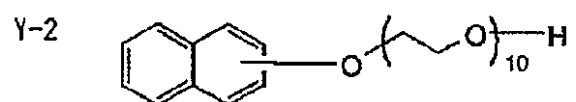
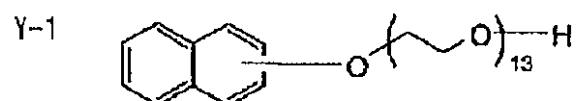
【0250】

一般式(II-A)で表される非イオン性界面活性剤の具体例を示す。下記例示化合物「Y-5」におけるオキシエチレン繰り返し単位及びオキシプロピレン繰り返し単位は、ランダム結合、ブロック連結のいずれの態様もとらうる。

20

【0251】

【化 1 6】



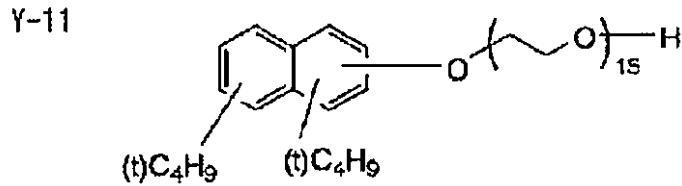
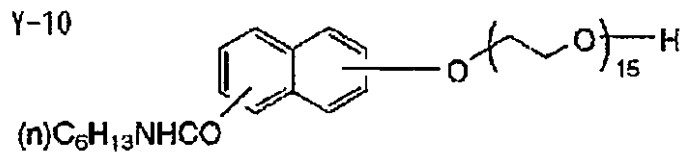
【 0 2 5 2 】

10

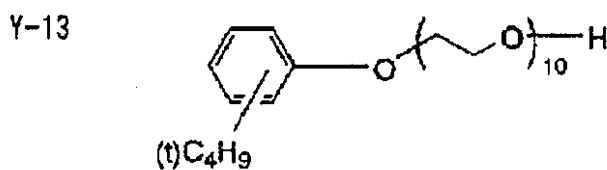
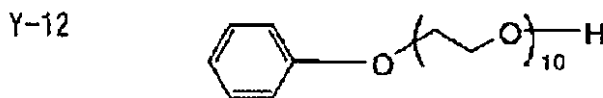
20

30

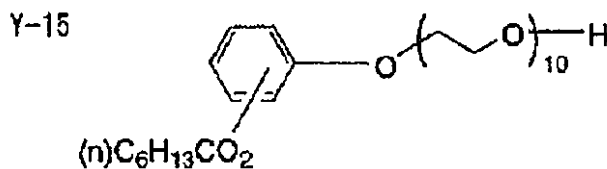
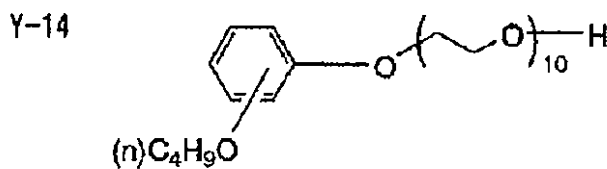
【化 1 7】



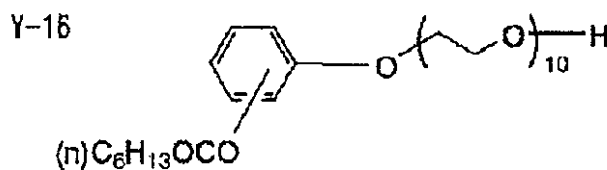
10



20



30



【 0 2 5 3】

界面活性剤は2種以上併用することもできる。例えば、互いに異なる2種以上のアニオン性界面活性剤の併用、互いに異なる2種以上の非イオン性界面活性剤の併用、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の併用が挙げられる。

40

【 0 2 5 4】

微粒子含有塗布液における界面活性剤の含有量は、塗布液の全質量に基づいて、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

【 0 2 5 5】

(有機溶剤)

有機溶剤は、水溶性樹脂の溶解度調整、画像記録層の膨潤を促進する目的で含有させることができる。有機溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。有機溶剤の中で、アルコール系溶剤及び炭化水素系溶剤が好ましく用いられる。

【 0 2 5 6】

50

アルコール系溶剤としては、1 価のアルコールでも多価アルコールでもよい。1 価のアルコールとしては、メチルアルコール、n - プロピルアルコール、i s o - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、n - アミルアルコール、ジアセトンアルコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、フルフリルアルコール、2 - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、ノナノール、n - デカノール、ウンデカノール、n - ドデカノール、トリメチルノニルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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ヘキシルエーテル等が挙げられる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

好ましくは、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フルフリルアルコール、グリセリンである。

【0257】

炭化水素系溶剤としては、石油留分の芳香族又は脂肪族化合物（ミネラルスピリット）、スクワラン等が挙げられる。

【0258】

有機溶剤は2 種以上組み合わせても用いてもよい。有機溶剤の含有量は、微粒子含有塗布液の全質量に基づいて、好ましく0 . 5 ~ 1 0 質量%、より好ましくは1 ~ 5 質量%である。この範囲で、上記有機溶剤の効果が、良好に達成される。

【0259】

（可塑剤）

可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ - n - オクチルフタレート、ジ（2 - エチルヘキシル）フタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸ジエステル類、ジオクチルアジペート、ブチルグリコールアジペート、ジオクチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ（2 - エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、エポキシ化大豆油などのエポキシ化トリグリセリド類、トリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリスクロールエチルフォスフェートなどのリン酸エステル類、安息香酸ベンジルなどの安息香酸エステル類などの凝固点が1 5 以下の可塑剤が含まれる。

【0260】

可塑剤は2 種以上組み合わせても用いてもよい。可塑剤の含有量は微粒子含有塗布液の全質量に基づいて、好ましくは0 . 5 ~ 1 0 質量%、より好ましくは1 ~ 5 質量%である。

【0261】

（その他の添加剤）

微粒子含有塗布液は、上記の他に、硝酸塩、硫酸塩などの無機塩、防腐剤、消泡剤等を含有してもよい。

無機塩としては、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケル等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、HLB 5以下のノニオン性界面活性剤を使用することができる。

【0262】

<微粒子含有塗布液の調製>

微粒子含有塗布液は、微粒子及び必要に応じて使用する添加剤等の成分と一緒に溶媒、例えば、水（蒸留水、イオン交換水、脱塩水など）中で混合分散して調製してもよいし、予め、微粒子を溶媒に分散した微粒子分散液を調製後、これにその他の添加剤等を添加混合して調製してもよい。

【0263】

微粒子含有塗布液における微粒子の含有量は、好ましくは0.05～50質量%、より好ましくは、0.1～30質量%、特に好ましくは、0.2～20質量%である。 10

微粒子含有塗布液の粘度は、25において、好ましくは0.5～1000mPa・s、より好ましくは1～100mPa・sである。粘度が上記範囲内であると、ビード破断が起きにくくなり、塗布開始時の塗り付けが良好となる点で好ましい。

微粒子含有塗布液の表面張力は、25において、好ましくは25～70mN/m、より好ましくは40～65mN/mであることがより好ましい。表面張力が上記範囲内であると、塗布幅の制御がしやすく、ビード破断が起きにくくなる点で好ましい。

【0264】

〔微粒子含有塗布液の塗布〕

微粒子含有塗布液は、上記のように、平版印刷版原版の製造過程において、端部領域に対応する位置に塗布される。塗布幅については、端部又は端部に相当する位置から5mmまでの領域が好ましく、3mmまでの領域がより好ましい。 20

微粒子含有塗布液の塗布には、ダイコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、インクジェット法、ディスペンサー法、スプレー法等の公知の方法を利用することができる。塗布液を特定の位置に塗布する観点からは、インクジェット法又はディスペンサー法が好ましい。

裁断後に微粒子含有塗布液を塗布する態様では、上記塗布方法に加えて、微粒子含有塗布液を含浸させた布やモルトンロールを用いる塗布方法も利用できる。

微粒子含有塗布液の塗布量は、乾燥後の固形分として、0.01～6.0g/m²が好ましく、0.03～3.0g/m²がより好ましく、0.05～2.0g/m²が特に好ましい。 30

【0265】

微粒子含有塗布液の塗布後、乾燥が行われる。乾燥は、微粒子含有塗布液の塗布後に行ってもよいし、更に、平版印刷版原版の構成層形成用塗布液を塗布した後に行ってもよい。

乾燥は、オープンを用いる、乾燥風を吹き付けるなどにより行うことができる。乾燥温度は60～220が好ましく、80～180がより好ましい。

【0266】

〔平版印刷版原版の裁断〕

平版印刷版原版は、上記のように、平版印刷版原版の製造過程において、裁断される。裁断は、公知の裁断方法を利用して行うことができる。好ましくは、特開平8-58257号公報、特開平9-211843号公報、特開平10-100556号公報、特開平11-52579号公報に記載の方法が使用できる。 40

【0267】

平版印刷版原版は、その端部がダレ形状を有していることが好ましい。端部にダレ形状を有する平版印刷版原版は、本発明に係る微粒子含有端部領域と相まってエッジ汚れ防止効果に優れる。

【0268】

図1は、平版印刷版原版の断面形状を模式的に示す図である。 50

図 1 において、平版印刷版原版 1 はその端部にダレ 2 を有している。平版印刷版原版 1 の端面 1 c の上端（ダレ 2 と端面 1 c との境界点）と、画像記録層（保護層が形成されている場合には保護層）1 a の延長線との距離 X を「ダレ量」といい、平版印刷版原版 1 の画像記録層 1 a がダレ始める点と端面 1 c の延長線上との距離 Y を「ダレ幅」という。平版印刷版原版における端部のダレ量は $35\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。ダレ量の上限は、端部表面状態の悪化による機上現像性の劣化を防止する観点から $150\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。機上現像性が劣化すると残存する感光層にインキが付着しエッジ汚れ発生の原因となる。ダレ量が $35\text{ }\mu\text{m}$ を下回ると、端部に付着したインキがブランケットに転写しやすくなりエッジ汚れ発生の原因となる場合がある。ダレ量の範囲が $35\sim150\text{ }\mu\text{m}$ の場合、ダレ幅が小さいと、端部にクラックが入り、そこに印刷インキが溜まることにより汚れが発生する原因となる。このようなクラックの発生を減らすため、ダレ幅は $70\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が適当であり、 $80\sim250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。なお、上記ダレ量とダレ幅の好ましい範囲は、平版印刷版原版 1 の支持体面 1 b のエッジ形状には関わらない。

10

通常、平版印刷版原版 1 の端部において、画像記録層と支持体との境界 B、及び、支持体面 1 b も、画像記録層 1 a と同様に、ダレが発生している。

【0269】

上記ダレを有する端部の形成は、例えば、平版印刷版原版の裁断条件を調整することにより行うことができる。

具体的には、平版印刷版原版の裁断時に使用するスリッター装置における上側裁断刃と下側裁断刃の隙間、噛み込み量、刃先角度などの調整により行うことができる。

20

例えば、図 2 は、スリッター装置の裁断部を示す断面図である。スリッター装置には、上下一対の裁断刃 10、20 が左右に配置されている。裁断刃 10、20 は円板上の丸刃からなり、上側裁断刃 10 a 及び 10 b は回転軸 11 に、下側裁断刃 20 a 及び 20 b は回転軸 21 に、それぞれ同軸上に支持されている。上側裁断刃 10 a 及び 10 b と下側裁断刃 20 a 及び 20 b とは、相反する方向に回転される。平版印刷版原版 30 は、上側裁断刃 10 a、10 b と下側裁断刃 20 a、20 b との間を通して所定の幅に裁断される。スリッター装置の裁断部の上側裁断刃 10 a と下側裁断刃 20 a との隙間及び上側裁断刃 10 b と下側裁断刃 20 b との隙間を調整することによりダレを有する端部を形成することができる。

30

【0270】

本発明に係る平版印刷版原版の製版について以下に記載する。本発明に係る平版印刷版原版の製版の好ましい態様は、画像露光及び機上現像を含む。

【0271】

[画像露光]

平版印刷版原版の画像露光は、通常の平版印刷版原版の画像露光操作に準じて行うことができる。

【0272】

画像露光は、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行われる。光源の波長は $700\sim1400\text{ nm}$ が好ましく用いられる。 $700\sim1400\text{ nm}$ 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 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 $20\text{ }\mu\text{s}$ 以内であるのが好ましく、照射エネルギー量は $10\sim300\text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましい。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。

40

【0273】

[機上現像及び印刷]

平版印刷版原版の機上現像及び印刷は、常法により行うことができる。即ち、画像露光

50

された平版印刷版原版に、印刷機上で、湿し水と印刷インキとを供給すると、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。

ここで、最初に平版印刷版原版の表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、湿し水を浸透させ機上現像性を促進するために、最初に湿し水を供給するのが好ましい。

【 0 2 7 4 】

10

本発明に係る平版印刷版原版の製版においては、通常の現像液による処理に用いられる製版システムを用いることもできる。即ち、平版印刷版原版を露光機で画像露光する露光部、露光部により画像露光された平版印刷版原版の未露光部を自動現像機で除去する現像処理部、平版印刷版原版を印刷機に装着するためにパンチ・ベンダーで加工を行う加工部をこの順に有する製版システムが利用できる。

【 0 2 7 5 】

機上現像の場合には、現像処理部は必要がないので、現像処理部を除いたシステムで製版してもよいし、現像処理部を残したままで製版を行うこともできる。現像処理部を残したまま製版を行う場合には、現像処理部の現像部、水洗部、及びフィニッシャー部で使用される現像液、水、及びガム液を仕込まずに動作させることにより、現像処理部を露光部

20

【 0 2 7 6 】

また、現像処理部の挿入ローラー部と排版ローラー部を、ベルトコンベアーのような搬送する平版印刷版の感光層側の面が搬送経路中の如何なる部分とも接触せずに搬送できるような搬送装置で接続することにより、現像部、水洗部、フィニッシャー部をスキップすることにより、露光部から加工部までの搬送装置として使用することができる。

【 0 2 7 7 】

更には、特開 2 0 0 6 - 6 5 1 6 9 号公報に記載されているような現像部、水洗部、フィニッシャー部へ平版印刷版原版を搬送する経路とは別の搬送経路を有する現像処理部を使用することもできる。

30

【 0 2 7 8 】

本発明に係る平版印刷版原版は、エッジ汚れを生じず、平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合でも、画像記録層の転写が防止されるという優れた特性を有する。この特性は、機上現像型の平版印刷版原版において顕著である。特に、新聞印刷のように、平版印刷版原版の幅よりも広い印刷用紙を用いて印刷する場合に、本発明に係る平版印刷版原版はその優れた特性を発揮する。この場合、平版印刷版原版の幅は、印刷機の版胴に取り付けられた時の平版印刷版原版の横方向の長さに対応する。

従って、新聞印刷用に用いられる機上現像型平版印刷版原版として、本発明に係る平版印刷版原版は特にその優れた特性を発揮する。

【 実施例 】

40

【 0 2 7 9 】

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 (M_w) であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【 0 2 8 0 】

[実施例 1 ~ 7 4 及び比較例 1 ~ 2 3]

[平版印刷版原版 1 の作製]

< 支持体の作製 >

厚さ 0 . 3 mm の表 A に示す組成のアルミニウム合金板に対し、下記 (a) ~ (m) の処理を施し、支持体を作製した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処

50

理の後にはニップローラで液切りを行った。

【 0 2 8 1 】

【表 1】

表 A

組成(質量%)							
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
0.085	0.303	0.037	0	0	0	0.018	残部

10

【 0 2 8 2 】

(a) 機械的粗面化処理 (ブラシグレイン法)

図 3 に示すような装置を使って、パミスの懸濁液 (比重 1.1 g/cm^3) を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。図 3 において、41 はアルミニウム板、42 及び 44 はローラ状ブラシ (本実施例においては、束植ブラシ)、43 は研磨スラリー液、45、46、47 及び 48 は支持ローラである。

【 0 2 8 3 】

機械的粗面化処理は、研磨材パミスのメジアン径を $30 \mu\text{m}$ 、束植ブラシの数を 4、束植ブラシの回転数を 250 rpm として行った。束植ブラシの材質は $6 \cdot 10$ ナイロンで、ブラシ毛の直径 0.3 mm 、毛長 50 mm であった。束植ブラシは $\phi 300 \text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛したものである。束植ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($\phi 200 \text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 10 kW プラスになるまで押さえつけた。束植ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

20

【 0 2 8 4 】

(b) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70 でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 10 g/m^2 であった。

30

【 0 2 8 5 】

(c) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硝酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、次工程の電気化学的粗面化に用いた硝酸電解液を用いた。液温は 35 であった。デスマット液をスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

【 0 2 8 6 】

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、温度 35 、硝酸 10.4 g/L の水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。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 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 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。電解槽は図 4 に示すものを使用した。図 4 において、アルミニウム板 W は主電解槽 50 中に浸漬して配置されたラジアルドラムローラ 52 に巻装され、搬送過程で交流電源 51 に接続する主極 53a、53b により電解処理された。電解液 55 は電解液供給口 54 からスリット 56 を通じてラジアルドラムローラ 52 と主極 53a、53b との間の電解液通路 57 に供給された。主電解槽 50 で処理されたアルミニウム板 W は次いで補助陽極槽 60 で電解処理された。この補助陽極槽 60 には補助陽極 58 がアルミ

40

50

ニウム板Wと対向配置されており、電解液55が補助陽極58とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給された。電流密度は電流のピーク値で 30 A/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。電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 185 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0287】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.5 g/m^2 であった。

10

【0288】

(f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理には、硫酸濃度170g/L、アルミニウムイオン濃度5g/Lの硫酸水溶液を用いた。液温は60であった。デスマット液をスプレーにて吹き付けて3秒間デスマット処理を行った。

【0289】

(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温35、塩酸6.2g/Lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5g/Lに調整した電解液を用いた。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 t_p 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。電解槽は図4に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩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の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【0290】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.1 g/m^2 であった。

30

【0291】

(i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。陽極酸化処理工程で使用する硫酸水溶液(硫酸170g/L水溶液中にアルミニウムイオン5g/Lを含有)を用い、液温35で4秒間デスマット処理を行った。デスマット液はスプレーにて吹き付けて3秒間デスマット処理を行った。

【0292】

(j) 第1陽極酸化処理

図5に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。表Bに示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。電解液には、表Bに示す成分を含む水溶液を用いた。表B~Dにおいて、「成分濃度」は、「液成分」欄に記載の各成分の含有濃度(g/L)を表す。

40

【0293】

【表 2】

表 B

第 1 陽極酸化処理						
液種	液成分	成分濃度 (g / L)	温度 (℃)	電流密度 (A / dm ²)	時間 (s)	皮膜厚さ (nm)
硫酸	H ₂ SO ₄ / Al	170 / 5	55	90	0.40	110

【0294】

10

図 5 に示す陽極酸化処理装置 610 において、アルミニウム板 616 は、図 5 中矢印で示すように搬送される。電解液 618 が貯溜された給電槽 612 にてアルミニウム板 616 は給電電極 620 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 においてローラ 622 によって上方に搬送され、ニップローラ 624 によって下方に方向変換された後、電解液 626 が貯溜された電解処理槽 614 に向けて搬送され、ローラ 628 によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板 616 は、電解電極 630 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化処理装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624 及びローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部において、上記ローラ 622、624 及び 628 により、山型及び逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

20

【0295】

(k) 第 2 陽極酸化処理

図 5 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。表 C に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。電解液には、表 C に示す成分を含む水溶液を用いた。

【0296】

【表 3】

30

表 C

第 2 陽極酸化処理						
液種	液成分	成分濃度 (g / L)	温度 (℃)	電流密度 (A / dm ²)	時間 (s)	皮膜厚さ (nm)
硫酸	H ₂ SO ₄ / Al	170 / 5	54	15	13	900

【0297】

(l) 第 3 陽極酸化処理

図 5 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 3 段階の陽極酸化処理を行った。表 D に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。電解液には、表 D に示す成分を含む水溶液を用いた。

40

【0298】

【表 4】

表D

第3陽極酸化処理						
液種	液成分	成分濃度 (g / L)	温度 (℃)	電流密度 (A / dm ²)	時間 (s)	皮膜厚さ (nm)
硫酸	H ₂ SO ₄ / Al	170 / 5	54	50	0.4	100

【0299】

10

(m) 親水化処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量% 3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は8.5mg / m²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0300】

上記で得られたマイクロポアを有する陽極酸化皮膜中の大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径(表層平均径)、大径孔部の連通位置における平均径(底部平均径)、小径孔部の連通位置における平均径(小径孔部径)、大径孔部及び小径孔部の平均深さ、小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の厚み(バリア層厚)、小径孔部の密度などを表Eに示す。上記小径孔部は、深さが異なる第1の小径孔部及び第2の小径孔部を含み、深い方を第1の小径孔部と称する。

20

【0301】

【表 5】

表E (その1)

マイクロポア					
大径孔部					
表層平均径 (nm)	底部平均径 (nm)	平均深さ (nm)	平均深さ / 表層平均径	平均深さ / 底部平均径	形状
12	25	98	8.2	3.9	逆テーパ状

30

【0302】

【表 6】

表E (その2)

マイクロポア							
小径孔部					マイクロポア 密度 (個 / μm ²)	表面積 増加倍率	比 (表層平均 径 / 小径孔 部径)
平均径 (nm)	平均深さ (nm)	連通部密度 (個 / μm ²)	バリア層 平均厚 (nm)	バリア層 最小厚 (nm)			
9.8	888、968	800 (650)	17	16	500	4.0	1.22

40

【0303】

表Eにおいて、バリア層厚として、平均値と最小値とを示す。平均値は、第1の小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の厚みを50箇所測定し、それらを算術平均したものである。

【0304】

マイクロポアの平均径(大径孔部及び小径孔部の平均径)は、大径孔部表面及び小径孔部表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400×600nm²の範囲に存在するマイクロポア(大径孔部及び小径孔部)の径を測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深く、小径孔部の径が測定しづらい場

50

合は、陽極酸化皮膜上部を切削し、その後各種径を求めた。

大径孔部の平均深さは、支持体（陽極酸化皮膜）の断面を倍率50万倍のFE-TEMで観察し、得られた画像において、任意のマイクロポアの表面から連通位置までの距離を60個（ $N = 60$ ）測定し、それらを平均した値である。また、小径孔部の平均深さは、支持体（陽極酸化皮膜）の断面をFE-SEMで観察し（5万倍）、得られた画像において、任意のマイクロポア25個の深さを測定し、平均した値である。

【0305】

「連通部密度」は、連通位置における陽極酸化皮膜断面の小径孔部の密度を意味する。

「表面積増加倍率」は、下記式（A）に基づいて計算した値を意味する。

式（A）

$$\text{表面積増加倍率} = 1 + \text{ポア密度} \times (\pi \times (\text{表層平均径} / 2 + \text{底部平均径} / 2) \times ((\text{底部平均径} / 2 - \text{表層平均径} / 2)^2 + \text{深さ} A^2)^{1/2} + \pi \times (\text{底部平均径} / 2)^2 - \pi \times (\text{表層平均径} / 2)^2)$$

小径孔部の「平均深さ（nm）」欄において、第2の小径孔部の平均深さを左側に、第1の小径孔部の平均深さを右側に示す。表E中の小径孔部の「連通部密度」欄において、小径孔部の連通部密度と共に、第1の小径孔部の密度をカッコ書き中に示す。

また、第2の小径孔部の底部から第1の小径孔部の底部までに位置する第1の小径孔部の平均径は、12 nm程度であった。

【0306】

<下塗り層の形成>

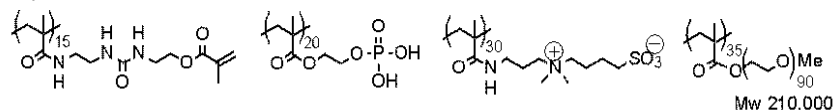
支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が20 mg / m²になるよう塗布して、下塗り層を形成した。

（下塗り層塗布液（1））

- ・下塗り層用化合物（1）（下記構造） 0.18 g
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 0.05 g
- ・界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製） 0.03 g
- ・水 28.0 g

【0307】

【化18】



下塗り層用化合物（1）

【0308】

<画像記録層の形成>

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℃で60秒オープン乾燥し、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。

【0309】

（画像記録層塗布液（1））

（感光液（1））

- ・バインダーポリマー（1）（下記構造） 0.240 g
（Mw：55,000、n：2（EO単位数））
- ・赤外線吸収剤（1）（下記構造） 0.020 g
- ・ポレート化合物（1） 0.010 g
テトラフェニルホウ酸ナトリウム
- ・重合開始剤（1）（下記構造） 0.162 g
- ・重合性化合物 0.192 g

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）

・アニオン性界面活性剤（下記構造）	0.050 g
・感脂化剤	0.055 g
ホスホニウム化合物（1）（下記構造）	
・感脂化剤	0.018 g
ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	
・感脂化剤	0.040 g
アンモニウム基含有ポリマー（下記構造） （Mw：50,000、還元粘度 45 ml/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

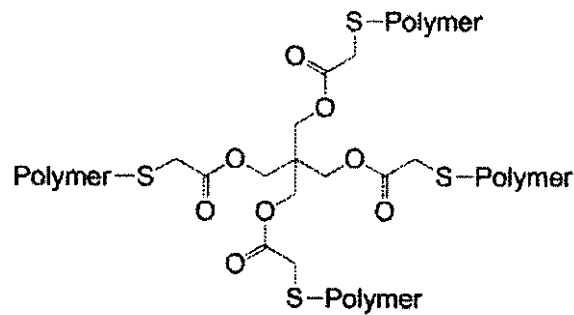
【0310】

（ミクロゲル液（1））

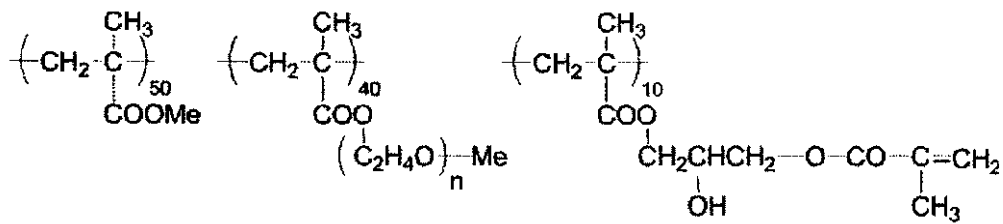
・ミクロゲル（1）	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

【0311】

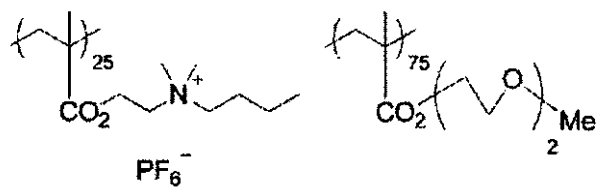
【化19】



上記のPolymer部位



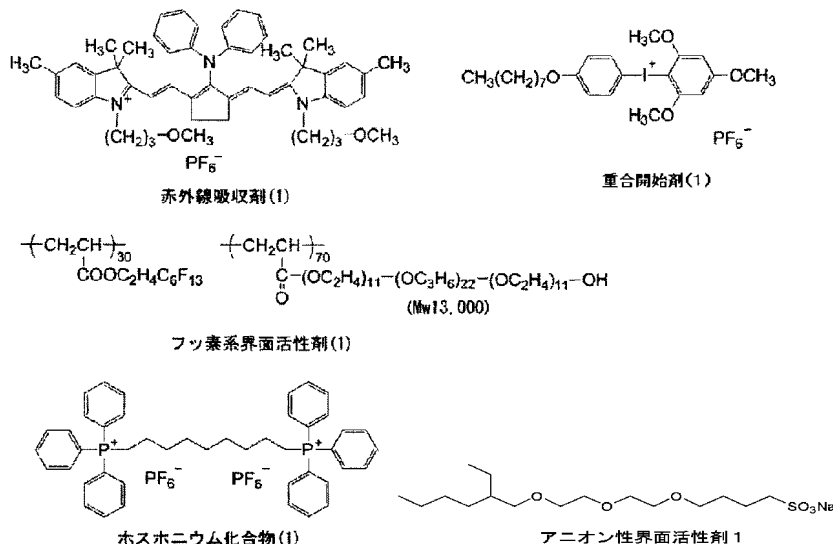
バインダーポリマー(1)



アンモニウム基含有ポリマー

【0312】

【化 2 0】



10

【 0 3 1 3 】

(ミクロゲル (1) の作製)

油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート (三井化学製; 7.5 質量% 酢酸エチル溶液) 4.46 g、トリメチロールプロパン (6 モル) とキシレンジイソシアナート (1.8 モル) を付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン (1 モル、オキシエチレン単位の繰り返し数: 90) を付加させた付加体 (三井化学ポリウレタン製; 5.0 質量% 酢酸エチル溶液) 1.0 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 及びバイオニン 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ミクロゲル液の固形分濃度を、1.5 質量% になるように蒸留水を用いて希釈して、ミクロゲル (1) を作製した。光散乱法により測定したミクロゲルの平均粒径は 0.2 μm であった。

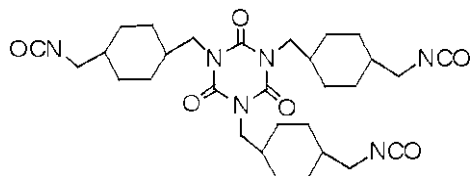
20

30

【 0 3 1 4 】

【化 2 1】

多官能イソシアナート



【 0 3 1 5 】

< 保護層の形成 >

画像記録層上に、下記組成の保護層用塗布液 (1) をバー塗布した後、120 で 60 秒オープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g / m² の保護層を形成して平版印刷版原版 1 を作製した。

【 0 3 1 6 】

(保護層用塗布液 (1))

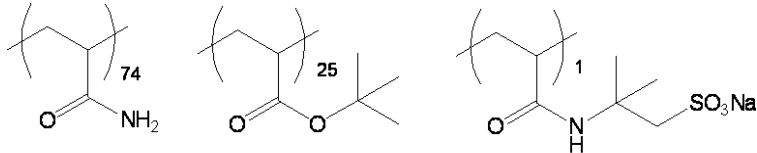
- ・無機層状化合物分散液 (1) (下記) 1.5 g
- ・親水性ポリマー (1) (下記構造、Mw: 3 万) (固形分) 0.03 g
- ・ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製、CKS50、スルホン酸変性、けん化度 99 モル% 以上、重合度 300)

50

- 6 質量%水溶液 0.10 g
- ・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 0.03 g
 - ・界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製）
（下記構造）1質量%水溶液 0.86 g
 - ・イオン交換水 6.0 g

【0317】

【化22】



親水性ポリマー（１）



エマレックス710

【0318】

（無機層状化合物分散液（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体積平均粒子径（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。

【0319】

〔平版印刷版原版2の作製〕

<画像記録層の形成>

平版印刷版原版1の作製に用いた下塗り層を有する支持体の下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（２）をバー塗布した後、70℃で60秒オープン乾燥し、乾燥塗布量0.6 g/m²の画像記録層を形成した。

【0320】

（画像記録層塗布液（２））

- ・熱可塑性微粒子ポリマー水分散液（下記） 20.0 g
 - ・赤外線吸収剤（２）（下記構造） 0.2 g
 - ・重合開始剤 0.4 g
- Irgacure 250（チバスペシャリティケミカルズ製）
- ・重合開始剤（２）（下記構造） 0.15 g
 - ・重合性化合物 SR-399（サートマー社製） 1.50 g
 - ・メルカプト-3-トリアゾール 0.2 g
 - ・Byk 336（Byk Chemie社製） 0.4 g
 - ・Klucel M（Hercules社製） 4.8 g
 - ・ELVACITE 4026（Ineos Acrylics社製） 2.5 g
 - ・アニオン性界面活性剤1（上記構造） 0.15 g
 - ・n-プロパノール 55.0 g
 - ・2-ブタノン 17.0 g

【0321】

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-メチルフェニル）[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（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

10

20

30

40

50

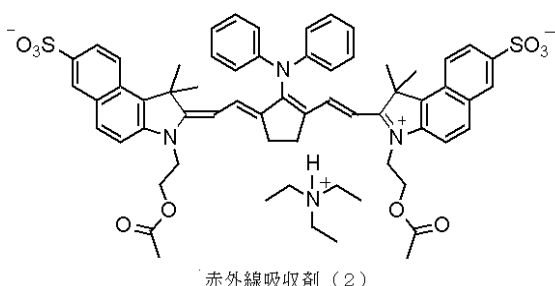
・ Byk 336 : 変性ジメチルポリシロキサン共重合体 (25 質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液)

・ Klucel M : ヒドロキシプロピルセルロース (2 質量%水溶液)

・ ELVACITE 4026 : 高分岐ポリメチルメタクリレート (10 質量% 2 - ブタノン溶液)

【 0322 】

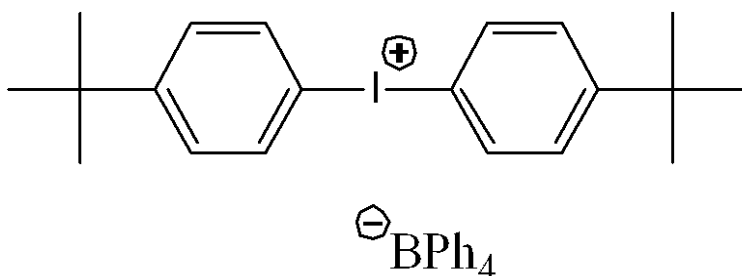
【 化 23 】



10

【 0323 】

【 化 24 】



20

重合開始剤(2)

【 0324 】

(熱可塑性微粒子ポリマー水分散液の作製)

30

1000 ml 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数 : 20) 10 g、蒸留水 200 g 及び n - プロパノール 200 g 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) 10 g、アクリロニトリル (AN) 80 g 及び 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.8 g 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 0.4 g を添加し、内温を 80 まで上昇させた。続いて、0.5 g 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 の熱可塑性微粒子ポリマー水分散液が得られた。この熱可塑性微粒子ポリマーの粒径分布は、体積平均粒子径 150 nm に極大値を有していた。

40

【 0325 】

ここで、粒径分布は、微粒子ポリマー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。

【 0326 】

(平版印刷版原版 3 の作製)

< 支持体の作製 >

50

厚さ 0.19 mm のアルミニウム板を 40 g / l の水酸化ナトリウム水溶液中に 60 で 8 秒間浸漬することにより脱脂し、脱塩水により 2 秒間洗浄した。次に、アルミニウム板を、15 秒間交流を用いて 12 g / l の塩酸及び 38 g / l の硫酸アルミニウム (18 水和物) を含有する水溶液中で、33 の温度及び 130 A / dm² の電流密度で電気化学的粗面化処理を行った。脱塩水により 2 秒間洗浄した後、アルミニウム板を 155 g / l の硫酸水溶液により 70 で 4 秒間エッチングすることによりデスマット処理し、脱塩水により 25 で 2 秒間洗浄した。アルミニウム板を 13 秒間 155 g / l の硫酸水溶液中で、45 の温度及び 22 A / dm² の電流密度で陽極酸化処理し、脱塩水で 2 秒間洗浄した。更に、4 g / l のポリビニルホスホン酸水溶液を用いて 40 で 10 秒間処理し、脱塩水により 20 で 2 秒間洗浄し、乾燥して支持体を作製した。支持体は、表面粗さ R_a が 0.21 µm で、陽極酸化皮膜量は 4 g / m² であった。

10

【0327】

< 画像記録層の形成 >

下記疎水性熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤及びポリアクリル酸を含有する画像記録層水系塗布液を調製し、pH を 3.6 に調整した後、支持体上に塗布し、50 で 1 分間乾燥して画像記録層を形成して平版印刷版原版 3 を作製した。各成分の乾燥後の塗布量を以下に示す。

【0328】

疎水性熱可塑性微粒子ポリマー： 0.7 g / m²

赤外線吸収剤 IR - 01： 1.20 × 10⁻⁴ g / m²

20

ポリアクリル酸： 0.09 g / m²

【0329】

画像記録層塗布液に用いた疎水性熱可塑性微粒子ポリマー、赤外線吸収剤 IR - 01、ポリアクリル酸は以下に示す通りである。

【0330】

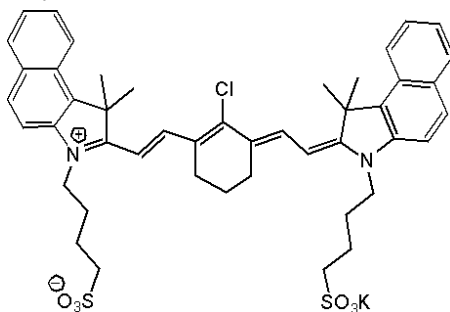
疎水性熱可塑性微粒子ポリマー：スチレン / アクリロニトリル共重合体 (モル比 50 / 50)、T_g : 99、体積平均粒子径 : 60 nm

赤外線吸収剤 IR - 01 : 下記構造の赤外線吸収剤

【0331】

【化 25】

30



【0332】

ポリアクリル酸 Mw : 250,000

40

【0333】

〔微粒子含有塗布液の塗布〕

< 微粒子含有塗布液の調製 >

下記表 F に記載した成分を純水に加えて攪拌し、微粒子含有塗布液 A ~ Z 及び a ~ b を調製した。化合物名の右に記載した、括弧内の数字は当該成分の質量 % 濃度を表す。なお、「微粒子含有塗布液 a」及び「微粒子含有塗布液 b」は、比較用の塗布液であり、微粒子を含有していない。

【0334】

表 F に記載した高分子化合物は下記のとおりである。

・ポリビニルホスホン酸 (Mw : 30,000)

50

- ・ ビニルホスホン酸 / アクリルアミド共重合体 (モル比 1 0 / 9 0) (M w : 3 5 , 0 0 0)
- ・ 高分子化合物 1 (下記式 P - 1 で表される化合物) (商品名 : ポリホスマー P E - 2 0 1 、 D A P (株) 製、粘度 : 1 0 ~ 3 0 0 m P a ・ s 、理論酸価 : 3 1 1)
- ・ 高分子化合物 2 (下記式 P - 2 で表される化合物) (M w : 1 0 0 , 0 0 0)
- ・ 高分子化合物 3 (下記式 P - 3 で表される化合物) (M w : 5 0 , 0 0 0)
- ・ ポリアクリル酸ナトリウム (M w : 3 7 , 0 0 0)

【 0 3 3 5 】

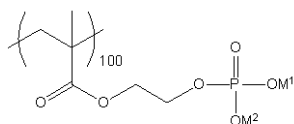
【表 7】

表 F

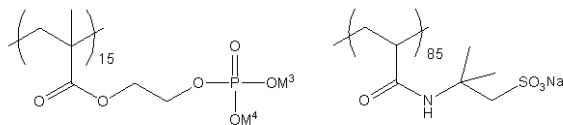
微粒子含有塗布液	微粒子 (質量%)	添加剤 (質量%)
A	I (0.5)	—
B	I (0.5)	ポリビニルホスホン酸 (2.8)
C	I (0.5)	ビニルホスホン酸/アクリルアミド共重合体 (2.8)
D	I (0.5)	高分子化合物 1 (2.8)
E	II (0.5)	高分子化合物 2 (2.8)
F	II (0.5)	高分子化合物 3 (2.8)
G	II (1.5)	リン酸二水素ナトリウム (0.1)
H	II (0.5)	ポリアクリル酸ナトリウム (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
I	II (0.5)	高分子化合物 2 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
J	II (0.5)	高分子化合物 3 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
K	II (2.0)	高分子化合物 2 (0.5) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
L	III (0.5)	高分子化合物 2 (2.8)
M	III (0.5)	高分子化合物 3 (2.8)
N	III (1.5)	リン酸二水素ナトリウム (0.1)
O	III (0.5)	ポリアクリル酸ナトリウム (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
P	III (0.5)	高分子化合物 2 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
Q	III (0.5)	高分子化合物 3 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
R	IV (0.5)	高分子化合物 2 (2.8)
S	IV (0.5)	高分子化合物 3 (2.8)
T	IV (1.5)	リン酸二水素ナトリウム (0.5)
U	IV (0.5)	ポリアクリル酸ナトリウム (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
V	IV (0.5)	高分子化合物 2 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
W	IV (0.5)	高分子化合物 3 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
X	II (1.5)	高分子化合物 2 (7.5) + リン酸二水素ナトリウム (0.3)
Y	I (1.5)	高分子化合物 2 (7.5) + リン酸二水素ナトリウム (0.3)
Z	III (1.5)	高分子化合物 2 (7.5) + リン酸二水素ナトリウム (0.3)
a	—	高分子化合物 2 (2.8) + リン酸二水素ナトリウム (0.1)
b	—	高分子化合物 2 (7.5) + リン酸二水素ナトリウム (0.3)

【化 2 6】

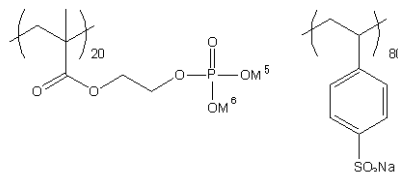
式P-1



式P-2



式P-3



【0337】

式 P - 1、P - 2、P - 3 中、M¹、M²、M³、M⁴、M⁵ 及び M⁶ は、それぞれ水素原子又はナトリウム原子を表す。また、括弧の右の数字は、重合体の全モノマー単位に対する当該モノマー単位の含有率（モル％）を表す。

【0338】

微粒子 I、II、III 及び IV は以下の通りである。

微粒子 I：有機樹脂微粒子

以下の方法で作製した有機樹脂微粒子を使用した。

<有機樹脂微粒子>

1000 ml の三口フラスコに、スチレン 8 g、ジビニルベンゼン 1 g、ドデシル硫酸ナトリウム 0.45 g を秤取り、蒸留水 28 g に溶かし、65℃、窒素気流下にて 30 分間攪拌した。この溶液に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド 18.6 mg を蒸留水 2 g に溶かした溶液を加え、同温度で 6 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をガラスフィルターで濾過し、有機樹脂微粒子水分散液を得た。有機樹脂微粒子水分散液の固形分濃度は 20 質量％であり、光散乱法により測定した有機樹脂微粒子の平均粒径は 87 nm であった。

【0339】

微粒子 II：マイクロゲル

以下の方法で作製したマイクロゲルを使用した。

<マイクロゲルの作製>

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 及びアルキルベンゼンスルホン酸塩（竹本油脂（株）製、パイオニン A - 41C）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、マイクロゲルを作製した。光散乱法により測定したマイクロゲルの平均粒径は 0.2 μm であった。

【0340】

微粒子 III：熱可塑性微粒子

以下の方法で作製した熱可塑性微粒子を使用した。

<熱可塑性微粒子水分散液の作製>

1,000 ml 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 (P E G M A エチレングリコールの平均繰返し単位数: 20) 10 g、蒸留水 200 g 及び n - プロパノール 200 g 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 (S t) 10 g、アクリロニトリル (A N) 80 g 及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.8 g 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 0.4 g を添加し、内温を 80 まで上昇させた。続いて、0.5 g 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 P E G M A / S t / A N = 10 / 10 / 80 の熱可塑性微粒子水分散液が得られた。この熱可塑性微粒子の粒径分布は、体積平均粒子径 150 nm に極大値を有していた。

10

【0341】

ここで、粒径分布は、熱可塑性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 5,000 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。

【0342】

微粒子 I V : 無機微粒子

市販のコロイダルシリカ M P 1040 (日産化学工業(株)製 / 平均粒径 0.1 μ m / 40 質量%水分散液)を使用した。

20

【0343】

<微粒子含有塗布液の塗布 - 裁断>

微粒子含有塗布液を塗布後、裁断を行う方法を以下のように実施した。

ディスペンサー法に係る塗布装置である、兵神装備(株)製 2NL04 を使用し、クリアランス 0.3 mm、送液量 5 ml / 分で搬送速度を調整し、微粒子含有塗布液を所定の固形分塗布量になるように塗布した。

塗布は、平版印刷版原版の対向する 2 辺の両端部からそれぞれ 3 cm の位置において幅 10 mm の領域に行った。

【0344】

30

<微粒子含有塗布液の塗布時期>

微粒子含有塗布液の塗布時期は、下記 (1) ~ (6) のとおりである。

(1) 支持体に微粒子含有塗布液を塗布後、85 で 30 秒間乾燥させた。

(2) 下塗り層の塗布後、乾燥させないまま微粒子含有塗布液を塗布、80 で 30 秒間乾燥させた。

(3) 下塗り層の塗布後、乾燥させないまま微粒子含有塗布液を塗布、150 で 20 秒間乾燥させた。

(4) 下塗り層の塗布後、80 で 30 秒間乾燥してから微粒子含有塗布液を塗布した。その後、80 で 30 秒間乾燥させた。

(5) 保護層の塗布後 (保護層の形成を行わない場合は、画像記録層の塗布後)、乾燥させないまま微粒子含有塗布液を塗布、150 で 1 分間乾燥させた。

40

(6) 保護層の塗布後 (保護層の形成を行わない場合は、画像記録層の塗布後)、120 で 1 分間乾燥してから微粒子含有塗布液を塗布した。その後、120 で 1 分間乾燥させた。

【0345】

上記微粒子含有塗布液、平版印刷版原版及び平版印刷版原版への塗布時期を表 G に記載のように組み合わせて、微粒子含有塗布液を平版印刷版原版に塗布した。

【0346】

<裁断>

平版印刷版原版を、図 2 に示すような回転刃を用いて、上側裁断刃と下側裁断刃の隙間

50

、噛み込み量及び刃先角度を調整して、所望のダレ量及びダレ幅を有する端部の形状となるように裁断した。上記の裁断条件により、微粒子含有塗布液の塗布領域の中央の位置を裁断位置とし、平版印刷版原版の2箇所を裁断した。下記の方法でダレ形状の測定を行ったところ、ダレ量は60 μm 、ダレ幅は150 μm であった。

【0347】

<裁断 - 微粒子含有塗布液の塗布>

裁断後、微粒子含有塗布液の塗布を行う方法を以下のように実施した。

<裁断>

平版印刷版原版を、図2に示すような回転刃を用いて、上側裁断刃と下側裁断刃の隙間、噛み込み量及び刃先角度を調整して、所望のダレ量及びダレ幅を有する端部の形状となるように連続的にスリットした。下記の方法でダレ形状の測定を行ったところ、ダレ量は60 μm 、ダレ幅は150 μm であった。

【0348】

ダレ形状の測定は、東京精密(株)製の表面粗さ計(サーフコム)を用いて行った。表面粗さ計は型番480Aを使用し、触針は直径2 μm のものを使用した。触針を平版印刷版原版端部の内側約1mmから端部に向かって、3mm/secのスピードで移動させ、形状の測定を行った。

【0349】

<微粒子含有塗布液の塗布方法>

微粒子含有塗布液の塗布方法は、下記(1)~(4)のとおりである。

(1)塗布装置として、非接触ディスペンサー方式の武蔵エンジニアリング(株)社製AeroJetを使用した。クリアランス6mm、吐出圧0.05MPaの条件で、塗布量(固形分)が0.8g/m²になるように搬送速度を調整して、平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に微粒子含有塗布液を塗布した後、エスベック(株)製恒温器PH-201を用いて120℃で1分間乾燥した。

(2)微粒子含有塗布液を含ませた布を平版印刷版原版の端部に接触させ、端部に沿って布を滑らせながら平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に微粒子含有塗布液を塗布した後、エスベック(株)製恒温器PH-201を用いて120℃で1分間乾燥した。

(3)微粒子含有塗布液を含ませた布を平版印刷版原版の端部に接触させ、布を上から押さえつけて平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に微粒子含有塗布液を塗布した後、エスベック(株)製恒温器PH-201を用いて120℃で1分間乾燥した。

(4)微粒子含有塗布液を含ませた刷毛を平版印刷版原版の端部に接触させて平版印刷版原版の端部から内側に5mmまでの領域に微粒子含有塗布液を塗布した後、エスベック(株)製恒温器PH-201を用いて120℃で1分間乾燥した。

【0350】

上記微粒子含有塗布液、平版印刷版原版及び微粒子含有塗布液の塗布方法を表Gに記載のように組み合わせて、微粒子含有塗布液を平版印刷版原版に塗布した。

【0351】

[微粒子含有量の測定]

対向する長辺2辺がエッジ処理された平版印刷版原版(400mm×1100mm)25枚から、エッジ処理した端部を1辺とする5mm×1100mmの長方形を50枚切断し、サンプルAとした。一方、エッジ処理した端部を切断した残りの平版印刷版原版(390mm×1100mm)1枚を、サンプルBとした。

サンプルA及びサンプルBを5mm×1cm角に更に切断し、メチルエチルケトン(MEK)/プロピレングリコールモノメチルエーテル/メタノール/水の混合溶媒(3/6/1/1(質量比))(溶媒A)360mlに1時間浸漬、塗布膜成分を脱膜し、支持体を取除いて、脱膜溶液A及び脱膜溶液Bを得た。

脱膜溶液A及び脱膜溶液Bのそれぞれについて、遠心分離機(SRX-201、(株)トミー精工製)を用いて、11,000rpmで1時間遠心分離を行った後、上澄み液をデ

10

20

30

40

50

カンテーションで除去した。更に、溶媒 A を 300 ml 添加し、遠心分離及び上澄み液のデカンテーションを行った。その後、メタノールを 300 ml 添加し、遠心分離及び上澄み液のデカンテーションを行った。沈降物を減圧乾燥 (1 kPa、60℃、2 時間) し、重量を測定した。脱膜溶液 A から得られた沈降物 A の重量と脱膜溶液 B から得られた沈降物 B の重量から、サンプル A 及びサンプル B に含まれる単位面積当たりの微粒子含有量 (mg / m^2) を計算により求めた。

【0352】

< 平版印刷版原版の製版 >

上記のようにして作製し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 PLATESETTER T-6000III にて、外面ドラム回転数 1000 rpm、レーザー出力 70%、解像度 2,400 dpi の条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び 50% 網点チャートを含むようにした。

10

露光後の平版印刷版原版を、オフセット輪転印刷機に装着し、新聞用印刷インキとしてインクテック (株) 製 ソイビー KKS T-S (紅)、湿し水として東洋インキ (株) 製 東洋 ALKY を用い、100,000 枚/時のスピードで印刷した。

【0353】

< 平版印刷版原版の評価 >

< エッジ汚れ防止性能の評価 >

上記印刷過程において、1,000 枚目の印刷物をサンプリングし、エッジ部の線状汚れの程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。5 ~ 3 が許容水準である。

20

- 5 : 汚れは全く認められない。
- 4 : 5 と 3 の中間レベル。
- 3 : 汚れがうっすらと認められる。
- 2 : 3 と 1 の中間レベル
- 1 : 汚れがはっきりと認められる。

【0354】

< 平版印刷版原版を重ね合わせた時の転写物の評価 >

作製した平版印刷版原版を 2 枚重ね、万力を用いて版面に対して 20 (kg / cm^2) の圧力をかけた状態で、25℃ 1 日間保管した後、平版印刷版原版の端部処理領域と接触していたもう一方の平版印刷版原版の裏面を目視で観察し、裏面への転写物を下記の基準で評価した。5 ~ 4 が許容水準である。

30

- 5 : 転写物は全く認められない。
- 4 : 転写物がうっすら見える。
- 3 : 転写物が連続する線としてうっすら見える。
- 2 : 転写物が連続する線として見える。
- 1 : 転写物が連続する線としてはっきり見える。

【0355】

下記表 G において、「微粒子含有量差」は、平版印刷版原版の端部から 5 mm までの領域における単位面積当たりの微粒子の含有量と上記領域以外の領域における単位面積当たりの微粒子の含有量との差を意味する。比較例 1 ~ 21 においては、平版印刷版原版の端部領域に本発明に係る微粒子が適用されていないので、「微粒子含有量差」は測定していない。「塗布時期」は、平版印刷版原版の構成層を形成する工程において、微粒子含有塗布液を平版印刷版原版の端部領域に対応する位置に塗布する時期を意味する。「塗布方法」は、平版印刷版原版の構成層を形成する工程を経て製造された平版印刷版原版を裁断した後で、微粒子含有塗布液を平版印刷版原版の端部領域に塗布する方法を意味する。

40

【0356】

【表 8】

表 G (その 1)

	平版印刷版原版	微粒子含有塗布液	微粒子含有量差 (mg/m ²)	塗布時期	塗布方法	エッジ 汚れ	転写物
実施例 1	1	A	5 1 2	1	—	3	4
実施例 2	1	B	7 0	1	—	4	5
実施例 3	1	C	6 5	1	—	4	5
実施例 4	1	D	7 2	1	—	4	5
実施例 5	1	E	7 5	1	—	4	5
実施例 6	1	E	3 0 1 3	1	—	4	4
実施例 7	1	F	6 5	1	—	4	5
実施例 8	1	G	4 6 1	1	—	4	5
実施例 9	1	H	6 7	1	—	5	5
実施例 10	1	I	6 7	1	—	5	5
実施例 11	1	J	7 3	1	—	5	5
実施例 12	1	K	3 5 5	1	—	5	5
実施例 13	1	L	7 2	1	—	4	5
実施例 14	1	M	7 0	1	—	4	5
実施例 15	1	N	4 3 3	1	—	4	5
実施例 16	1	O	7 0	1	—	5	5
実施例 17	1	P	7 3	1	—	5	5
実施例 18	1	Q	7 4	1	—	5	5
実施例 19	1	R	7 5	1	—	4	5
実施例 20	1	S	6 8	1	—	4	5
実施例 21	1	T	3 5 5	1	—	4	5
実施例 22	1	U	6 8	1	—	5	5
実施例 23	1	V	7 3	1	—	5	5
実施例 24	1	W	7 4	1	—	5	5
実施例 25	1	X	7 3	1	—	5	5
実施例 26	2	B	6 8	1	—	4	5
実施例 27	2	C	6 7	1	—	4	5
実施例 28	2	E	7 0	1	—	4	5
実施例 29	2	I	6 6	1	—	5	5
実施例 30	2	K	3 6 0	1	—	5	5
実施例 31	3	B	7 1	1	—	4	5
実施例 32	3	C	7 1	1	—	4	5

【表 9】

表 G (その 2)

	平版印刷版原版	微粒子含有塗布液	微粒子含有量差 (mg/m ²)	塗布時期	塗布方法	エッジ 汚れ	転写物
実施例 3 3	3	E	7 3	1	—	4	5
実施例 3 4	3	I	7 0	1	—	5	5
実施例 3 5	3	K	3 6 3	1	—	5	5
実施例 3 6	1	I	1 1 1	2	—	5	5
実施例 3 7	1	I	1 0 4	3	—	5	5
実施例 3 8	1	I	1 0 2	4	—	5	5
実施例 3 9	1	X	2 6 5	5	—	5	4
実施例 4 0	1	X	2 6 5	6	—	5	4
実施例 4 1	2	I	1 0 2	2	—	5	5
実施例 4 2	2	B	1 0 2	2	—	4	5
実施例 4 3	2	C	1 0 4	4	—	4	5
実施例 4 4	2	D	1 0 3	4	—	4	5
実施例 4 5	2	X	2 6 3	5	—	5	4
実施例 4 6	3	N	4 4 8	1	—	4	5
実施例 4 7	3	O	1 0 7	2	—	5	5
実施例 4 8	3	P	1 0 5	4	—	5	5
実施例 4 9	3	Q	1 0 5	2	—	5	5
実施例 5 0	3	X	2 6 5	5	—	5	4
実施例 5 1	3	X	3 6 2	6	—	5	4
実施例 5 2	1	T	3 6 0	1	—	4	5
実施例 5 3	1	U	1 0 5	2	—	5	5
実施例 5 4	1	V	1 0 5	2	—	5	5
実施例 5 5	1	W	1 0 5	4	—	5	5
実施例 5 6	1	X	2 5 9	6	—	5	4
実施例 5 7	1	X	1 2 5	—	1	5	4
実施例 5 8	1	X	6 9 9	—	2	5	4
実施例 5 9	1	X	8 4 8	—	3	5	4
実施例 6 0	1	X	9 0 4	—	4	5	4
実施例 6 1	1	Y	1 2 5	—	1	5	4
実施例 6 2	1	Z	1 2 0	—	1	5	4
実施例 6 3	1	V	1 0 5	—	1	5	4
実施例 6 4	2	X	1 2 4	—	1	5	4

【 0 3 5 8 】

【表 10】

表 G (その 3)

	平版印刷版原版	微粒子含有塗布液	微粒子含有量差 (mg/m ²)	塗布時期	塗布方法	エッジ 汚れ	転写物
実施例 65	2	Y	125	—	1	5	4
実施例 66	2	Z	121	—	1	5	4
実施例 67	2	V	804	—	2	5	4
実施例 68	3	X	120	—	1	5	4
実施例 69	3	Y	125	—	1	5	4
実施例 70	3	Z	123	—	1	5	4
実施例 71	3	V	820	—	2	5	4
実施例 72	1	I	108	2	—	5	5
実施例 73	1	I	108	2	—	4	5
実施例 74	1	I	108	2	—	5	5
比較例 1	1	—	—	—	—	1	5
比較例 2	2	—	—	—	—	1	5
比較例 3	3	—	—	—	—	1	5
比較例 4	1	a	—	1	—	3	2
比較例 5	1	a	—	2	—	3	2
比較例 6	1	a	—	3	—	3	2
比較例 7	1	a	—	4	—	3	2
比較例 8	1	b	—	5	—	2	2
比較例 9	1	b	—	6	—	2	2
比較例 10	2	a	—	1	—	3	2
比較例 11	2	a	—	2	—	3	2
比較例 12	2	b	—	5	—	2	2
比較例 13	3	a	—	1	—	3	2
比較例 14	3	a	—	2	—	3	2
比較例 15	3	b	—	5	—	2	2
比較例 16	1	b	—	—	1	3	1
比較例 17	1	b	—	—	2	3	2
比較例 18	2	b	—	—	1	3	1
比較例 19	2	b	—	—	2	3	1
比較例 20	3	b	—	—	1	3	2
比較例 21	3	b	—	—	2	3	1
比較例 22	1	E	8	1	—	1	5
比較例 23	1	I	8	2	—	2	5

【0359】

表 G において、実施例 72 ~ 実施例 74 では、平版印刷版原版の裁断時に、ダレ量及びダレ幅を各々以下の様に調整した。即ち、実施例 72 では、ダレ量が 40 μm 及びダレ幅が 110 μm であった。実施例 73 では、ダレ量が 35 μm 及びダレ幅が 80 μm であっ

10

20

30

40

50

た。実施例 7 4 では、ダレ量が 1 0 0 μm 及びダレ幅が 2 0 0 μm であった。

【 0 3 6 0 】

上記表 G に示す結果から、端部領域に微粒子を特異的に多量に含む本発明に係る平版印刷版原版は、エッジ汚れが発生せず、かつ平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合でも、画像記録層の転写が良好に防止されることがわかる。他方、比較例の平版印刷版原版は、エッジ汚れ及び画像記録層の転写の少なくともいずれかにおいて不十分である。

【産業上の利用可能性】

【 0 3 6 1 】

本発明によれば、エッジ汚れを生じず、平版印刷版原版を重ね合わせて保存した場合でも、画像記録層の転写が防止された平版印刷版原版、その製造方法、及びそれを用いた印刷方法を提供することができる。

10

【 0 3 6 2 】

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、2 0 1 4 年 9 月 2 6 日出願の日本特許出願（特願 2 0 1 4 - 1 9 7 2 6 4 ）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】

【 0 3 6 3 】

- 1 平版印刷版原版
- 1 a 画像記録層面
- 1 b 支持体面
- 1 c 端面
- 2 ダレ
- X ダレ量
- Y ダレ幅
- B 画像記録層と支持体との境界
- 1 0 裁断刃
- 1 0 a 上側裁断刃
- 1 0 b 上側裁断刃
- 1 1 回転軸
- 2 0 裁断刃
- 2 0 a 下側裁断刃
- 2 0 b 下側裁断刃
- 2 1 回転軸
- 3 0 平版印刷版原版
- 4 1 アルミニウム板
- 4 2、4 4 ローラ状ブラシ
- 4 3 研磨スラリー液
- 4 5、4 6、4 7、4 8 支持ローラ
- 5 0 主電解槽
- 5 1 交流電源
- 5 2 ラジアルドラムローラ
- 5 3 a、5 3 b 主極
- 5 4 電解液供給口
- 5 5 電解液
- 5 6 スリット
- 5 8 補助陽極
- 6 0 補助陽極槽
- W アルミニウム板

20

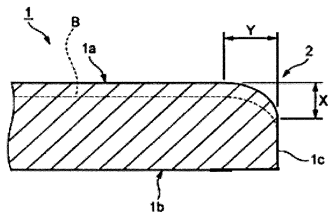
30

40

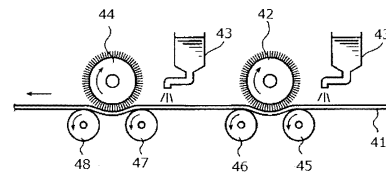
50

- 6 1 0 陽極酸化処理装置
- 6 1 2 給電槽
- 6 1 4 電解処理槽
- 6 1 6 アルミニウム板
- 6 1 8、6 2 6 電解液
- 6 2 0 給電電極
- 6 2 2、6 2 8 ロール
- 6 2 4 ニップローラ
- 6 3 0 電解電極
- 6 3 2 槽壁
- 6 3 4 直流電源

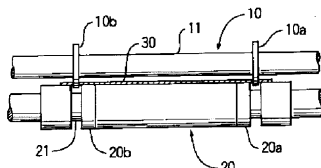
【図 1】



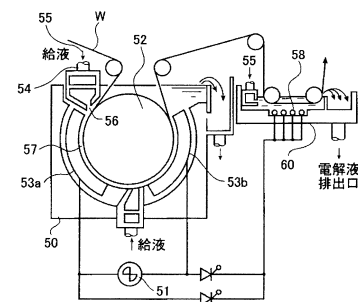
【図 3】



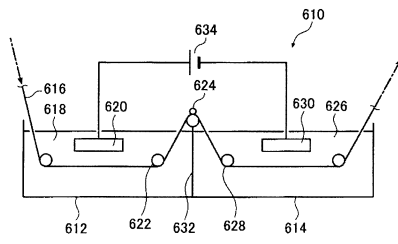
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 白木 文也

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 林 俊資

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 亀田 宏之

(56)参考文献 特開2011-177983(JP, A)

特開2008-256742(JP, A)

特開平11-65100(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14

B41C 1/10

G03F 7/00

G03F 7/11