

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572576号
(P5572576)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 N	1/14	(2006.01)
G 0 3 F	7/00	(2006.01)
G 0 3 F	7/11	(2006.01)

B 4 1 N	1/14	
G 0 3 F	7/00	5 0 3
G 0 3 F	7/11	5 0 3

請求項の数 10 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2011-66806 (P2011-66806)
(22) 出願日	平成23年3月24日 (2011.3.24)
(65) 公開番号	特開2011-245846 (P2011-245846A)
(43) 公開日	平成23年12月8日 (2011.12.8)
審査請求日	平成25年8月13日 (2013.8.13)
(31) 優先権主張番号	特願2010-105908 (P2010-105908)
(32) 優先日	平成22年4月30日 (2010.4.30)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
(72) 発明者	岩井 悠 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
(72) 発明者	中山 貴文 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

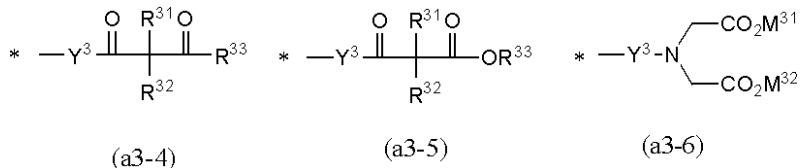
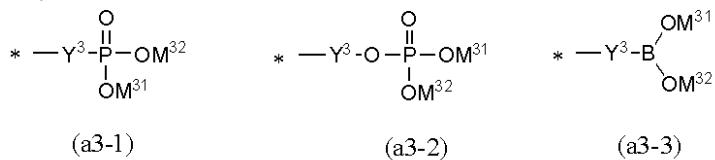
(54) 【発明の名称】平版印刷版原版及びその製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に (A) 重合開始剤、 (B) 増感色素並びに (C) 重合性化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層又は前記支持体と前記画像記録層の間に設けられる下塗り層に、 (D) (a 1) 双性イオン構造を側鎖に有する繰り返し単位、 (a 2) ポリオキシアルキレン構造を側鎖に有する繰り返し単位、並びに (a 3) 下記一般式 (a 3 - 1)、 (a 3 - 2)、 (a 3 - 3)、 (a 3 - 4)、 (a 3 - 5) 及び (a 3 - 6) のいずれかの構造を側鎖に有する繰り返し単位を有する高分子化合物を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化1】



10

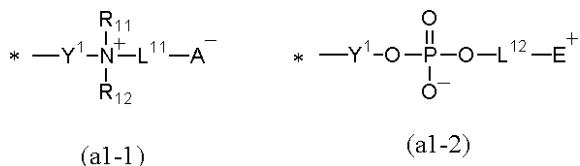
[上式中、M³¹及びM³²はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子又はアンモニウムを表す。R³¹～R³³は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。Y³は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

【請求項2】

前記(a1)の繰り返し単位における双性イオン構造を有する側鎖が、下記一般式(a1-1)又は(a1-2)で表されることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版原版。

20

【化2】



[上記一般式(a1-1)中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R¹¹とR¹²は互いに連結し、環構造を形成してもよく、L¹¹は、連結基を表し、A⁻は、アニオンを有する構造を表す。Y¹は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。上記一般式(a1-2)中、L¹²は連結基を表し、E⁺は、カチオンを有する構造を表す。Y¹は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

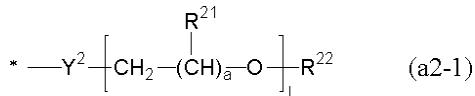
30

【請求項3】

前記(a2)の繰り返し単位におけるポリオキシアルキレン構造を有する側鎖が、下記一般式(a2-1)で表されるポリオキシアルキレン構造であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

40

【化3】



[一般式(a2-1)中、R²¹は、水素原子又はアルキル基を表す。R²²は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。aは、1～5の整数を表す。1は、2～150の整数を表す。Y²は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

【請求項4】

前記一般式(a2-1)中、1が31～150の整数を表すことを特徴とする請求項3

50

記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記(a1)の繰り返し単位における双性イオン構造を有する側鎖が、一般式(a1-1)で表される構造であり、一般式(a1-1)中、A⁻がスルホナートであることを特徴とする請求項2~4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記(a3)の繰り返し単位が、前記一般式(a3-1)又は(a3-2)で表される構造の側鎖を有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記(D)高分子化合物が、更に(a4)ラジカル重合性のエチレン性不飽和基を側鎖に有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項 8】

前記(D)高分子化合物を下塗り層に含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して画像記録層未露光部を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項 10】

請求項1~8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、自動現像処理機でpHが2~11の現像液の存在下に非画像部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版及びそれを用いる製版方法に関する。詳しくは、レーザーによる画像露光により直接製版可能な平版印刷版原版、及び、前記平版印刷版原版の製版方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

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

この平版印刷版を作製するため、従来は、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層(画像記録層)を設けてなる平版印刷版原版(PS版)を用い、PS版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

40

【0003】

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

【0004】

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

50

まりから、平版印刷版原版に関わるもう一つの課題として、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

【0005】

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

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

10

【0006】

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

【0007】

機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば特許文献1には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。また、ガム現像可能な平版印刷版原版としては、例えば、特許文献2, 3に記載されているような、pHが中性に近いフィニッシャー又はガム液によって現像を行う方式の平版印刷版原版が知られている。

20

これら簡易処理型の平版印刷版原版においては、従来、低pHの現像液や印刷機上の湿し水（通常はほぼ中性）による現像を可能にするため、親水性の高い表面を有する支持体を使用しており、その結果、印刷中の湿し水により画像部が支持体から剥離しやすく十分な耐刷性が得られなかった。逆に、支持体表面を疎水性にすると、印刷中に非画像部にもインキが付着するようになり、印刷汚れが発生してしまう。このように、耐刷性と耐汚れ性の両立は極めて難しく、さらなる改良が望まれている。

【0008】

上記問題を鑑み、特許文献4、5では、親水性支持体上にレーザー感受性の光重合層を有する、アルカリ現像せずに画像形成可能な平版印刷版原版であって、該光重合層又はその他の層に、(a1)エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する繰り返し単位と(a2)支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ有する繰り返し単位とを有する共重合体を含有する共重合体を含有することを特徴とする平版印刷版原版が提案されており、耐刷性に優れるとともに、耐汚れ性にも優れる平版印刷版が得られるとされている。

30

【0009】

また、特許文献6では、支持体上に、該支持体表面と直接化学結合しうる反応性基、及び、該支持体表面と架橋構造を介して化学結合しうる反応性基のうちの少なくとも1種と、正電荷及び負電荷を有する部分構造と、を有する親水性ポリマーが前記支持体表面に化学結合してなる親水性層と、画像形成層と、をこの順で有することを特徴とする平版印刷版原版が提案されており、非画像部の親水性とその持続性に優れ、更に画像部と支持体との密着性に優れる平版印刷版が得られるとされている。

40

【0010】

更に特許文献7では、支持体上に、(1)ホスホン酸基及び/又はホスフェート基、並びに(2)酸基及び/又はエチレングリコール又はポリエチレングリコール側鎖を含む基を含むコポリマーである下塗り層を含んでなる平版印刷版原版が提案されている。

【0011】

しかしながら、上記特許文献4, 5の平版印刷版原版では、印刷版とした場合における耐汚れ性が不十分であるとともに、製造後時間が経過した平版印刷版原版を用いると、汚れが発生する（すなわち、経時後の耐汚れ性が不十分）という不具合もあった。

また、上記特許文献5の平版印刷版原版も、経時前の耐汚れ性、及び、経時後の耐汚れ

50

性の両方に関し、十分な結果を得ることはできなかった。更には特許文献6に記載の親水性ポリマーは、支持体表面と架橋構造を介して化学結合しうる反応性基をポリマー内に導入するために、重合反応時に非水系の溶媒を用いる必要があるなど、製造条件の制約があり、また環境負荷も大きいものであった。

また、特許文献7では、耐汚れ性が不十分である問題を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2002-287334号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第1751625号明細書

10

【特許文献3】欧州特許出願公開第1868036号明細書

【特許文献4】特開2005-125749号公報

【特許文献5】特開2006-239860号公報

【特許文献6】特開2008-213177号公報

【特許文献7】特表2008-510634号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、本発明の目的は、紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー及び半導体レーザー光など各種レーザーを用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版可能、特に、印刷機上現像やpH 1.1以下の水溶液による現像が可能であり、現像性、特に経時後の現像性に優れ、しかも高耐刷かつ耐汚れ性（経時後の耐汚れ性も含む）が良好な平版印刷版を提供できる平版印刷版原版を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下の平版印刷版原版を用いることにより上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

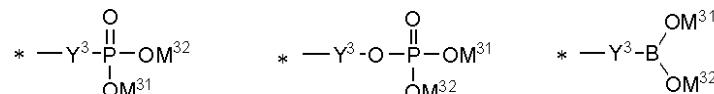
【0015】

1. 支持体上に（A）重合開始剤、（B）増感色素並びに（C）重合性化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層又は前記支持体と前記画像記録層の間に設けられる下塗り層に、（D）（a1）双性イオン構造を側鎖に有する繰り返し単位、（a2）ポリオキシアルキレン構造を側鎖に有する繰り返し単位、並びに（a3）下記一般式（a3-1）、（a3-2）、（a3-3）、（a3-4）、（a3-5）及び（a3-6）のいずれかの構造を側鎖に有する繰り返し単位を有する高分子化合物を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

30

【0016】

【化1】

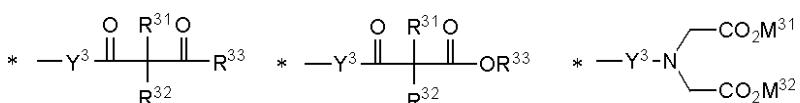


40

(a3-1)

(a3-2)

(a3-3)



(a3-4)

(a3-5)

(a3-6)

【0017】

50

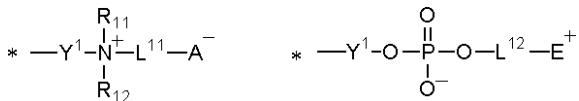
[上式中、M³¹及びM³²はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子又はアンモニウムを表す。R³¹～R³³は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。Y³は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

【0018】

2. 前記(a1)の繰り返し単位における双性イオン構造を有する側鎖が、下記一般式(a1-1)又は(a1-2)で表されることを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

【0019】

【化2】



(a1-1)

(a1-2)

10

【0020】

[上記一般式(a1-1)中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R¹¹とR¹²は互いに連結し、環構造を形成してもよく、L¹¹は、連結基を表し、A⁻は、アニオンを有する構造を表す。Y¹は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。
*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。上記一般式(a1-2)中、L¹²は連結基を表し、E⁺は、カチオンを有する構造を表す。Y¹は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

20

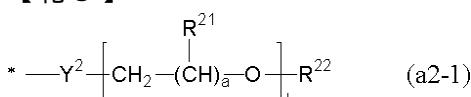
【0021】

3. 前記(a2)の繰り返し単位におけるポリオキシアルキレン構造を有する側鎖が、下記一般式(a2-1)で表されるポリオキシアルキレン構造であることを特徴とする前記1又は前記2に記載の平版印刷版原版。

【0022】

30

【化3】



(a2-1)

【0023】

[一般式(a2-1)中、R²¹は、水素原子又はアルキル基を表す。R²²は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。aは、1～5の整数を表す。1は、2～150の整数を表す。Y²は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。
*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

40

【0024】

4. 前記一般式(a2-1)中、1が31～150の整数を表すことを特徴とする前記3記載の平版印刷版原版。

5. 前記(a1)の繰り返し単位における双性イオン構造を有する側鎖が、一般式(a1-1)で表される構造であり、一般式(a1-1)中、A⁻がスルホナートであることを特徴とする前記2～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

6. 前記(a3)の繰り返し単位が、前記一般式(a3-1)又は(a3-2)で表される構造の側鎖を有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

7. 前記(D)高分子化合物が、更に(a4)ラジカル重合性のエチレン性不飽和基を側

50

鎖に有することを特徴とする前記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

8 . 前記 (D) 高分子化合物を下塗り層に含有することを特徴とする前記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

9 . 前記 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、印刷機上で印刷インキと湿し水を供給して画像記録層未露光部を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

10 . 前記 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、画像様露光した後、自動現像処理機で pH が 2 ~ 11 の現像液の存在下に非画像部の画像記録層を除去することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【 0 0 2 5 】

10

本発明の作用機作は必ずしも明確ではないが、以下のように推測している。

すなわち、(a 1) 双性イオン構造を有する繰り返し単位と、(a 2) ポリオキシアルキレン構造を有する繰り返し単位、(a 3) 支持体表面と相互作用する構造を側鎖に有する繰り返し単位、とを有する共重合体が支持体と接する層に含有されることで、画像記録層未露光部では湿し水又は現像液の浸透性が向上し、更に現像後も親水性が非常に高い支持体表面が得られる。その結果、現像性及び耐汚れ性が劣化しやすい経時後であっても、現像性及び耐汚れ性の低下しない、優れた平版印刷版原版が得られる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 6 】

20

本発明によれば、コンピューター等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な高い生産性を有する平版印刷版原版、印刷機上現像や pH 1.1 以下の水溶液による現像が可能であり、経時後の現像性の劣化が抑制でき、しかも高耐刷かつ耐汚れ性（経時後の耐汚れ性も含む）が良好な平版印刷版を提供できる平版印刷版原版が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 7 】

【 図 1 】 自動現像処理機の概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

30

本明細書中、一般式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、当該基が更に置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、一般式において、「 R はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す」との記載があれば、「 R は無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基又は置換複素環基を表す」ことを意味する。

【 0 0 2 9 】

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。

本発明に用いられる平版印刷版原版は、支持体上に (A) 重合開始剤、(B) 増感色素並びに (C) 重合性化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層又は前記支持体と前記画像記録層の間に設けられる下塗り層に、(D) (a 1) 双性イオン構造を側鎖に有する繰り返し単位、並びに (a 2) ポリオキシアルキレン構造を側鎖に有する繰り返し単位、及び (a 3) 支持体表面と相互作用する構造を側鎖に有する繰り返し単位を含む高分子化合物（以下、特定高分子化合物と称する。）を含有することを特徴としている。以下、特定高分子化合物及び各層の成分について詳細に説明する。

40

【 0 0 3 0 】

< (D) 特定高分子化合物 >

【 0 0 3 1 】

(a 1) 双性イオン構造を側鎖に有する繰り返し単位について

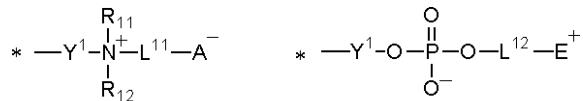
本発明の特定高分子化合物は、非画像部の支持体表面を高親水性にするために、双性イオン構造を含む繰り返し単位を有する。双性イオン構造を有する側鎖は、下記一般式 (a

50

1 - 1) 又は(a 1 - 2)で表されることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



(a1-1)

(a1-2)

【 0 0 3 3 】

(上記一般式 (a 1 - 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R^{11} と R^{12} は互いに連結し、環構造を形成してもよく、 L^{11} は、連結基を表し、 A^- は、アニオノンを有する構造を表す。 Y^1 は、単結合、又は、 - CO - 、 - O - 、 - NH - 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。 * は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。上記一般式 (a 1 - 2) 中、 L^{12} は連結基を表し、 E^+ は、カチオンを有する構造を表す。 Y^1 は、単結合、又は、 - CO - 、 - O - 、 - NH - 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。 * は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

【 0 0 3 4 】

上記 R^{11} 及び R^{12} が互いに連結して形成する環構造は、酸素原子などのヘテロ原子を有していてもよく、好ましくは 5 ~ 10 員環、より好ましくは 5 又は 6 員環である。

R^{11} 及び R^{12} の炭素数は、後述の有していてもよい置換基の炭素数を含めて、炭素数 1 ~ 30 が好ましく、炭素数 1 ~ 20 がより好ましく、炭素数 1 ~ 15 が特に好ましく、炭素数 1 ~ 8 が最も好ましい。

【 0 0 3 5 】

R^{11} 及び R^{12} で表されるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、t - プチル基、イソペンチル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{12} で表されるアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{12} で表されるアルキニル基の例としては、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

また、 R^{11} 及び R^{12} で表されるアリール基の例としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基などが挙げられる。更に、ヘテロ環基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピリジニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

これらの基は更に置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子 (F 、 Cl 、 Br 、 I) 、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

R^{11} 、 R^{12} として、効果及び入手容易性の観点から、特に好ましい例としては、水素原子、メチル基、又はエチル基を挙げることができる。最も好ましくは、メチル基、又はエチル基である。

【 0 0 3 8 】

Y^1 で表される二価の連結基としては、単結合、又は、 - CO - 、 - O - 、 - NH - 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。

10

20

30

40

50

【0039】

上記の組み合わせからなるY¹の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合する。

- L 1 : - CO - O - 二価の脂肪族基 -
- L 2 : - CO - O - 二価の芳香族基 -
- L 3 : - CO - NH - 二価の脂肪族基 -
- L 4 : - CO - NH - 二価の芳香族基 -
- L 5 : - CO - 二価の脂肪族基 -
- L 6 : - CO - 二価の芳香族基 -
- L 7 : - CO - 二価の脂肪族基 - CO - O - 二価の脂肪族基 - 10
- L 8 : - CO - 二価の脂肪族基 - O - CO - 二価の脂肪族基 -
- L 9 : - CO - 二価の芳香族基 - CO - O - 二価の脂肪族基 -
- L 10 : - CO - 二価の芳香族基 - O - CO - 二価の脂肪族基 -
- L 11 : - CO - 二価の脂肪族基 - CO - O - 二価の芳香族基 -
- L 12 : - CO - 二価の脂肪族基 - O - CO - 二価の芳香族基 -
- L 13 : - CO - 二価の芳香族基 - CO - O - 二価の芳香族基 -
- L 14 : - CO - 二価の芳香族基 - O - CO - 二価の芳香族基 -
- L 15 : - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO - NH - 二価の脂肪族基 -
- L 16 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO - NH - 二価の脂肪族基 - 20

【0040】

ここで二価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基又はポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、及び置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基及び置換アルキレン基が更に好ましい。

二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、更に分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。二価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至12であることが更に好ましく、1乃至10であることが更にまた好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

二価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。 30

【0041】

二価の芳香族基の置換基の例としては、上記二価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

【0042】

Y¹として好ましくは、単結合、-CO-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、前記L1～L4である。更に耐汚れ性の観点から、Y¹は、前記L1又はL3であることが好ましく、L3であることが更に好ましい。更にL3の二価の脂肪族基が、炭素数2～4の直鎖アルキレン基であることが好ましく、合成上、炭素数3の直鎖アルキレン基であることが最も好ましい。 40

【0043】

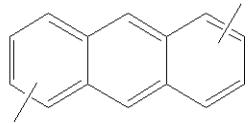
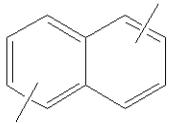
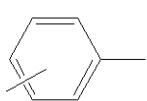
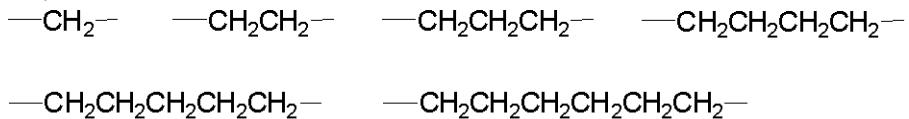
L¹¹は連結基を表し、好ましくは、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる連結基であり、好ましくは、後述の有してもよい置換基の炭素数を含めて、炭素数30以下である。その具体例としては、アルキレン基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10)、及び、フェニレン、キシリレンなどのアリーレン基(好ましくは炭素数5～15、より好ましくは炭素数6～10)が挙げられる。耐汚れ性の観点から、L¹¹は、炭素数3～5の直鎖アルキレン基 50

が好ましく、更に炭素数4若しくは5の直鎖アルキレン基が好ましく、炭素数4の直鎖アルキレン基が最も好ましい。

L^{11} の具体例として、例えば、以下の連結基が挙げられる。

【0044】

【化5】



10

【0045】

なお、これらの連結基は、置換基を更に有していてもよい。

置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、アシリルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。

20

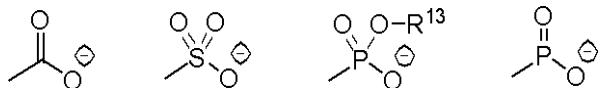
【0046】

前記一般式(a1-1)において、 A^- は、好ましくは、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、又はホスフィナートを表す。

具体的には、以下の陰イオンが挙げられる。

【0047】

【化6】



【0048】

30

式中、 R^{13} は、上述した R^{11} 、 R^{12} と同義である。

【0049】

耐汚れ性の観点から、 A^- はスルホナートであることが最も好ましい。更に、式(a1-1)において、 L^{11} が、炭素数4若しくは5の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートの組み合わせが好ましく、 L^{11} が、炭素数4の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートの組み合わせが最も好ましい。

【0050】

Y^1 は前記L1又はL3であり、 R^{11} 及び R^{12} がエチル基又はメチル基であり、 L^{11} が、炭素数4若しくは5の直鎖アルキレン基であり、 A^- がスルホナート基である組み合わせが好ましい。

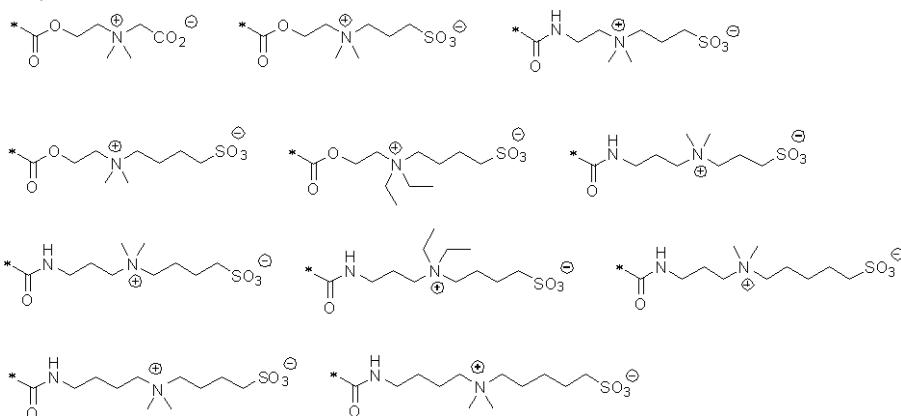
40

更に Y^1 は前記L3であり、 R^{11} 、 R^{12} がメチル基であり、 L^{11} が、炭素数4の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートの組み合わせがより好ましい。

具体的には下記構造式が好ましい。

【0051】

【化7】



10

【0052】

また、前記一般式(a1-2)において、L¹²は連結基を表し、好ましくは、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる。その具体的な例及び好ましい例については、前述のL¹¹で表される連結基と同様である。

Y¹は、前記一般式(a1-1)のY¹と同義であり、好ましい例も同じである。

*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。

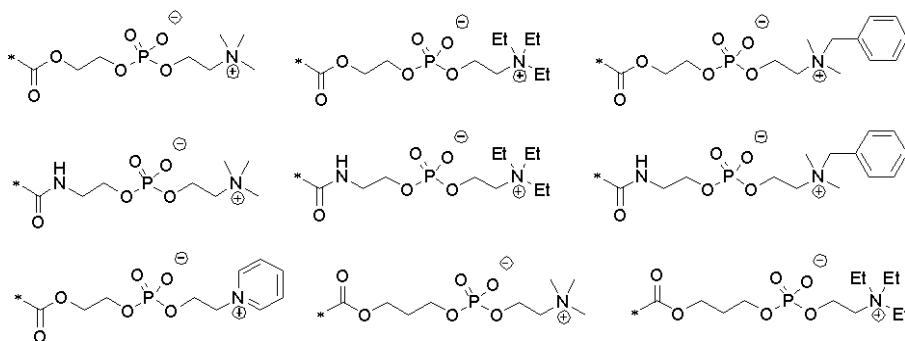
E⁺は、カチオンを有する構造を表し、好ましくはアンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、又はスルホニウムを有する構造を表す。より好ましくは、アンモニウム又はホスホニウムを有する構造であり、特に好ましくはアンモニウムを有する構造である。カチオンを有する構造の例としては、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、ベンジルジメチルアンモニオ基、ジエチルヘキシルアンモニオ基、(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニオ基、ピリジニオ基、N-メチルイミダゾリオ基、N-アクリジニオ基、トリメチルホスホニオ基、トリエチルホスホニオ基、トリフェニルホスホニオ基などが挙げられる。

L¹²、Y¹、E⁺の最も好ましい組み合わせは、L¹²が炭素数2~4のアルキレン基であり、Y¹は、前記L1、L3であり、E⁺は、トリメチルアンモニオ基又はトリエチルアンモニオ基、である。

具体的には、下記の構造をあげることができる。

【0053】

【化8】



20

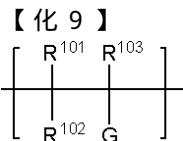
【0054】

本発明において、双性イオン構造を有する繰り返し単位は、具体的には下記(A1)で表されることが好ましい。

【0055】

30

40



(A1)

【0056】

式中、R^{101~103}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Gは、双性イオン構造を有する側鎖を表し、好ましくは、前記式(a1-1)又は(a1-2)で表される構造が好ましい。(a1-1)及び(a1-2)の好ましい例、及び組み合わせは、上述したものと同じである。

10

【0057】

(A1)において特に好ましい側鎖Gは、一般式(a1-1)で表される構造である。

【0058】

本発明における特定高分子化合物中の(a1)双性イオン構造を有する繰り返し単位の割合は、耐汚れ性の観点から、特定高分子化合物を構成する全繰り返し単位に対して、5.0~95質量%の範囲であることが好ましく、5~80質量%の範囲であることがより好ましく、10.0~60質量%の範囲であることが更に好ましく、更に耐刷性を考慮すると、20.0~60質量%の範囲であることが更に好ましく、15~45質量%が最も好ましい。

20

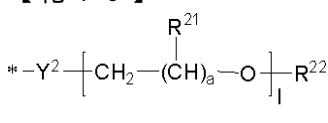
【0059】

(a2)ポリオキシアルキレン構造を有する繰り返し単位について

本発明の特定高分子化合物は、更に(a2)ポリオキシアルキレン構造を側鎖に有する繰り返し単位を有している。ポリオキシアルキレン構造としては、下記一般式(a2-1)で表されるポリオキシアルキレン構造であることが好ましい。

【0060】

【化10】



30

【0061】

(一般式(a2-1)中、R²¹は、水素原子又はアルキル基を表す。R²²は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。aは、1~5の整数を表す。1は、2~150の整数を表す。Y²は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

【0062】

一般式(a2-1)中、R²¹及びR²²のアルキル基の例としては、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。

40

R²¹としては、水素原子が最も好ましく、R²²としては、水素原子及びメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。aは、1~5の整数を表し、汚れ性の観点から、好ましくは1又は2を表し、最も好ましくは1を表す。

1は、2~150の整数を表し、汚れ性の観点から、好ましくは23~150、より好ましくは31~150、更に好ましくは50~150であり、最も好ましくは51~100である。

【0063】

50

Y^2 は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。ここで、二価の脂肪族基及び二価の芳香族基は前述の Y^1 の場合と同義である。 Y^2 としては、下記L17で表される連結基であることが最も好ましい。

L17: -CO-O-

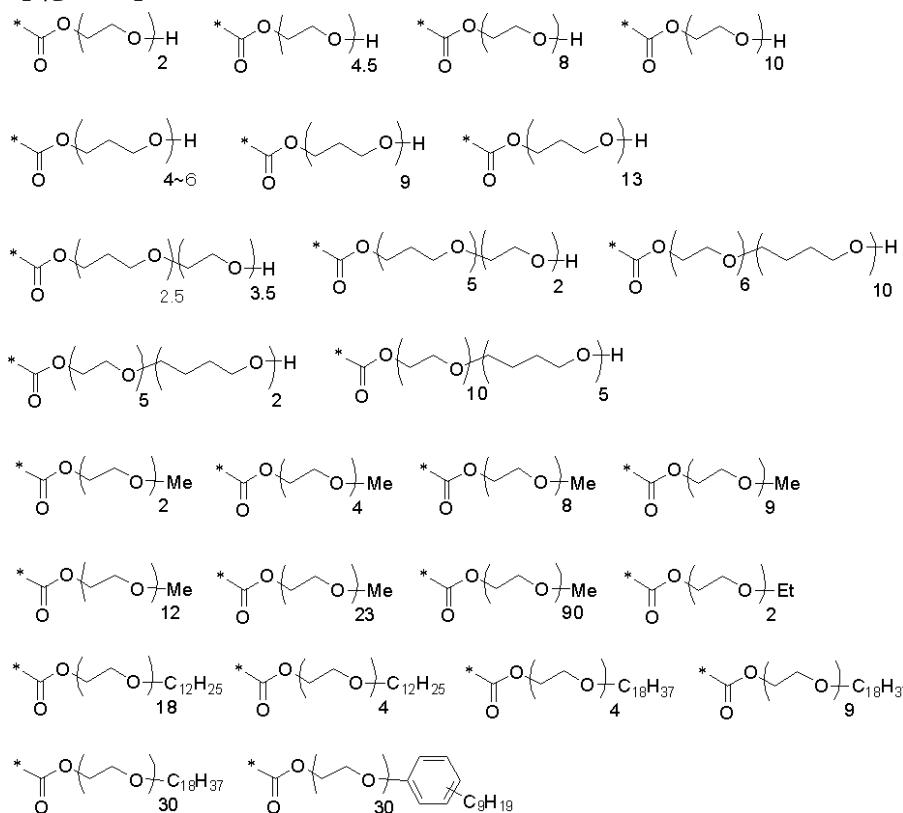
なお、L17は左側が主鎖に結合する。

Y^2 、 R^{21} 、 R^{22} の最も好ましい組み合わせは、 Y^2 がL17であり、 R^{21} が水素原子であり、 R^{22} がメチル基である。

ポリオキシアルキレン構造としては、下記の具体例を挙げることができる。

【0064】

【化11】

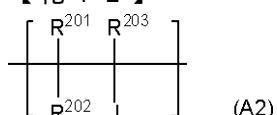


【0065】

本発明において、ポリオキシアルキレン構造を有する繰り返し単位は、具体的には下記(A2)で表されることが好ましい。

【0066】

【化12】



【0067】

上式中、 $R^{201} \sim R^{203}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Jは上述した一般式(a2-1)で表されるポリオキシアルキレン構造であり、好ましい態様も一般式(a2-1)の態様と同じである。

【0068】

本発明における特定高分子化合物中の(a2)ポリオキシアルキレン構造を有する繰り返し単位の割合は、機上現像性及び汚れ性の観点から、特定高分子化合物を構成する全繰り返し単位に対して、5~95質量%の範囲であることが好ましく、20~80質量%の範囲であることがより好ましく、20~49質量%の範囲であることが最も好ましい。

【0069】

10

20

30

40

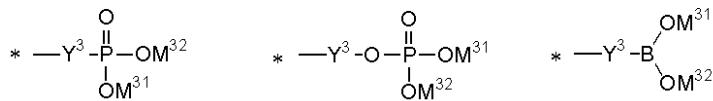
50

(a3) 支持体表面と相互作用する構造を側鎖に有する繰り返し単位について

本発明の特定高分子化合物は、支持体との密着性を高めるために、(a3)下記一般式(a3-1)、(a3-2)、(a3-3)、(a3-4)、(a3-5)及び(a3-6)で表される支持体表面と相互作用する構造のいずれかを側鎖に有する繰り返し単位を含有する。

【0070】

【化13】

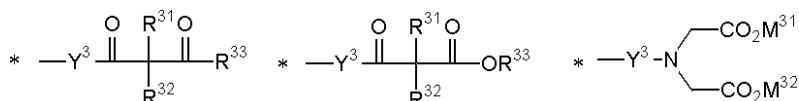


(a3-1)

(a3-2)

(a3-3)

10



(a3-4)

(a3-5)

(a3-6)

【0071】

[一般式(a3-1)、(a3-2)、(a3-3)、(a3-4)、(a3-5)及び(a3-6)中、M³¹、M³²はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子又はアンモニウムを表す。R³¹～R³³はそれぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。Y³は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。*は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。]

20

【0072】

R³¹～R³³で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

Y³は、一般式(a2-1)のY²と同義である。Y³としては、単結合、二価の芳香族基、L1、L2、L3及びL4が好ましく、単結合、L1及びL2が最も好ましい。

30

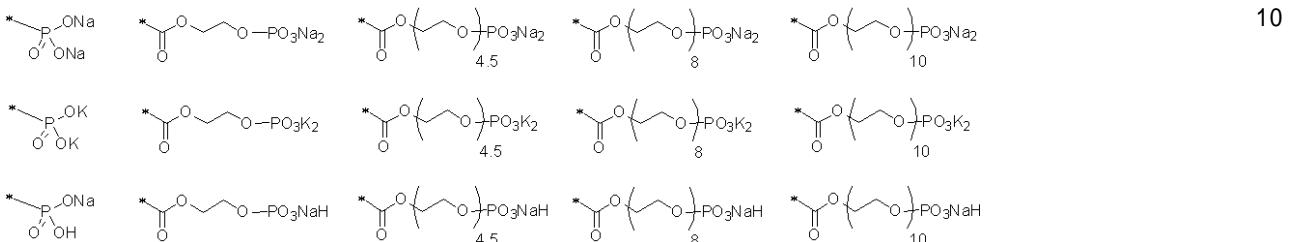
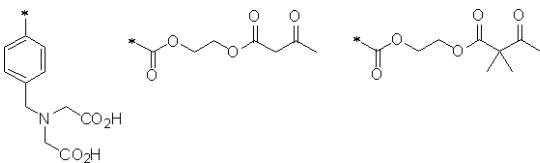
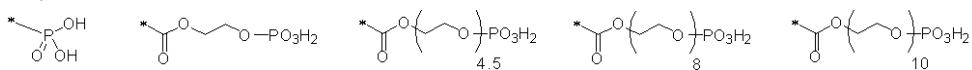
【0073】

耐汚れ性及び耐刷性の観点から、支持体表面と相互作用する構造は、(a3-1)、(a3-2)、(a3-6)であることが好ましく、(a3-1)、(a3-2)であることがより好ましく、(a3-2)であることが最も好ましい。(a3-1)、(a3-2)ともにM³¹、M³²は水素原子であることが好ましい。

具体的には、下記の構造を挙げることができる。

【0074】

【化14】



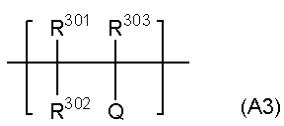
【0075】

(a3) 支持体表面と相互作用する構造を少なくとも1つ有する繰り返し単位は、下記一般式(A3)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0076】

20

【化15】



【0077】

一般式(A3)において、R³⁰¹～R³⁰³はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Qは上述の一般式(a3-1)～(a3-6)から選ばれる支持体表面と相互作用する構造を表し、好ましい態様も上述の一般式(a3-1)～(a3-6)の好ましい態様と同じである。

【0078】

30

本発明の特定高分子化合物中の(a3)支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも一つ有する繰り返し単位の割合は、耐汚れ性及び耐刷性の観点から、全繰り返し単位の5～95質量%の範囲であることが好ましく、5～90質量%の範囲であることがより好ましく、1～20質量%の範囲であることが最も好ましい。

【0079】

(a4) ラジカル重合性反応性基を側鎖に有する繰り返し単位

本発明における特定高分子化合物は、耐刷性の向上の観点から、(a4)ラジカル重合性反応性基を側鎖に有する繰り返し単位を有することが好ましい。ここで、ラジカル重合性反応性基として好ましい例としては、付加重合可能な不飽和結合基(例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基、アルキニル基等)、連鎖移動が可能な官能基(メルカプト基等)が挙げられる。中でも、耐刷性の点から、付加重合可能な不飽和結合基であることが好ましく、メタクリル基を有することが最も好ましい。なお、ここで(メタ)アクリル基とは、アクリル基又はメタクリル基を表す。

【0080】

ラジカル重合性反応性基は、(a)ポリマー側鎖のヒドロキシ基と、ラジカル重合反応性基を有するイソシアネート類を用いたウレタン化反応、(b)ポリマー側鎖のヒドロキシ基と、ラジカル重合反応性基を有するカルボン酸、カルボン酸ハライド、スルホン酸ハライド、又はカルボン酸無水物を用いたエステル化反応、(c)ポリマー側鎖のカルボキシ基又はその塩と、ラジカル重合反応性基を有するイソシアネート類を用いた反応、(d)

40

50

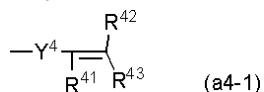
) ポリマー側鎖のハロゲン化カルボニル基、カルボキシ基又はその塩と、ラジカル重合反応性基を有するアルコール類を用いたエステル化反応、(e) ポリマー側鎖のハロゲン化カルボニル基、カルボキシ基又はその塩と、ラジカル重合反応性基を有するアミン類を用いたアミド化反応、(f) ポリマー側鎖のアミノ基と、ラジカル重合反応性基を有するカルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、スルホン酸ハロゲン化物、又はカルボン酸無水物を用いたアミド化反応、(g) ポリマー側鎖のエポキシ基と、ラジカル重合反応性基を有する各種求核性化合物との開環反応、(h) ポリマー側鎖のハロアルキル基と、ラジカル重合反応性基を有するアルコール類とのエーテル化反応、により導入することができる。

【0081】

ラジカル重合性反応性基を有する側鎖としては、下記一般式(a4-1)で表される構造が好ましい。 10

【0082】

【化16】



【0083】

一般式(a4-1)中、R⁴¹～R⁴³は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。R⁴¹～R⁴³はとしては、なかでも、水素原子又はメチル基が好ましい。 20

一般式(a4-1)中、Y⁴は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。組み合わせからなるY⁴の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

【0084】

L 1 8 : - CO - NH - 二価の脂肪族基 - O - CO - NH - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 1 9 : - CO - NH - 二価の脂肪族基 - O - CO - 30

L 2 0 : - CO - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 2 3 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 2 4 : - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 2 5 : - CO - NH - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 2 6 : - CO - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 2 7 : - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 2 8 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 2 9 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 3 0 : - CO - O - 二価の芳香族基 - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 3 1 : - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO - 二価の脂肪族基 - O - CO - 40

L 3 2 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 3 3 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 3 4 : - CO - O - 二価の芳香族基 - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 3 5 : - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO - 二価の芳香族基 - O - CO -

L 3 6 : - CO - O - 二価の芳香族基 - O - CO - NH - 二価の脂肪族基 - O - CO -

L 3 7 : - CO - O - 二価の脂肪族基 - O - CO - NH - 二価の脂肪族基 - O - CO -

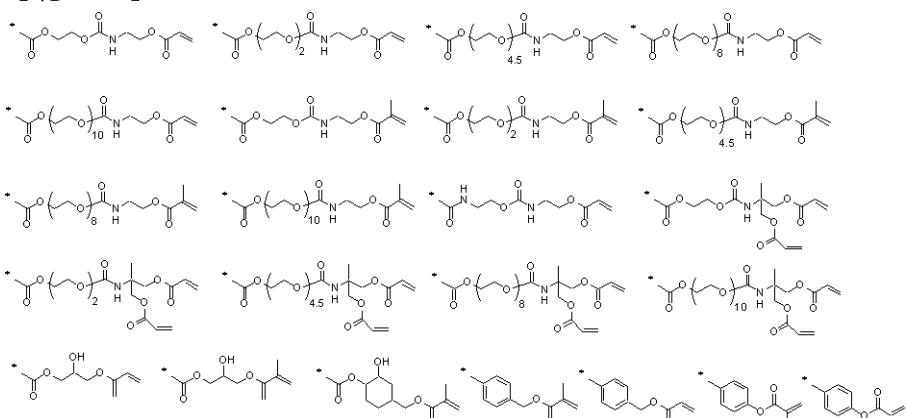
二価の脂肪族基、及び二価の芳香族基は前述したものと同じである。

Y⁴として、好ましくは、L 1 8、L 2 3、L 3 7である。

一般式(a4-1)で表される構造としては、具体的には、下記の構造を挙げることができる。 50

【0085】

【化17】



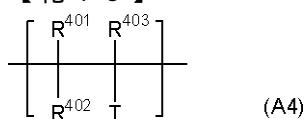
10

【0086】

ラジカル重合性反応性基を少なくとも一つ有する繰り返し単位 (a4) は、下記一般式 (A4) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0087】

【化18】



20

【0088】

一般式 (A4)において、R⁴⁰¹～R⁴⁰³はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Tはラジカル重合性反応基を有する側鎖の構造を表す。

【0089】

特定高分子化合物において、このような (a4) ラジカル重合性反応性基を側鎖に有する繰り返し単位は、特定高分子化合物の単位質量あたり1～50質量%含まれることが好ましく、1～30質量%含まれることがより好ましく、1～20質量%含まれることが最も好ましい。

30

【0090】

本発明における特定高分子化合物は、既知の方法によっても合成可能であるが、その合成には、ラジカル重合法が好ましく用いられる。一般的なラジカル重合法は、例えば、新高分子実験学3(高分子学会編、共立出版、1996年3月28日発行)、高分子の合成と反応1(高分子学会編、共立出版、1992年5月発行)、新実験化学講座19、高分子化学(I)(日本化学会編、丸善、昭和55年11月20日発行)、物質工学講座高分子合成化学(東京電気大学出版局、1995年9月発行)等に記載されており、これらを適用することができる。

【0091】

また、(D)特定高分子化合物は、上述の繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。特定高分子化合物に共重合させることができるモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、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から選ばれるモノマーが挙げられる。

40

【0092】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート(該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい)等のアクリル酸エステル類、(具体的には、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチ

50

ルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリヌリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)、アリールアクリレート(例えば、フェニルアクリレートなど)、アルキルメタクリレート(該アルキル基の炭素原子は1~20のものが好ましい)等のメタクリル酸エステル類(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲン含有スチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、プロムスチレン、ジプロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はスルホン酸塩等が挙げられる。
10

【0093】

(D) 特定高分子化合物は、経時後の機上現像性、耐汚れ性の観点から、(a1)の繰り返し単位を、10~60質量%、(a2)の繰り返し単位を、10~60質量%有する組み合わせが好ましく、(a1)の繰り返し単位を20~60質量%、(a2)の繰り返し単位を、10~50質量%有する組み合わせが好ましく、(a1)の繰り返し単位を、15~45質量%、(a2)の繰り返し単位を、20~50質量%有する組み合わせが最も好ましい。
20

【0094】

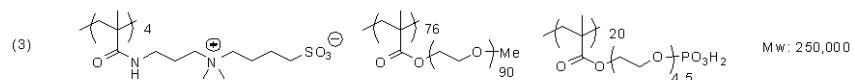
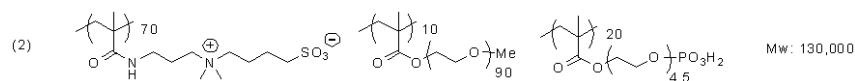
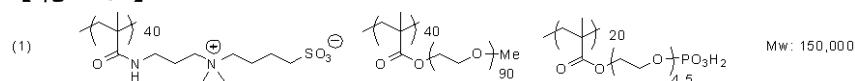
本発明における特定高分子化合物の質量平均モル質量(M_w)は、平版印刷版原版の性能設計により任意に設定できる。耐刷性及び耐汚れ性の観点からは、質量平均モル質量として、2,000~1,000,000が好ましく、2,000~500,000であることがより好ましく、10,000~500,000であることが最も好ましい。

【0095】

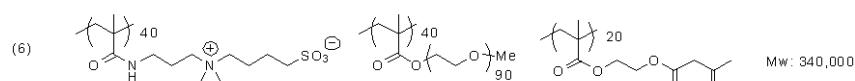
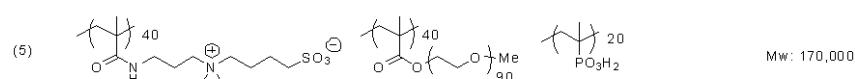
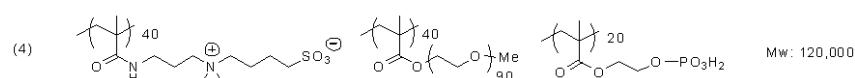
以下に、特定高分子化合物の具体例を、その質量平均モル質量と共に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、なお、ポリマー構造の組成比は質量百分率を表す。
30

【0096】

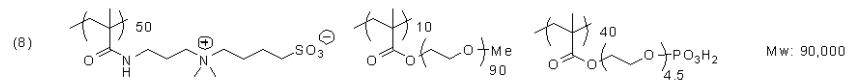
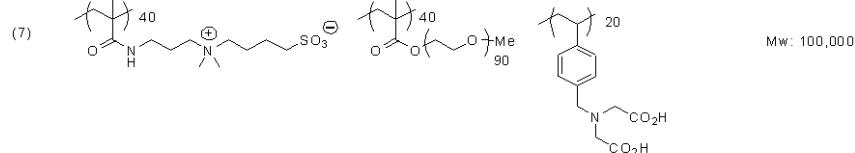
【化19】



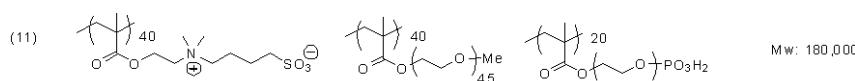
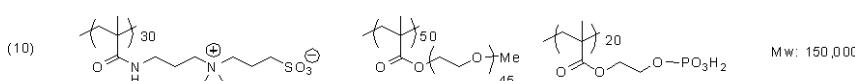
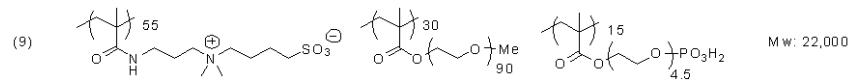
10



20

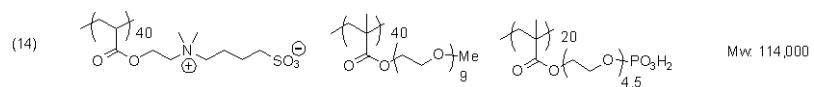
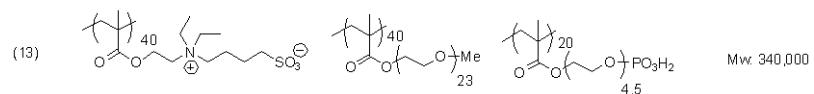
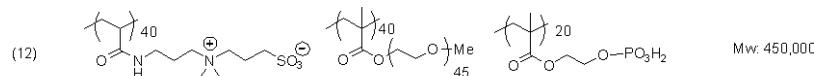


30

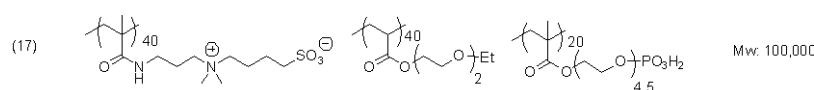
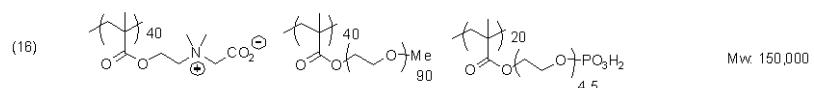
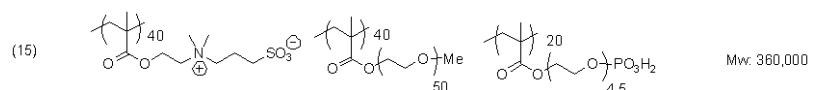


【0097】

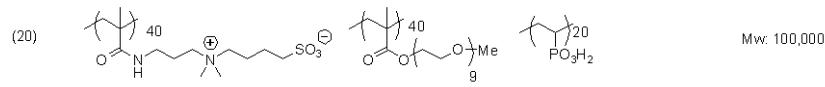
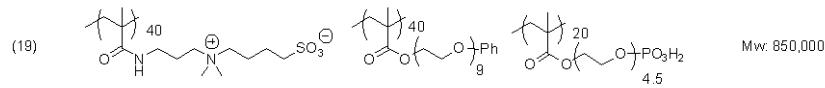
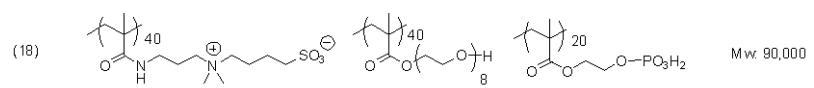
【化20】



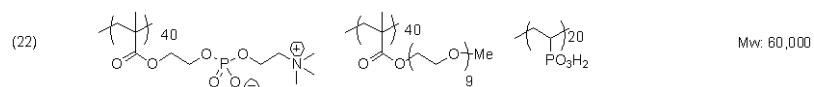
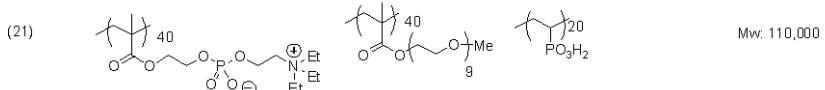
10



20

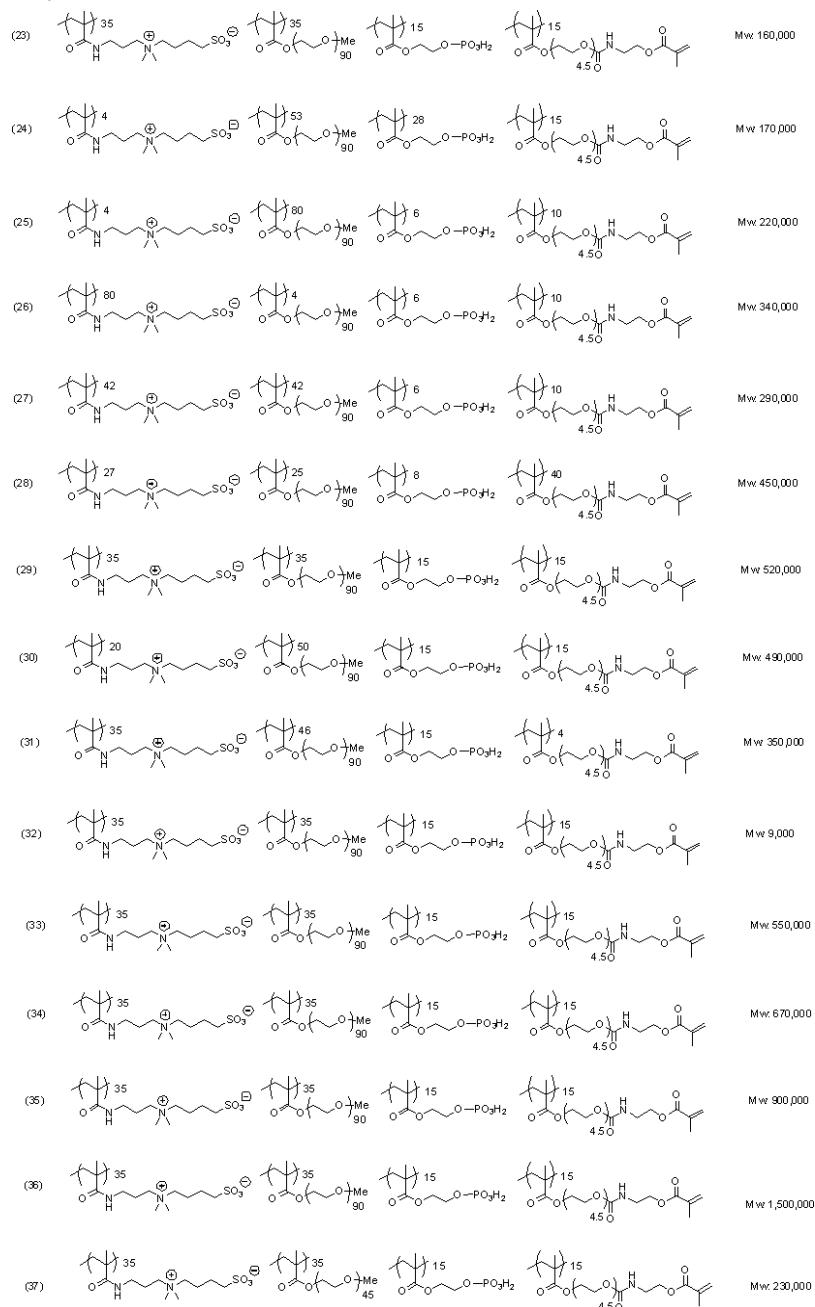


30



【0098】

【化21】



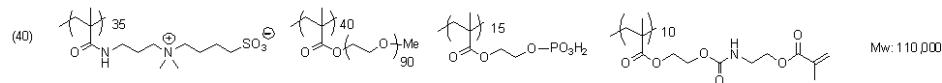
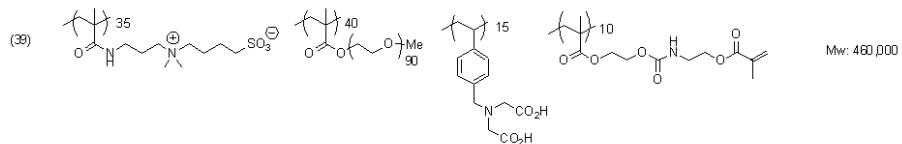
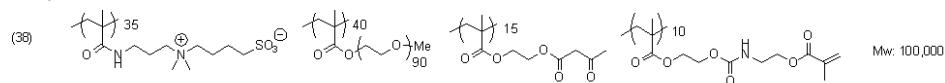
10

20

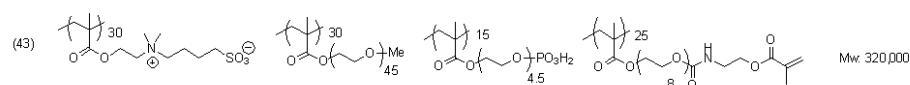
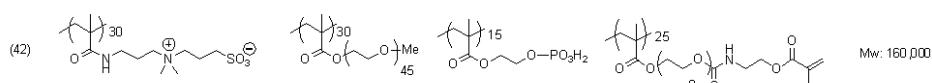
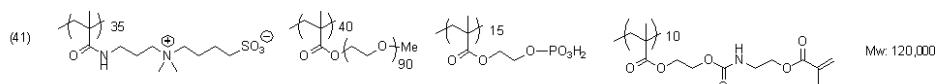
30

【0099】

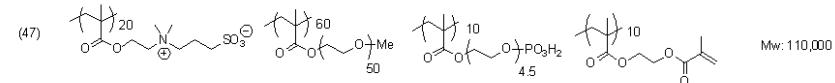
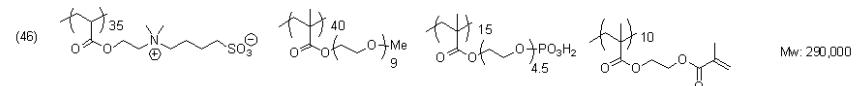
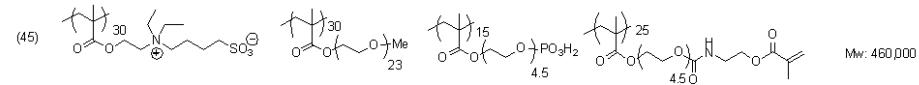
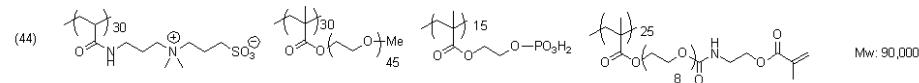
【化22】



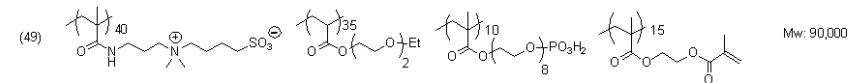
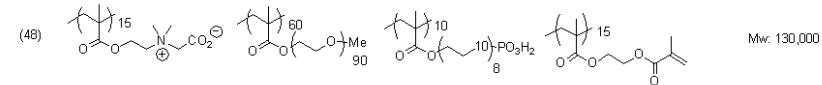
10



20

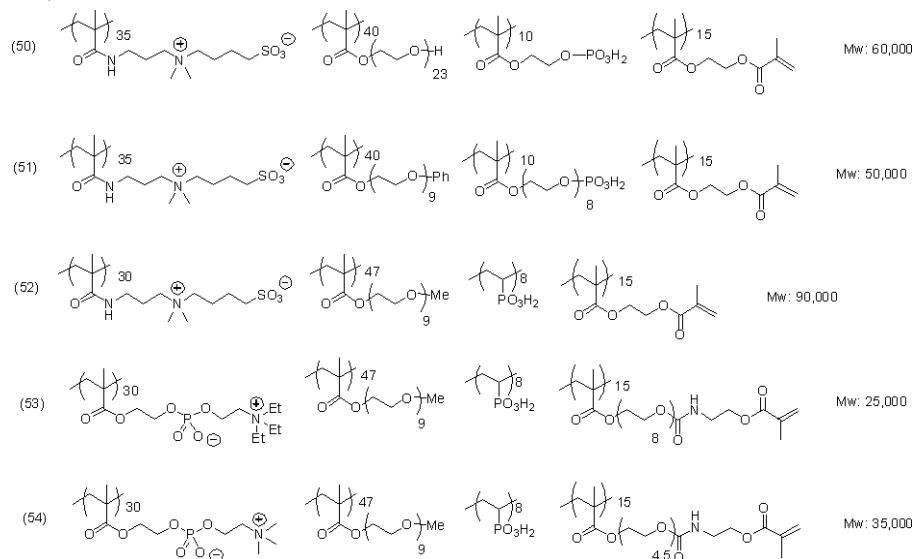


30



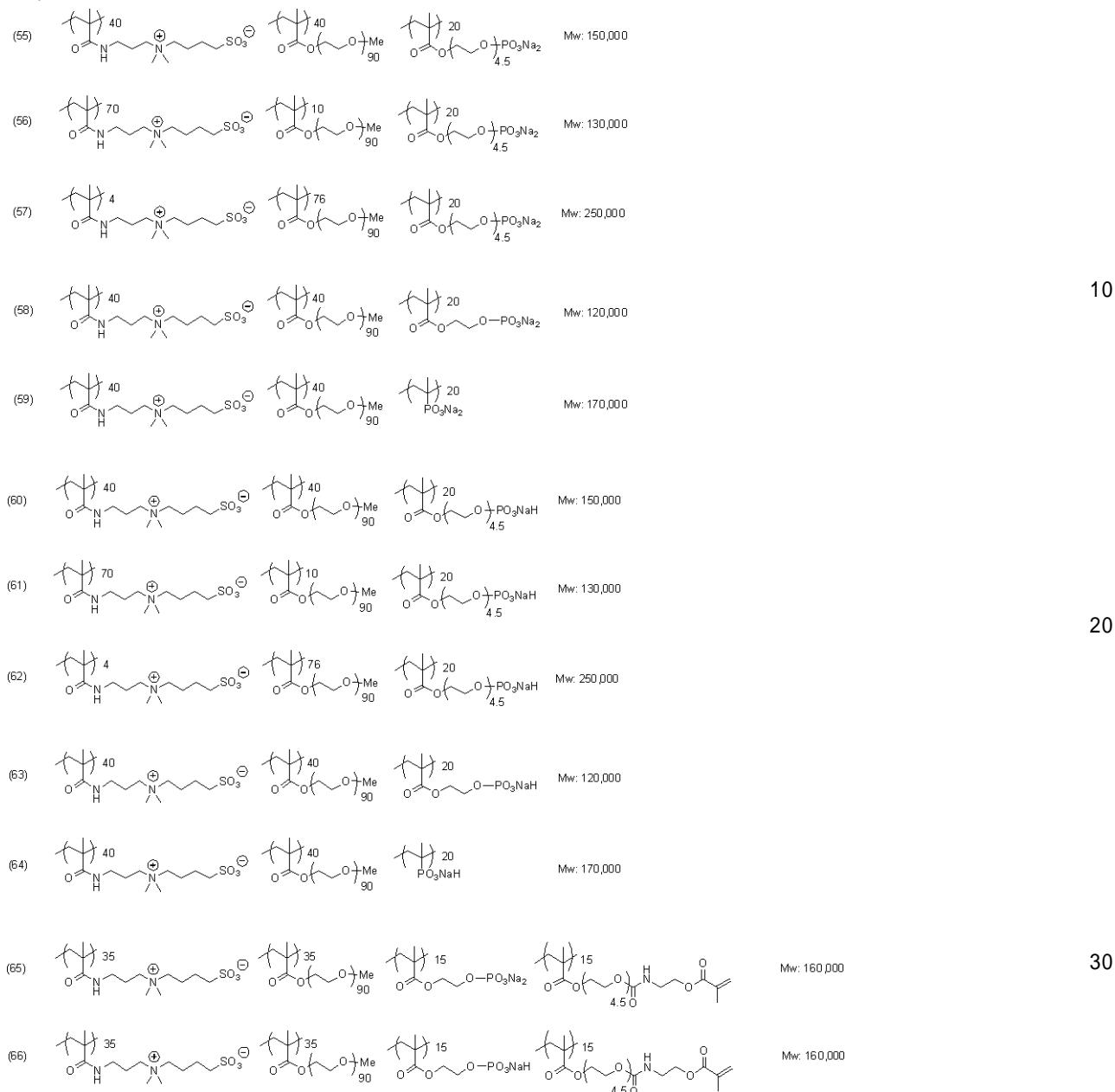
【0100】

【化23】



【0101】

【化24】



【0102】

本発明の特定高分子化合物は画像記録層又は支持体と画像記録層の間に設けられる下塗り層に含有させて用いる。画像記録層に含有させる場合は、画像記録層全質量の0.1~20質量%が好ましく、0.2~10質量%がより好ましく、0.5~5質量%が最も好ましい。下塗り層に用いる場合は、下塗り層全質量の10~100質量%が好ましく、20~100質量%がより好ましく、50~100質量%が最も好ましい。

この含有量範囲内で、現像性、耐刷性、耐汚れ性、経時性に対する特定高分子化合物の効果が得られる。

【0103】

(画像記録層)

本発明に用いられる画像記録層は(A)重合開始剤、(B)増感色素及び(C)重合性化合物を含有する。

【0104】

<(A)重合開始剤>

本発明における重合開始剤としてはラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。ラジカル重合開始剤としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば

、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリールビイミダゾール化合物及びオニウム塩が好ましい。上記のラジカル重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

【0105】

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

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物は、後述する350~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素と併用して用いることが特に好ましい。

【0106】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750~1400nmの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

【0107】

その他のラジカル重合開始剤としては、特開2007-206217号公報の段落番号〔0071〕~〔0129〕に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0108】

本発明における重合開始剤は単独若しくは2種以上の併用によって好適に用いられる。本発明における画像記録層中の重合開始剤の使用量は画像記録層全固形分の質量に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。更に好ましくは1.0質量%~10質量%である。

【0109】

<(B) 増感色素>

画像記録層は、増感色素を含有する。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、前述の重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、350~450nm又は750~1400nmの波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0110】

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

【0111】

350nmから450nmの波長域に極大吸収を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(I)で表される色素である。

【0112】

10

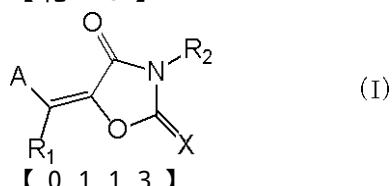
20

30

40

50

【化25】



【0113】

(一般式(I)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN-(R₃)をあらわす。R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR₁又はR₂とR₃はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

10

【0114】

一般式(I)について更に詳しく述べる。R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0115】

次に、一般式(I)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環の具体例としては、一般式(I)中のR₁、R₂及びR₃で記載した置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基と同様のものが挙げられる。

20

【0116】

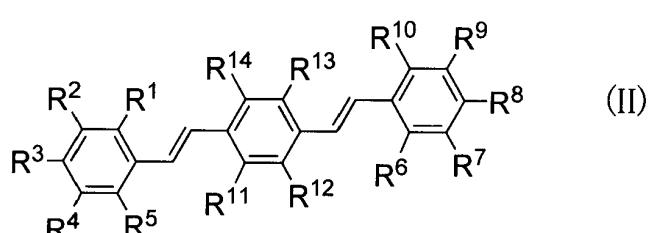
このような増感色素の具体例としては特開2007-58170号公報の段落番号[0047]～[0053]に記載の化合物が挙げられる。

【0117】

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

【0118】

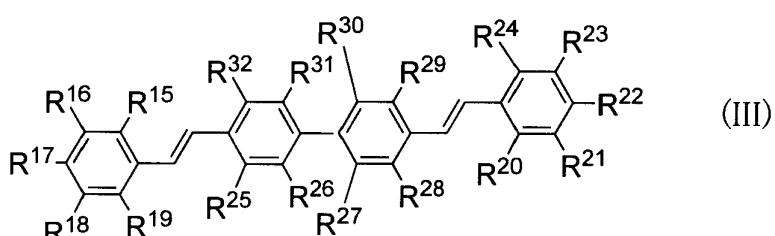
【化26】



30

【0119】

【化27】



40

【0120】

式(II)中、R¹～R¹⁴は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、R¹～R¹⁰の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

50

式(III)中、R¹~R⁵は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、R¹~R⁴の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

【0121】

このような増感色素の具体例としては、欧州特許出願公開第1349006号明細書や国際公開第2005/029187号パンフレットに記載の化合物が好ましく用いられる。

【0122】

また、特開2007-171406号、特開2007-206216号、特開2007-206217号、特開2007-225701号、特開2007-225702号、特開2007-316582号、特開2007-328243号の各公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。10

【0123】

続いて、本発明にて好適に用いられる750~1400nmの波長域に極大吸収を有する増感色素(以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある)について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【0124】

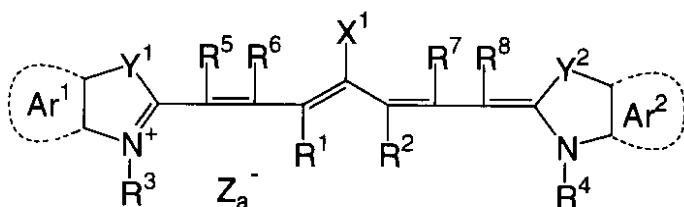
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。20

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

【0125】

【化28】

一般式(a)

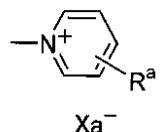


【0126】

一般式(a)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹又は以下に示す基を表す。ここで、X²は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子(N、S、O、ハロゲン原子、Se)を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。X_a⁻は後述するZ_a⁻と同様に定義され、R^aは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。40

【0127】

【化29】



【0128】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましい。また、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環を形成してもよく、環を形成する際は 5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。10

【0129】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。20

【0130】

好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017] ~ [0019] に記載されたものを挙げることができる。30

【0131】

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

【0132】

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。40

【0133】

これら増感色素の好ましい添加量は、画像記録層の全固形分 100 質量部に対し、好ましくは 0.05 ~ 30 質量部、更に好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、最も好ましくは 0.2 ~ 10 質量部の範囲である。

【0134】

< (C) 重合性化合物 >

本発明における画像記録層に用いるラジカル重合性化合物は、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、又はこれらの混合物などの化50

学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシリオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、を含む参照文献に記載されている。

10

20

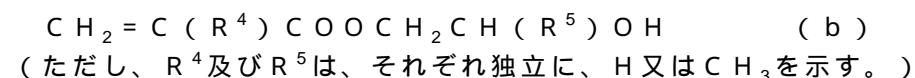
【0135】

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、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

30

【0136】

また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（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。



40

【0137】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公

50

昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類や、米国特許第7153632号明細書、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-293223号公報記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

【0138】

上記の中でも、機上現像性に関する親水性と耐刷性に関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。

10

【0139】

これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な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。上記の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは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。

【0140】

<(E)その他の成分>

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

【0141】

20

(1) ポリマーバインダー

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、ポリマーバインダーを用いることができる。本発明に用いることができるポリマーバインダーは、従来公知のものを制限なく使用でき、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、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0142】

なかでも本発明に好適なポリマーバインダーとしては、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。

30

【0143】

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、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマー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。

【0144】

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

40

【0145】

また、本発明のポリマーバインダーは、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、架橋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。

【0146】

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1~120個有するアルキレンオキシド構造が好ましく、2~120個有するものが好ましい。ポリマーバインダーに親水性基を付与

50

するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

これらのポリマーは例えば、WO 2003/087939公報に記載されているような微粒子であつてもよく、平均粒径は30 nm ~ 1000 nmが好ましく、より好ましくは60 nm ~ 300 nmである。

【0147】

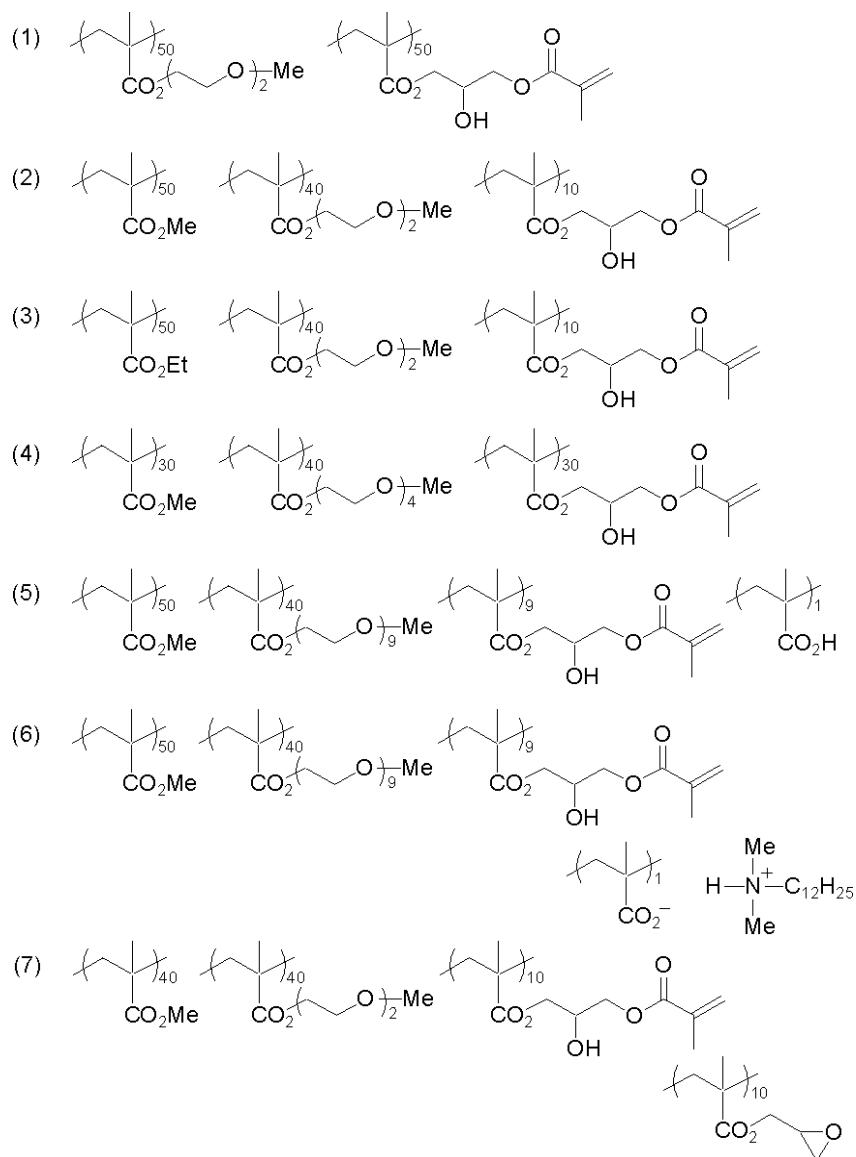
また、本発明のポリマーバインダーには、着色性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

【0148】

以下に本発明に用いられるポリマーバインダーの具体例(1)~(11)を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお下記ポリマーバインダーの繰り返し単位の比はモル比である。

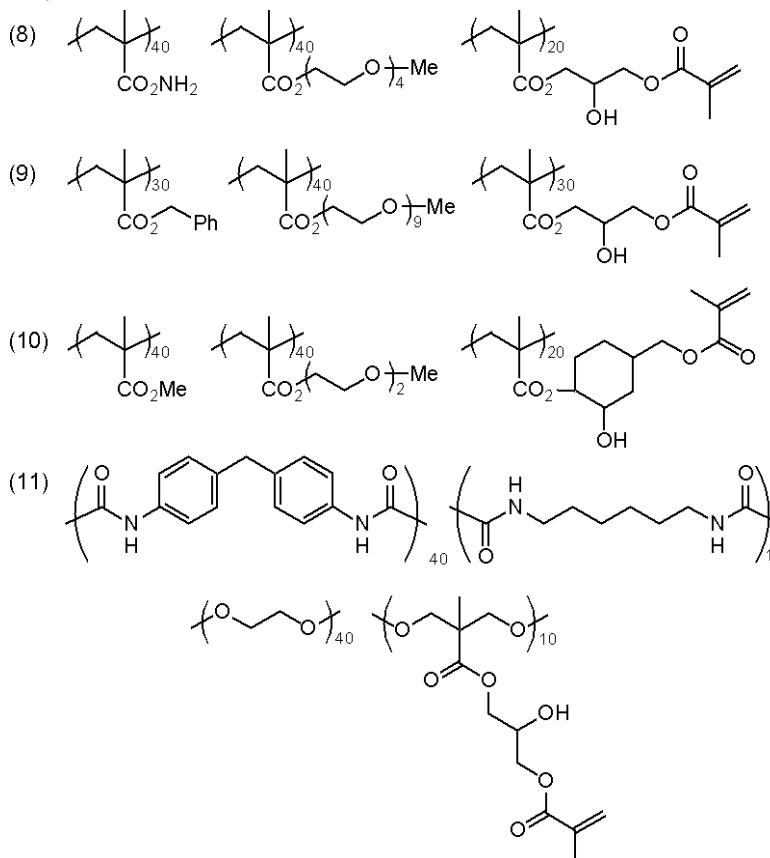
【0149】

【化30】



【0150】

【化31】



【0151】

なお、本発明におけるポリマーバインダ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以上であるのがより好ましく、1万～30万であるのが更に好ましい。

【0152】

本発明では必要に応じて、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ポリマーを用いることができる。また、親油的なポリマーバインダーと親水的なポリマーバインダーを併用することもできる。

30

【0153】

ポリマーバインダーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、5～90質量%であるのが好ましく、5～80質量%であるのがより好ましく、10～70質量%であるのが更に好ましい。

【0154】

(2) 疎水化前駆体

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

40

【0155】

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

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン

50

、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。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ステ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。

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナ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を好適なものとして挙げができる。

【0159】

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

【0160】

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

【0161】

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

【0162】

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

【0163】

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

【0164】

(3) 低分子親水性化合物

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

10

20

30

40

50

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、ペニタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ベタイン類、等が挙げられる。

【0165】

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

【0166】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、n-ブチルスルホン酸ナトリウム、n-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、n-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテトラデコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454〔0026〕～〔0031〕、特開2009-154525〔0020〕～〔0047〕に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

【0167】

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

【0168】

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。

【0169】

上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部(画像部)へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることなく、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。

【0170】

これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5

10

20

30

40

50

質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以上10質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0171】

(4) 感脂化剤

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

【0172】

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

【0173】

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

【0174】

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

【0175】

上記アンモニウム塩含有ポリマーは、下記の測定方法で求められる還元比粘度(単位:m¹/g)の値で、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均モル質量に換算すると、10000～15000が好ましく、17000～14000がより好ましく、20000～13000が特に好ましい。

【0176】

<還元比粘度の測定方法>

30質量%ポリマー溶液3.33g(固形分として1g)を、20mLのメスフラスコに秤量し、N-メチルピロリドンでメスアップする。この溶液を30の恒温槽で30分間静置し、ウベローデ還元比粘度管(粘度計定数=0.010cSt/s)に入れて30にて流れ落ちる時間を測定する。なお測定は同一サンプルで2回測定し、その平均値を算出する。同様にブランク(N-メチルピロリドンのみ)の場合も測定し、下記式から還元比粘度(m¹/g)を算出した。

【0177】

10

20

30

40

50

【数1】

サンプル溶液の流出時間(秒) - ブランクの流出時間(秒)

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

$$= \frac{3.33 \text{ (g)} \times \frac{30}{100}}{20 \text{ (m l)}}$$

【0178】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

- (1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = p-トルエンスルホナート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 10 / 90 Mw 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ート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80 Mw 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 30 / 70 Mw 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ート / 2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80 Mw 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 40 / 60 Mw 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ート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 25 / 75 Mw 6.5万)
- (7) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート = ヘキサフルオロホスフート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80 Mw 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-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80 Mw 7.5万)
- (9) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスフート / 3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート / 2-ヒドロキシ-3-メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体 (モル比 15 / 80 / 5 Mw 6.5万)

【0179】

上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して 0.01 ~ 30.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 15.0 質量%、1 ~ 10 質量% が更に好ましい。

【0180】

(5) 連鎖移動剤

画像記録層は、更に連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤としては、例えば、分子内に SH、PH、SiH、GeH を有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

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

連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して 1 ~ 10 質量% が好ましい。

【0181】

(6) その他

更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸

10

20

30

40

50

誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物などを添加することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落番号[0114]～[0159]、特開2006-091479号公報の段落番号[0023]～[0027]、米国特許公開2008/0311520号明細書[0060]に記載の化合物及び添加量が好ましい。

【0182】

(F) 画像記録層の形成

本発明における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0142]～[0143]に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固体分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3～3.0g/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

【0183】

画像記録層は、露光後にpH2～11の現像液が供給されることによって未露光部が除去されが好ましく、画像記録層中の各成分の種類及び量の少なくとも一方を、適宜、調整することにより、このような画像記録層を構成することができる。

また、画像記録層は、露光後に印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方が供給されることによって未露光部が除去されが好ましく、画像記録層中の各成分の種類及び量の少なくとも一方を、適宜、調整することにより、このような画像記録層を構成することができる。20

【0184】

塗布液に使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、-ブチルラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固体分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0185】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固体分)は、0.3～3.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。30

【0186】

(下塗り層)

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層(中間層と呼ばれることがある)を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。

【0187】

下塗り層を設ける場合には、下塗り層用化合物として、前記(D)特定高分子化合物が用いられる。画像記録層に(D)特定高分子化合物を含む場合には、下塗り層はなくてもよいし、設ける場合は下塗り層用の高分子化合物は限定されない。40

【0188】

下塗り層には、上記高分子化合物の他に、公知の、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等(例えば、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など)を含有することができる。

【0189】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量(固体分)は、0.1～1.050

$0 \text{ mg} / \text{m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg} / \text{m}^2$ であるのがより好ましい。

【0190】

(保護層)

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

【0191】

このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。10

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号公報、特開2006-259137号公報記載の変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

【0192】

また、保護層には酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。20

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

【0193】

保護層は、公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲である。

【0194】

(支持体)

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の支持体が用いられる。なかでも、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。

また、上記アルミニウム板は必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、及び米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケートあるいは米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理を適宜選択して行うことができる。

支持体は、中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。40

【0195】

本発明の支持体には必要に応じて、裏面に、特開平5-45885号公報に記載されている有機ポリマーバインダー、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。

【0196】

(製版方法)

本発明における平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製する。現像処理としては、（1）アルカリ現像液（pHが11より大きい）にて現像する方法、（2）pHが2～11の現像液にて現像する方法、（3）印刷機上で、湿し水及び/又はインキを加えながら現像する方法（機上現像）が挙げられるが、本発明においては50

、(2)pHが2~11の現像液にて現像する方法、(3)印刷機上で、湿し水及び/又はインキを加えながら現像する方法(機上現像)が好ましい。

【0197】

<機上現像方法>

機上現像は、画像露光後の平版印刷版原版を、なんらの現像処理を施すことなく、印刷機に装着したのち、油性インキと水性成分とを供給して印刷を開始することによって行う。すなわち、この印刷途上の初期段階で、油性インキ及び/又は水性成分により未露光領域の画像記録層が溶解又は分散して除去され、親水性支持体表面が露出して非画像部が形成される。一方、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(画像部)を形成する。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通常の印刷が可能になる。

10

【0198】

画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

【0199】

<pHが2~11の現像液にて現像する方法>

20

(1)のアルカリ現像液を用いた通常の現像工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥するが、本発明の平版印刷版原版を用いてpH2~11の現像液で現像する場合は、保護層及び非露光部の画像記録層を一括除去した後、直ちに印刷機にセットして印刷することができる。このようなpH2~11の現像液は、現像液中に界面活性剤及び/又は不感脂化性の水溶性ポリマーを含有することにより、現像とガム液処理を同時にを行うことができ、アルカリ現像後に行われていた後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うことができる。乾燥は、現像及びガム処理の後に、スクイズローラを用いて余剰の現像液を除去した後、行うことが好ましい。すなわち、一液による現像・ガム処理・乾燥という大幅に簡略された処理工程(ガム現像)が可能となる。

30

本発明における現像は、常法に従って、液温0~60、好ましくは15~40で、画像露光した平版印刷版原版を、例えば、現像液に浸漬してブラシで擦る方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等により行う。

【0200】

上記pH2~11の現像液としては、水を主成分(現像液質量の60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、特に、界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等)を含有する水溶液や、水溶性ポリマーを含有する水溶液が好ましい。界面活性剤と水溶性ポリマーの両方を含有する水溶液も好ましい。該現像液のpHは、より好ましくは5~10.7、更に好ましくは6~10.5、最も好ましくは7.5~10.3である。

40

【0201】

上記現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドニナトリウム塩類、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

50

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、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0202】

10

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

【0203】

上記現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシリコサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシリコサン-(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペントエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中でも、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

20

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

40

【0204】

界面活性剤は2種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.01～2.0質量%が好ましく、0.1～1.0質量%がより好ましい。

【0205】

また、上記pH2～11の現像液に用いられる水溶性ポリマーとしては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、纖維素誘導体(例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)及びその変性体、ブルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル

50

/ 無水マレイン酸共重合体、スチレン / 無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0206】

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

【0207】

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

10

【0208】

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

【0209】

本発明で使用するpH2~11の現像液には、更にpH緩衝剤を含ませることができる。

pH緩衝剤としては、pH2~11に緩衝作用を発揮する緩衝剤であれば特に限定なく用いることができる。本発明においては弱アルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられ、例えば(a)炭酸イオン及び炭酸水素イオン、(b)ホウ酸イオン、(c)水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、例えば(a)炭酸イオン-炭酸水素イオンの組み合わせ、(b)ホウ酸イオン、又は(c)水溶性のアミン化合物-そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが、現像液においてpH緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。

20

【0210】

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

30

【0211】

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

【0212】

また、上記現像液には、有機溶剤を含有してもよい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”(エッソ化学(株)製)等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、あるいはハロゲン化炭化水素(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクロレン、モノクロルベンゼン等)や、極性溶剤が挙げられる。極性溶剤としては、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシリエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチ

40

50

ルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、ジエチレングリコールアセート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミンN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等)等が挙げられる。

現像液に含有する有機溶剤は、2種以上を併用することもできる。

【0213】

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

【0214】

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

【0215】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機に適用することが好ましい。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

【0216】

本発明におけるpH 2~11の現像液による現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。更に自動処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラ等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。

【0217】

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。この様な加熱により、該画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱若しくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150以下での穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100~500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0218】

<画像露光>

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

望ましい光源の波長は350nmから450nm又は750nmから1400nmの波

10

20

30

40

50

長が好ましく用いられる。350 nm から 450 nm の場合は、この領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に有する平版印刷版原版が用いられ、750 nm から 1400 nm の場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含有する平版印刷版原版が用いられる。350 nm から 450 nm の光源としては、半導体レーザーが好適である。750 nm から 1400 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。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。

赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1 画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は 10 ~ 300 mJ / cm² であるのが好ましい。

レーザーにおいては、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

【0219】

現像液処理を必要とする平版印刷版原版の場合は、画像露光後、現像処理して得た平版印刷版を印刷機の版胴に装着して、印刷を行う。

機上現像型の平版印刷版原版の場合は、画像露光後、そのまま印刷機の版胴に装着して印刷を開始する。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

【実施例】

【0220】

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、高分子化合物の分子量は質量平均モル質量 (M_w) であり、本発明の特定高分子化合物及び比較用高分子化合物についての繰り返し単位の比率は質量百分率、その他の高分子化合物についての繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0221】

[特定高分子化合物の合成例]

【0222】

[合成例 1：特定高分子化合物（1）の合成]

(1) 4 - スルホナトブチル [3 - (メタクリロイルアミノ) プロピル] ジメチルアンモニウムの合成

N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド 130 g (0.764 mol)、ブタンスルトン 104 g、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシ 234 mg を、アセトニトリル 380 ml に溶解させて、70 °C で 6 時間加熱した。放冷後、アセトン 1350 ml 及びメタノール 150 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌し、析出した結晶をろ過し、アセトンで結晶をよく洗浄し、4 - スルホナトブチル [3 - (メタクリロイルアミノ) プロピル] ジメチルアンモニウム 200.0 g を得た。（収率：85%）

【0223】

(2) ライトエステル P - 1 M の分液精製

ライトエステル P - 1 M （共栄社化学（株）製）40.0 g を蒸留水 100 g に溶解させて得られた水溶液を、ジエチレングリコールジブチルエーテル 100 g で 2 回、分液精製を行い、ライトエステル P - 1 M 水溶液（濃度 10.5 質量%）を得た。

【0224】

(3) 重合工程

コンデンサー、攪拌器を取り付けた 200 ml フラスコに、蒸留水：142 g を入れ、窒素気流下、65 °C まで加熱した。上記で精製したライトエステル P - 1 M 水溶液 95.3 g、4 - スルホナトブチル [3 - (メタクリロイルアミノ) プロピル] ジメチルアンモニウム 20.0 g、ブレンマー PME 4000 (日油（株）製) 20.0 g、重合開始剤 VA 046 B (和光純薬工業（株）製) : 1.137 g、蒸留水：56.43 g からなる溶液を、200 ml のフラスコに、2 時間かけて滴下した。滴下終了後、65 °C で

10

20

30

40

50

2時間攪拌し、重合開始剤VA046B(和光純薬工業(株)製)：0.057gを加え、65のまま2時間更に攪拌し、特定高分子化合物(1)を得た。

得られた特定高分子化合物(1)を、ポリエチレングリコールを標準物質としたゲルバミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均モル質量(Mw)を測定した結果、150,000であった。

【0225】

[合成例2：特定高分子化合物(23)の合成]

コンデンサー、攪拌器を取り付けた500mlフラスコに、蒸留水：65.8gを入れ、窒素気流下、65まで加熱した。精製したライトエステルP-1M水溶液 125.1g、4-スルホナトブチル[3-(メタクリロイルアミノ)プロピル]ジメチルアンモニウム33.5g、ブレンマーPME4000(日油(株)製)30.6g、重合開始剤VA046B(和光純薬工業(株)製)：1.93g、蒸留水：32.9gの溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、65で2時間攪拌し、重合開始剤VA046B(和光純薬工業(株)製)：0.097gを加え、65のまま2時間更に攪拌し、特定高分子化合物(23)前駆体を得た。
10

得られた特定高分子化合物(23)前駆体45gに、1-エチル-2-ピロリドン(NEP)45gを加えて、10mmHg、80で加熱し、水を除去して、特定高分子化合物(23)前駆体のNEP溶液を得た。

特定高分子化合物(23)前駆体のNEP溶液45.0gに水を加えて含水率を25.00ppmに調節した後に、ベンゾキノン26.2mg、カレンズMOI(昭和電工(株)製)2.89gを加え、37.5に昇温し、ネオスタンU-600(日東化成(株)製)0.1059gを加えて、9時間攪拌した。その後、メタノール1.79gを加えて、37.5で6時間攪拌し、特定高分子化合物(23)を得た。質量平均モル質量(Mw)を測定した結果、160,000であった。
20

【0226】

本実施例に用いた特定高分子化合物は、上記合成例の繰り返し単位のモノマー成分を変更すること、更に必要により既存の合成手法により合成を行った。

【0227】

[実施例1～34及び比較例1～7]

1. 機上現像型平版印刷版原版-1(下塗り層に特定高分子化合物を含有する場合)

【0228】

(1)支持体の作製(その1)

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパニス-水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、更に60で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m²であった。
30

【0229】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8ms、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。
40

【0230】

続いて、塩酸0.5質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50

50

0 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50 C / dm² の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に 15 質量% 硫酸水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む）を電解液として電流密度 15 A / dm² で 2.5 g / m² の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体（1）を作製した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体（1）に 2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 60 度で 10 秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体（2）を得た。Si の付着量は 10 mg / m² であった。この基板の中心線平均粗さ（Ra）を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.51 μm であった。 10

【0231】

（2）下塗り層の形成

次に、上記支持体（2）上に、下記下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が 20 mg / m² になるよう塗布して、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

【0232】

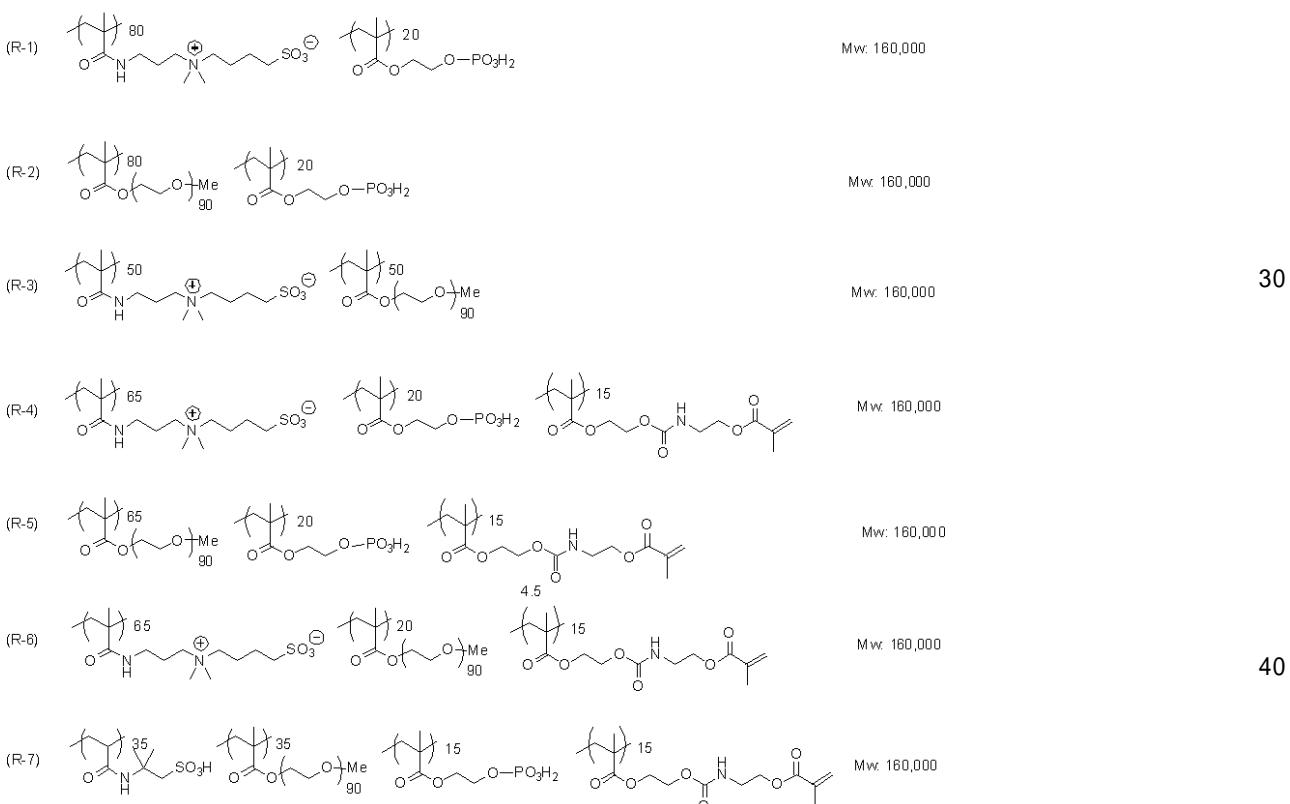
<下塗り層塗布液（1）>

- ・表 1 記載の特定高分子化合物又は下記比較用高分子化合物 0.50 g
- ・水 500.00 g

【0233】

【化32】

<比較用高分子化合物>



【0234】

（3）画像記録層の形成

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、100 度でオーブン乾燥し、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）及びミクロゲル液（1）を塗布直前に混合 50

し攪拌することにより得た。

【0235】

<感光液(1)>

・バインダーポリマー(1) [下記構造]	0.240 g	
・赤外線吸収染料(1) [下記構造]	0.030 g	
・重合開始剤(1) [下記構造]	0.162 g	
・ラジカル重合性化合物		
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKA-9300、新中村化学(株)製)	0.192 g	
・低分子親水性化合物		10
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062 g	
・低分子親水性化合物(1) [下記構造]	0.050 g	
・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1) [下記構造]	0.055 g	
・感脂化剤		
ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018 g	
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー		
[下記構造、還元比粘度4.4ml/g]	0.035 g	
・フッ素系界面活性剤(1) [下記構造]	0.008 g	
・2-ブタノン	1.091 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g	20

【0236】

<ミクロゲル液(1)>

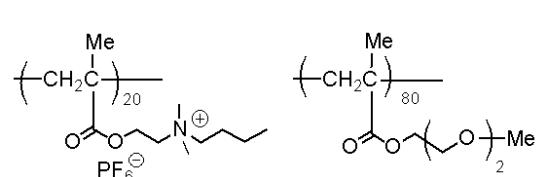
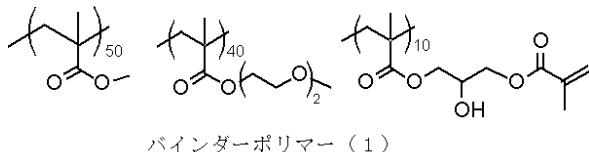
・ミクロゲル(1)	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

【0237】

上記の、バインダーポリマー(1)、赤外線吸収染料(1)、重合開始剤(1)、ホスホニウム化合物(1)、低分子親水性化合物(1)、アンモニウム基含有ポリマー、及びフッ素系界面活性剤(1)の構造は、以下に示す通りである。

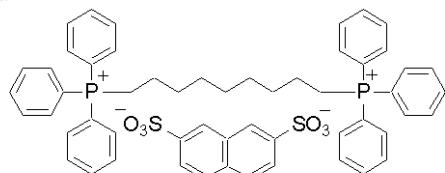
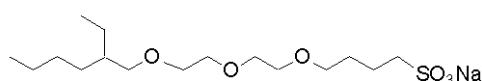
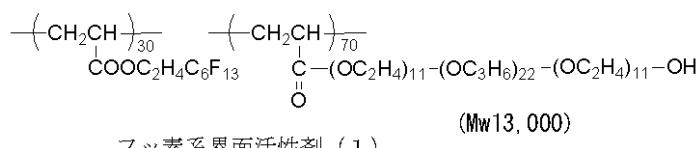
【0238】

【化33】



【0239】

【化34】



【0240】

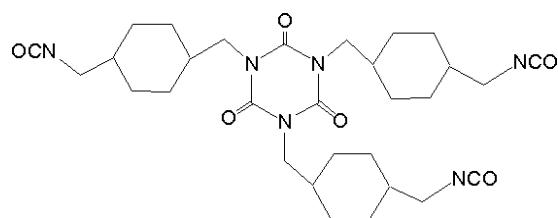
- ミクロゲル (1) の合成 -

油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート（三井化学ポリウレタン製；75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（18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、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90）を付加させた付加体（三井化学ポリウレタン製；50質量%酢酸エチル溶液）10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15 g、及びパイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1 gを酢酸エチル17 gに溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-205）の4質量%水溶液40 gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25 gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたミクロゲル液の固体分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記ミクロゲル (1) とした。ミクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2 μmであった。

【0241】

【化35】

多官能イソシアナート



【0242】

(4) 保護層の形成

上記画像記録層上に、更に下記組成の保護層塗布液 (1) をバー塗布した後、120、60秒でオーブン乾燥し、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) ~ (34) [実施例1~34用]、及び平版印刷版原版 (R-1) ~ (R-7)

10

20

30

40

50

) [比較例 1 ~ 7 用]を得た。

【0243】

<保護層塗布液(1)>

・無機質層状化合物分散液(1)	1 . 5 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)6質量%水溶液	0 . 55 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	
・日本エマルジョン(株)製界面活性剤 (エマレックス710)1質量%水溶液	0 . 86 g	10
・イオン交換水	6 . 0 g	

【0244】

(無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100(コーブケミカル(株)製)
6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が3μmになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

【0245】

(5)評価

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

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製)
/水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

【0246】

<機上現像性>

30

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。これらの結果を表1に示す。

【0247】

<経時後の機上現像性>

60 相対湿度60%に設定した恒温恒湿室中に4日間放置した平版印刷版原版を上記方法で印刷を行い、画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。これらの結果を表1に示す。

【0248】

40

<耐刷性>

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。

【0249】

<耐汚れ性>

印刷開始後、20枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により耐汚れ性を評価した。目視評価で、10点満点で点数をつけた。点数の高い方が、耐汚れ性が良好であることを表す。非画像部のインキ付着は、必ずしも均一に発生するわけでは

50

ないため、耐汚れ性の評価を目視評価の点数とした。

【0250】

<経時後の耐汚れ性>

60 相対湿度60%に設定した恒温恒湿室中に4日間放置した平版印刷版原版を上記方法で印刷を行い、印刷開始後20枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により耐汚れ性を評価した。目視評価で、10点満点で点数をつけた。目視評価の基準は、前記<耐汚れ性>で述べたものと同様である。点数の高い方が、耐汚れ性が良好であることを表す。

【0251】

【表1】

表1. 実施例1～34及び比較例1～7

	平版印刷版原版	特定高分子化合物	機上現像性(枚数)		汚れ性(点数)		耐刷性(枚)
			塗布直後	経時後	塗布直後	経時後	
実施例 1	(1)	(1)	15	30	9	7	38,000
実施例 2	(2)	(2)	15	50	10	8	33,000
実施例 3	(3)	(3)	14	25	8	6	41,000
実施例 4	(4)	(4)	15	30	9	7	38,000
実施例 5	(5)	(5)	16	35	5	5	33,000
実施例 6	(6)	(6)	20	50	7	5	28,000
実施例 7	(7)	(7)	20	50	7	5	28,000
実施例 8	(8)	(8)	15	50	9	7	48,000
実施例 9	(9)	(9)	15	40	9	8	43,000
実施例 10	(10)	(10)	15	30	7	5	38,000
実施例 11	(11)	(23)	15	30	9	7	63,000
実施例 12	(12)	(24)	14	25	7	5	63,000
実施例 13	(13)	(25)	14	20	6	5	63,000
実施例 14	(14)	(26)	16	40	10	9	63,000
実施例 15	(15)	(27)	14	29	9	7	58,000
実施例 16	(16)	(28)	14	40	7	5	68,000
実施例 17	(17)	(30)	15	25	7	5	64,000
実施例 18	(18)	(31)	15	30	8	6	59,000
実施例 19	(19)	(32)	20	45	8	6	48,000
実施例 20	(20)	(34)	15	30	9	7	68,000
実施例 21	(21)	(36)	15	30	9	7	73,000
実施例 22	(22)	(38)	25	40	7	5	48,000
実施例 23	(23)	(39)	20	40	6	5	48,000
実施例 24	(24)	(44)	20	40	7	5	53,000
実施例 25	(25)	(45)	20	40	6	5	54,000
実施例 26	(26)	(46)	20	40	5	5	55,000
実施例 27	(27)	(49)	20	40	5	5	59,000
実施例 28	(28)	(50)	20	40	7	5	60,000
実施例 29	(29)	(51)	20	40	5	5	61,000
実施例 30	(30)	(52)	20	40	5	5	62,000
実施例 31	(31)	(53)	20	40	5	5	63,000
実施例 32	(32)	(55)	14	29	10	8	39,000
実施例 33	(33)	(60)	13	28	10	8	40,000
実施例 34	(34)	(65)	14	29	10	8	65,000
比較例 1	(R-1)	(R-1)	100	200	10	7	6,000
比較例 2	(R-2)	(R-2)	20	40	1	0	15,000
比較例 3	(R-3)	(R-3)	50	100	1	0	10,000
比較例 4	(R-4)	(R-4)	100	200	7	3	20,000
比較例 5	(R-5)	(R-5)	30	50	0	0	30,000
比較例 6	(R-6)	(R-6)	60	120	0	0	10,000
比較例 7	(R-7)	(R-7)	40	60	3	1	40,000

【0252】

[実施例35～68及び比較例8～14]

2. 機上現像型平版印刷版原版 - 2 (画像記録層に特定高分子化合物を含有する場合)

【0253】

10

20

30

40

50

(1) 画像記録層の形成

前記のようにして形成された支持体(2)に、下記組成の画像記録層塗布液(2)をバーラー塗布した後、100～60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(2)は下記感光液(2)及びミクロゲル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0254】

<感光液(2)>

・バインダーポリマー(1) [上記構造]	0.240g	
・赤外線吸収染料(1) [上記構造]	0.030g	10
・重合開始剤(1) [上記構造]	0.162g	
・ラジカル重合性化合物		
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKA-9300、新中村化学(株)製)	0.192g	
・低分子親水性化合物		
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	0.062g	
低分子親水性化合物(1) [上記構造]	0.050g	
感脂化剤 ホスホニウム化合物(1) [上記構造]	0.055g	
感脂化剤		
ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0.018g	20
感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー		
[上記構造、還元比粘度4.4ml/g]	0.035g	
表2記載の特定高分子化合物又は上記比較用高分子化合物	0.80g	
フッ素系界面活性剤(1) [上記構造]	0.008g	
2-ブタノン	1.091g	
1-メトキシ-2-プロパノール	8.609g	

【0255】

<ミクロゲル液(1)>

・ミクロゲル(1)	2.640g	
・蒸留水	2.425g	30

【0256】

(2) 保護層の形成

上記画像記録層上に、実施例1と同じ保護層を形成して平版印刷版原版(35)～(68)〔実施例35～68用〕、及び平版印刷版原版(R-8)～(R-14)〔比較例8～14用〕を得た。

【0257】

(3) 評価

実施例1～34と同じ方法で、機上現像性、経時後の機上現像性、耐刷性、耐汚れ性、経時後の耐汚れ性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0258】

【表2】

表2. 実施例35～68及び比較例8～14

	平版印刷版 原版	特定高分子 化合物	機上現像性(枚数)		汚れ性(点数)		耐刷性 (枚)
			塗布直後	経時後	塗布直後	経時後	
実施例 35	(35)	(1)	20	35	8	6	36,000
実施例 36	(36)	(2)	20	55	9	7	31,000
実施例 37	(37)	(3)	19	30	7	5	39,000
実施例 38	(38)	(4)	20	35	8	6	36,000
実施例 39	(39)	(5)	21	40	5	5	31,000
実施例 40	(40)	(6)	25	55	6	5	28,000
実施例 41	(41)	(7)	25	55	6	5	28,000
実施例 42	(42)	(8)	20	55	8	6	46,000
実施例 43	(43)	(9)	20	45	8	7	41,000
実施例 44	(44)	(10)	20	35	6	5	36,000
実施例 45	(45)	(23)	20	35	8	6	61,000
実施例 46	(46)	(24)	19	30	6	5	61,000
実施例 47	(47)	(25)	19	25	5	5	61,000
実施例 48	(48)	(26)	21	45	9	8	61,000
実施例 49	(49)	(27)	19	34	8	6	56,000
実施例 50	(50)	(28)	19	45	6	5	66,000
実施例 51	(51)	(30)	20	30	6	5	62,000
実施例 52	(52)	(31)	20	35	7	5	57,000
実施例 53	(53)	(32)	25	50	7	5	46,000
実施例 54	(54)	(34)	20	35	8	6	66,000
実施例 55	(55)	(36)	20	35	8	6	71,000
実施例 56	(56)	(38)	30	45	6	5	46,000
実施例 57	(57)	(39)	25	45	5	5	46,000
実施例 58	(58)	(44)	25	45	6	5	51,000
実施例 59	(59)	(45)	25	45	5	5	52,000
実施例 60	(60)	(46)	25	45	5	5	53,000
実施例 61	(61)	(49)	25	45	5	5	57,000
実施例 62	(62)	(50)	25	45	6	5	58,000
実施例 63	(63)	(51)	25	45	5	5	59,000
実施例 64	(64)	(52)	25	45	5	5	60,000
実施例 65	(65)	(53)	25	45	5	5	61,000
実施例 66	(66)	(55)	19	34	9	7	37,000
実施例 67	(67)	(60)	18	33	9	7	38,000
実施例 68	(68)	(65)	19	34	9	7	63,000
比較例 8	(R-8)	(R-1)	120	250	9	6	4,000
比較例 9	(R-9)	(R-2)	30	45	0	0	13,000
比較例 10	(R-10)	(R-3)	60	120	0	0	8,000
比較例 11	(R-11)	(R-4)	120	250	6	2	18,000
比較例 12	(R-12)	(R-5)	40	70	0	0	20,000
比較例 13	(R-13)	(R-6)	70	150	0	0	8,000
比較例 14	(R-14)	(R-7)	50	80	2	0	30,000

【0259】

[実施例69～75及び比較例15]

3. 簡易処理型平版印刷版原版

【0260】

10

20

30

40

50

(1) 平版印刷版原版の作製

前記のようにして得られたアルミニウム支持体(1)上に、以下の組成を有する下塗り層塗布液(2)を塗布し、100℃にて1分間乾燥させ、下塗り層を形成した。得られた下塗り層塗布液の塗布量は、10mg/m²であった。また、比較例用平版印刷版原版には、上記比較用高分子化合物(R-2)を使用した。

【0261】

<下塗り層塗布液(2)>

・表4記載の特定高分子化合物又は比較用高分子化合物	0.50g
・水	500.00g

【0262】

下記組成の画像記録層塗布液(3)を、下塗り層上に、乾燥塗布質量が1.4g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥して画像記録層を形成した。

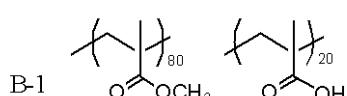
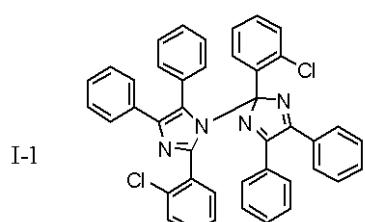
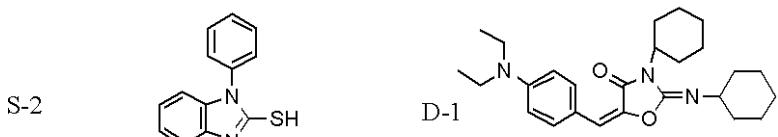
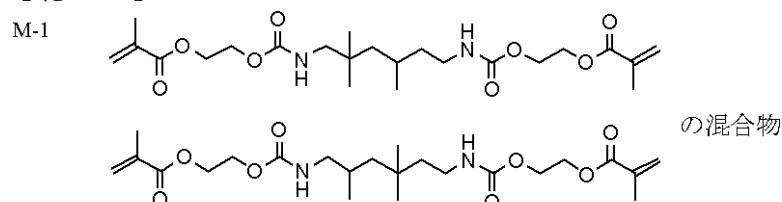
【0263】

<画像記録層塗布液(3)>

重合性化合物(M-1)	3.33質量部
バインダーポリマー(B-1)(Mw:47,000)	2.67質量部
増感色素(D-1)	0.32質量部
重合開始剤(I-1)	0.61質量部
連鎖移動剤(S-2)	0.57質量部
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	0.020質量部
フタロシアニン顔料の分散物	0.71質量部
[顔料:15質量%、分散剤としてアリルメタクリレート/メタクリル酸(モル比80/20)共重合体(Mw:60,000):10質量%、溶剤としてシクロヘキサン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ-2-プロパノール=15質量%/20質量%/40質量%]	20
フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF780F,	
大日本インキ化学工業(株)製)	0.016質量部
メチルエチルケトン	4.7質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	4.5質量部

【0264】

【化36】



【0265】

画像記録層上に、以下の組成を有する保護層塗布液(2)を乾燥塗布量が0.50g/

10

20

30

40

50

m^2 となるようにバーを用いて塗布した後、125で70秒間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版(69)～(75)(実施例69～75用)と平版印刷版原版(R-15)(比較例15用)を作製した。

【0266】

<保護層塗布液(2)>

・下記雲母分散液	0.6 g	
・スルホン酸変性ポリビニルアルコール	0.8 g	
(ゴーセランCKS-50、日本合成化学(株)製(けん化度:99モル%、平均重合度:300、変性度:約0.4モル%))		
・界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)	0.002 g	10
・水	13 g	

【0267】

(雲母分散液の調製)

水368gに合成雲母(ソマシフME-100、コーブケミカル社製、アスペクト比:1000以上)32gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)0.5μmになる迄分散し、雲母分散液を得た。

【0268】

(2)露光、現像及び印刷

上記各平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd.(FFEI社)製Violent半導体レーザープレートセッターV×9600[IgAN系半導体レーザー(発光波長405nm±10nm/出力30mW)を搭載]により画像露光した。画像描画は、解像度2,438dpiで、富士フィルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、網点面積率が50%となるように、版面露光量0.05mJ/cm²で行った。

次いで、100、30秒間のプレヒートを行った後、下記組成の現像液を用い、図1に示すような構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。

ここで、自動現像処理機は、平版印刷版原版(以下「PS版」という。)4を現像する現像部6と、現像後のPS版4を乾燥する乾燥部10とを備えている。自動現像処理機の側板には挿入口が形成されており(図1左側部分)、挿入口から挿入されたPS版4は、自動現像処理機の側板の内側面に設けられた搬入口ーラ16により現像部6へ搬送される。現像部6の現像槽20内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ22、ブラシローラ24、スクイズローラ26が備えられ、これらの間に適所にバックアップローラ28が備えられている。PS版4は搬送ローラ22により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシローラ24を回転させることによりPS版4の保護層及び画像記録層未露光部の除去を行って現像処理される。現像処理されたPS版4はスクイズローラ(搬出口ーラ)26により次の乾燥部10へ搬送される。

乾燥部10は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ36、一対の串ローラ38が設けられている。また、乾燥部10には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部10には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥されたPS版4は排出されて、PS版に対する自動現像処理が完了する。実施例で使用した自動現像処理機は、ポリブチレンテレフタレート製の繊維(毛の直径200μm、毛の長さ17mm)を植え込んだ外径50mmのブラシローラを1本有し、搬送方向と同一方向に毎分200回転(ブラシの先端の周速0.52m/sec)させた。現像液の温度は30であった。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度100cm/minで行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は80であった。

【0269】

次いで、平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mに取り付け、湿し水(EU-3(富士フィルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

20

30

40

50

【0270】

(現像液)

以下の表3に、実施例及び比較例で使用した現像液1の組成を示す。なお、下記ニューコールB13(日本乳化剤(株)製)は、ポリオキシエチレン - ナフチルエーテル(オキシエチレン平均数n=13)であり、また、アラビアガムは、質量平均モル質量(Mw)が20万のものを使用した。

【0271】

【表3】

表3 現像液1 (pH=9.8)

10

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

【0272】

20

(3)評価

耐刷性、耐汚れ性、経時後の耐汚れ性及び現像性を下記のように評価した。結果を表4に示す。

【0273】

<耐刷性>

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。同一露光量で露光した印刷版において、インキ濃度(反射濃度)が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。耐刷性評価は、比較例15を基準(1.0)として以下のように定義した相対耐刷性で表している。相対耐刷性の数字が大きい程、耐刷性が高いことを表している。

30

相対耐刷性 = (対象平版印刷版原版の耐刷性) / (基準平版印刷版原版の耐刷性)

【0274】

<耐汚れ性>

印刷開始後20枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により耐汚れ性を評価した。目視評価で、10点満点で点数をつけた。点数の高い方が、耐汚れ性が良好であることを表す。非画像部のインキ付着は、必ずしも均一に発生するわけではないため、耐汚れ性の評価を目視評価の点数とした。

【0275】

<経時後の耐汚れ性>

60 相対湿度60%に設定した恒温恒湿室中に4日間放置した印刷版を上記方法で印刷を行い、印刷開始後20枚目の印刷物を抜き取り、非画像部に付着しているインキ濃度により耐汚れ性を評価した。目視評価で、10点満点で点数をつけた。目視評価の基準は、前記<耐汚れ性>で述べたものと同様である。点数の高い方が、耐汚れ性が良好であることを表す。

40

【0276】

<現像性>

種々の搬送速度にて現像を行い、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度を求め、現像性とした。現像性評価は、比較例15を基準(1.0)として以下のように定義した相対現像性で表している。相対現像性の数値が大きい程、高現像性であり、性能が良

50

好であることを示す。

相対現像性 = (対象平版印刷版原版の搬送速度) / (基準平版印刷版原版の搬送速度)

【 0 2 7 7 】

< 経時後の現像性 >

6 0 相対湿度 6 0 % に設定した恒温恒湿室中に 4 日間放置した平版印刷版原版の現像を行い、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度を求め、現像性とした。現像性評価は、比較例 15 を基準 (1 . 0) として以下のように定義した相対現像性で表している。相対現像性の数値が大きい程、高現像性であり、性能が良好であることを示す。

相対現像性 = (対象平版印刷版原版の搬送速度) / (基準平版印刷版原版の搬送速度)

【 0 2 7 8 】

【 表 4 】

表 4. 実施例 69 ~ 75 及び比較例 15

	平版印刷版 原版	特定高分子 化合物	現像性(相対値)		汚れ性(点数)		耐刷性 (相対値)
			塗布直後	経時後	塗布直後	経時後	
実施例 69	(69)	(1)	1.2	1.2	9	7	1.3
実施例 70	(70)	(2)	1.0	1.0	10	8	1.2
実施例 71	(71)	(3)	1.2	1.2	8	6	1.3
実施例 72	(72)	(23)	1.2	1.2	9	7	2.5
実施例 73	(73)	(24)	1.3	1.3	7	5	2.5
実施例 74	(74)	(25)	1.4	1.4	6	5	2.5
実施例 75	(75)	(26)	1.0	1.0	10	9	2.5
比較例 15	(R-15)	(R-2)	1.0	1.0	1	0	1.0

【 符号の説明 】

【 0 2 7 9 】

4 平版印刷版原版 (P S 版)

6 現像部

1 0 乾燥部

1 6 搬入口ーラ

2 0 現像槽

2 2 搬送口ーラ

2 4 ブラシローラ

2 6 スクイズローラ (搬出口ーラ)

2 8 バックアップローラ

3 6 ガイドローラ

3 8 串ローラ

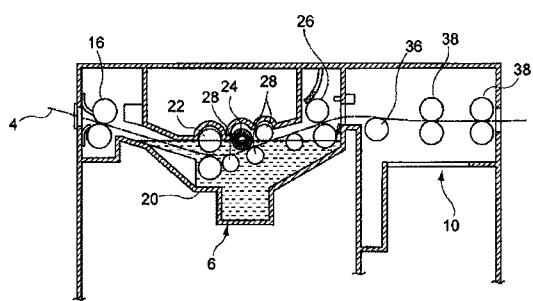
10

20

30

【図1】

FIG. 1



フロントページの続き

(72)発明者 大橋 秀和
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
(72)発明者 森 崇徳
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2009-237377(JP,A)
特開2008-265275(JP,A)
特開平2-304441(JP,A)
特開2008-250226(JP,A)
特開2009-47754(JP,A)
特開2010-231195(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 N	1 / 14
G 03 F	7 / 00
G 03 F	7 / 11