

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年12月6日(06.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/221618 A1

(51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/020830

(22) 国際出願日: 2018年5月30日(30.05.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-108565 2017年5月31日(31.05.2017) JP
特願 2017-186808 2017年9月27日(27.09.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村 亮 (NAKAMURA Ryo); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 荒木 健次郎 (ARAKI Kenjiro); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 平野 修史 (HIRANO Shuji); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 園川 浩二 (SONOKAWA Koji); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 宮川 侑也 (MIYAGAWA Yuuya); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE, AND METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

(57) Abstract: Provided is a lithographic printing plate original plate having an image recording layer on an aluminum support body, wherein: the image recording layer contains a polymerization initiator, an IR absorber, polymer particles, and a polymerizable compound; the polymerizable compound has a) a molecular weight of 1500-3000, b) a double bond equivalent of 200 or less, and c) a CLogP of 9 or less. Also provided is a method for producing a lithographic printing plate in which the above lithographic printing plate original plate is used.

(57) 要約: アルミニウム支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、ポリマー粒子、及び、重合性化合物を含有し、上記重合性化合物は、a) 分子量が1500~3000であり、b) 二重結合当量が200以下であり、且つ、c) CLogPが9以下である平版印刷版原版、また、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供する。



WO 2018/221618 A1

明 細 書

発明の名称：平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキと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。

[0003] 平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版工程においては、現在、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ている。即ち、画像露光は、リスフィルムを介することなく、レーザーやレーザーダイオードを用いて直接平版印刷版原版に走査露光などにより行われる。

[0004] また、平版印刷版原版の製版に関しては、地球環境への関心の高まりから、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、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。機上現像は、平版印刷版原版を画像露光後、従来の現像処理は行わず、そのまま印刷機に取り付け、画像記録層の非画像部の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

[0005] 平版印刷版原版は、通常、アルミニウム板などの支持体上に、画像記録層を有する。画像記録層は、ネガ型画像記録層の場合、画像露光により、露光部が硬化して画像部を形成する機能を有する。従って、画像記録層は、画像露光により画像を形成するための成分を含有する。画像記録層に含有される一成分として、重合性化合物が挙げられる。

[0006] 平版印刷版原版の画像記録層に含有される重合性化合物としては、重合性モノマーの他、重合性オリゴマーも知られている。例えば、特許文献1には、特定の構造を有し、重量平均分子量が3,500～9,000の重合性ウレタンオリゴマーを画像記録層に含有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献2には、重合性基及び特定の親水性基有し、質量平均分子量(Mw)が1500～10000のラジカル重合性ウレタンオリゴマーを画像記録層に含有する平版印刷版原版が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特表2009-522609号公報

特許文献2：日本国特開2011-161872号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 平版印刷版原版の使用期限は、通常、製造後6か月～1年と制定されている。従って、自然経時（温度25℃、湿度50%の環境下での経時）1年後においても、平版印刷版原版は使用に耐え得る性能を有する必要がある。ところが、特に、平版印刷版原版の機上現像性や現像性が、自然経時により悪化する傾向が認められる。

本発明の課題は、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時1年後の機上現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することである。

本発明の他の課題は、製造直後の現像性のみならず、自然経時1年後の現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することである。

本発明の更に他の課題は、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討の結果、平版印刷版原版の画像記録層に含有される重合性化合物について、その分子量、重合性二重結合基の含有量、及び、親水性の度合いが上記課題の解決に関与すること、そして、これらの要因を適正に調整することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は以下の項目を包含する。

(1)

アルミニウム支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、ポリマー粒子、及び、重合性化合物を含有し、上記重合性化合物は、a) 分子量が1500～3000であり、b) 二重結合当量が200以下であり、且つ、c) CLogP が9以下である平版印刷版原版。

(2)

上記重合性化合物の CLogP が5以下である(1)に記載の平版印刷版原版。

(3)

上記重合性化合物がウレタン結合を有する重合性化合物である(1)又は(2)に記載の平版印刷版原版。

(4)

上記画像記録層が、上記重合性化合物とは異なる重合性化合物を更に含む(1)～(3)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

(5)

上記重合性化合物とは異なる重合性化合物が、アクリル基又はメタアクリル基を有する重合性化合物である(4)に記載の平版印刷版原版。

(6)

上記重合性化合物とは異なる重合性化合物の分子量が1500以下である(4)又は(5)に記載の平版印刷版原版。

(7)

上記ポリマー粒子が、スチレン化合物に由来するモノマー単位、及び／又は、（メタ）アクリロニトリル化合物に由来するモノマー単位を含むポリマーの粒子である（１）～（６）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（８）

上記ポリマー粒子が、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテルメタクリレート化合物に由来するモノマー単位を更に含む（７）に記載の平版印刷版原版。

（９）

上記画像記録層が、ボレート化合物を更に含有する（１）～（８）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（１０）

上記画像記録層が、酸発色剤を更に含有する請求項（１）～（９）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（１１）

機上現像用である（１）～（１０）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版。

（１２）

（１）～（１１）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより上記平版印刷版原版的画像記録層の未露光部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。

（１３）

（１）～（１０）のいずれか１項に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程、及び、pHが２～１１の現像液により上記平版印刷版原版的画像記録層の未露光部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時１年後の機上現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製でき

る平版印刷版原版を提供することができる。

また、本発明によれば、製造直後の現像性のみならず、自然経時 1 年後の現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本明細書において、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、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。

本明細書において、「(メタ) アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを意味し、「(メタ) アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを意味する。

[0012] [平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体上に画像記録層を有し、画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、ポリマー粒子、及び、重合性化合物を含有し、重合性化合物は、a) 分子量が 1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 であり、b) 二重結合当量が 2 0 0 以下であり、且つ、c) C L o g P が 9 以下である(以下、特定重合性化合物ともいう)。

以下に、本発明の特徴が顕著に発現される機上現像型の平版印刷版原版を例として説明するが、現像処理により平版印刷版を作製する現像処理型の平版印刷版原版についても適宜説明する。

[0013] [画像記録層]

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、ポリマー粒子、及び、特定重合性化合物を含有する。

[0014] (特定重合性化合物)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層に含有される特定重合性化合物は、
a) 分子量が1500～3000であること、b) 二重結合当量が200以下であること、及び、c) CLogP が9以下であることという3つの要件をすべて満たすことが特徴である。このような特性を有する特定重合性化合物を平版印刷版原版の画像記録層に用いることにより、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時1年後の機上現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。また、このような特性を有する特定重合性化合物を平版印刷版原版の画像記録層に用いることにより、製造直後の現像性のみならず、自然経時1年後の現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。特に、上記3つの要件を制御することにより、自然経時1年後における平版印刷版原版の機上現像性や現像性を良好に保つことができることは、予想外の効果である。

[0015] 画像記録層に含有される特定重合性化合物は、分子量が1500～3000である。特定重合性化合物の分子量は、特定重合性化合物の化学式から常法により計算される。

[0016] 特定重合性化合物の分子量が、1500を下回ると、平版印刷版の耐刷性が低下する。更に、平版印刷版原版の製造時に、製造装置のロール等に、重合性化合物が転写するという欠陥が発生することもある。特定重合性化合物の分子量が、3000を超えると、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時1年後の機上現像性が低下し、製造直後の現像性のみならず、自然経時1年後の現像性が低下する。従って、特定重合性化合物の分子量は1500～3000であることが重要である。

特定重合性化合物の分子量は、好ましくは1600～2800、より好ましくは1800～2500である。

[0017] 画像記録層に含有される特定重合性化合物は、二重結合当量が200以下である。特定重合性化合物の二重結合当量は、特定重合性化合物の分子量を特定重合性化合物に含まれる重合性二重結合基の数で割った数値である。特定重合性化合物に含まれる重合性二重結合基の数は、特定重合性化合物の構造分析により求められる。従って、特定重合性化合物の二重結合当量は、上記特定重合性化合物の分子量と特定重合性化合物に含まれる重合性二重結合基の数とから算出することができる。

[0018] 特定重合性化合物の二重結合当量が200を超えると、平版印刷版の耐刷性が低下する。従って、特定重合性化合物の二重結合当量は200以下であることが重要である。

重特定重合性化合物の二重結合当量は、好ましくは50～180、より好ましくは50～150である。

[0019] 画像記録層に含有される特定重合性化合物は、 $CLogP$ が9以下である。特定重合性化合物の $CLogP$ 値は、*CS ChemDraw* (バージョン14.0.0.117)を用いて、特定重合性化合物の化学構造式から算出することができる。

特定重合性化合物の分子量が大きく、 $CLogP$ 値が算出できない場合、その $CLogP$ 値は、各重合単位の $CLogP$ 値を算出し、各重合単位の $CLogP$ 値に各重合単位の質量百分率を乗じ、これらを合算して算出することができる。例えば、 $CLogP$ 値が P_a である重合単位Aを50質量%、 $CLogP$ 値が P_b である重合単位Bを30質量%、 $CLogP$ 値が P_c である重合単位Cを20質量%含有する特定重合性化合物の場合、その $CLogP$ 値は以下に示す数式に従って算出することができる。なお、各重合単位とは、*CS ChemDraw* (バージョン14.0.0.117)にて $CLogP$ を算出できる最大の単位である。

$$CLogP \text{ 値} = P_a \times 0.50 + P_b \times 0.30 + P_c \times 0.20$$

[0020] 特定重合性化合物の $CLogP$ が9を超えると、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時1年後の機上現像性が低下し、製造直後の現像性のみな

らず、自然経時 1 年後の現像性が低下する。従って、特定重合性化合物の C L o g P は 9 以下であることが重要である。

特定重合性化合物の二重結合当量は、好ましくは 5 以下であり、より好ましくは 4 以下である。

[0021] 画像記録層に含有される特定重合性化合物は、上記 3 つの要件をすべて満たすことが必須であり、上記 3 つの要件をすべて満たす限り、その構造は特に限定されるものではない。

特定重合性化合物としては、エステル化合物、アミド化合物、ウレタン化合物、ウレア化合物などが好ましい。

[0022] 特定重合性化合物における二重結合当量の調整は、重合性基の導入により行うことができる。重合性基としてはエチレン性不飽和基が好ましく用いられる。具体的にはメタクリル基、アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニル基などが好ましく、メタクリル基、アクリル基、スチリル基がより好ましい。

[0023] 特定重合性化合物における C L o g P の調整は、親水性基の導入により行うことができる。親水性基としてはスルホ基（スルホネート基を含む）、ポリオキシアルキレン鎖を有する基、ヒドロキシ基、アミド基、アンモニウム基、ベタイン構造を有する基などが好まし、ポリオキシアルキレン鎖を有する基、ヒドロキシ基がより好ましい。

[0024] 特定重合性化合物はウレタン結合を有する重合性化合物であることが好ましい。ウレタン結合を有する重合性化合物は、1 つ以上の重合性基と、1 つ以上の親水性基を有することが好ましい。重合性基及び親水性基については、上記記載を援用することができる。

ウレタン結合を有する重合性化合物は、例えば、イソシアネート化合物とアルコール化合物から合成されるウレタン化合物が挙げられる。

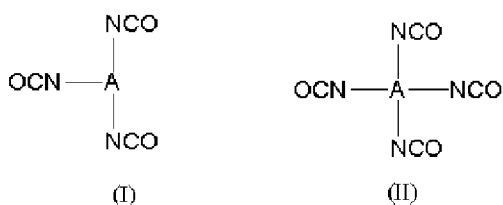
[0025] イソシアネート化合物としては、単官能イソシアネートであっても、2 官能以上の多官能イソシアネートであってもよい。単官能イソシアネートとしては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又はアリール基を有するイソシアネート

が挙げられる。単官能イソシアネートは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基などの置換基を有していてもよい。単官能イソシアネートの具体例としては、フェニルイソシアネート、m-トルエンイソシアネート、エチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネートなどが挙げられる。

[0026] イソシアネート化合物としては、2官能以上の多官能イソシアネートが好ましい。2官能のイソシアネートとしては、従来公知のいずれのものも使用できるが、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、m-又はp-フェレンジイソシアネート、1,3-又は1,4-キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)及び3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェレンジイソシアネート(TODI)などが挙げられ、脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、水添MDI(H12MDI)及びイソホロンジイソシアネート(IPDI)などが挙げられる。

[0027] トリイソシアネート化合物及びテトライソシアネート化合物としては、下記式(I)又は(II)で表される化合物が挙げられる。

[0028] [化1]

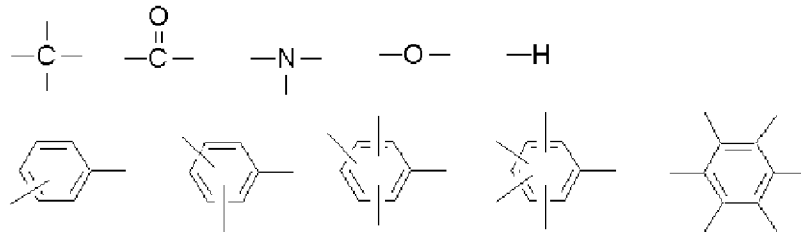


[0029] 式(I)及び(II)中、Aは非金属原子から構成される3~4価の有機残基を表し、3から30個までの炭素原子、10個までの窒素原子、10個までの酸素原子、10個までのハロゲン原子、10個までのケイ素原子、3個から100個までの水素原子、10個までのリン原子、10個までの硫黄原子から選ばれる元素から構成されるものが挙げられる。中でも2から30個までの炭素原子、5個までの窒素原子、8個までの酸素原子、3個から50個までの水素原子の組合せが好ましい。

より好ましくは下記の原子及び連結基群中の構造及びこれらを組み合わせた3～4価の有機残基である。

[0030] [化2]

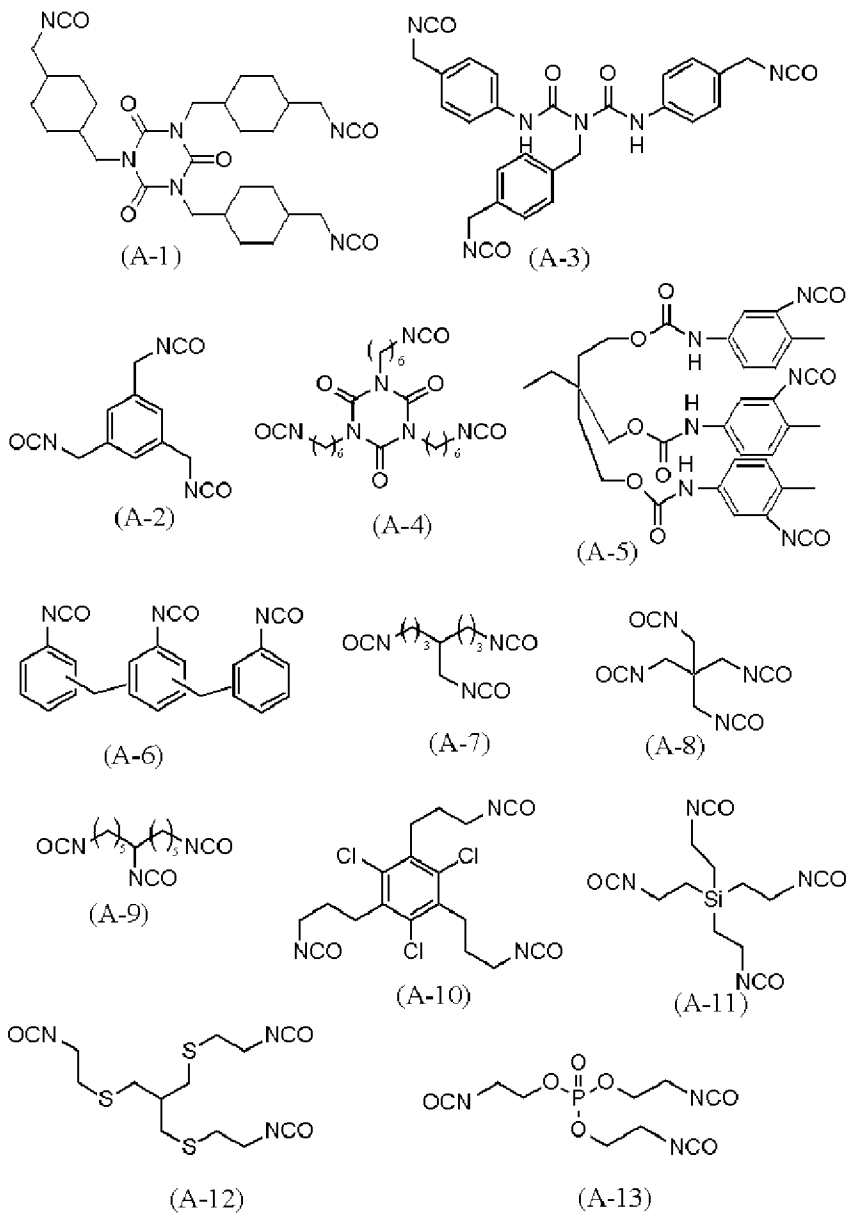
(原子および連結基群)



[0031] 上記Aの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0032]

[化3]

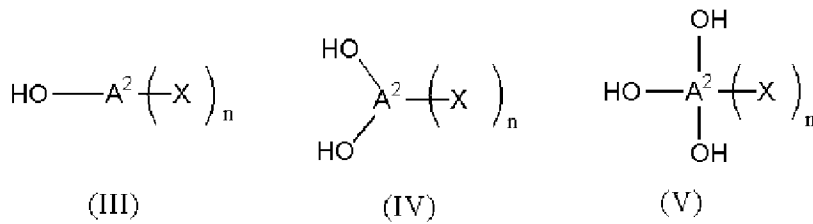


[0033] アルコール化合物としては、重合性基とヒドロキシ基を有する化合物が好適に用いられる。ヒドロキシ基の数は1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。重合性基の数は1以上が好ましく、2～50がより好ましく、2～40が更に好ましく、3～30が特に好ましい。

[0034] 重合性基とヒドロキシ基を有する化合物としては下記式(III)～(V)で表される化合物が挙げられる。

[0035]

[化4]



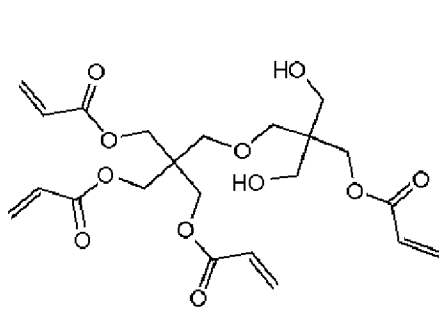
[0036] 式 (I I I) ~ (V) 中、Xはメタクリル基、アクリル基、アリル基、スチリル基又はビニル基を表し、好ましくは、メタクリル基、アクリル基又はスチリル基である。nは1~12の整数を表し、好ましくは2~8であり、より好ましくは3~6である。

A²は非金属原子から構成される3~14価の有機残基を表し、2から30個までの炭素原子、10個までの窒素原子、10個までの酸素原子、10個までのハロゲン原子、10個までのケイ素原子、2個から100個までの水素原子、10個までのリン原子、10個までの硫黄原子から選ばれる少なくとも1種以上の元素から構成されるものが挙げられる。中でも3個から20個までの炭素原子、5個までの窒素原子、10個までの酸素原子、2個から40個までの水素原子の組合せが好ましい。好ましくは上記の原子及び連結基群中の構造及びそれらを組み合わせた3~14価の有機残基である。

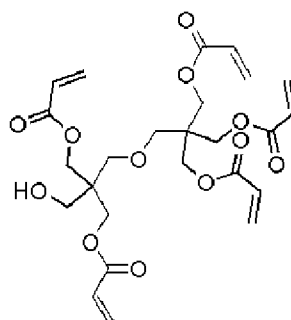
[0037] 重合性基とヒドロキシ基を有する化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038]

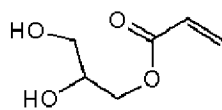
[化5]



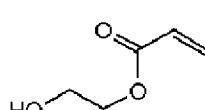
(B-1)



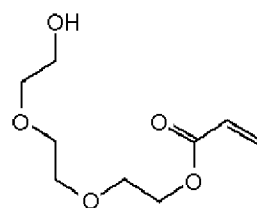
(B-2)



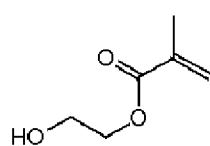
(B-3)



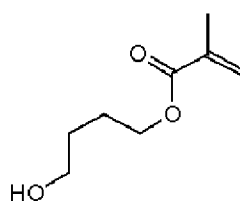
(B-4)



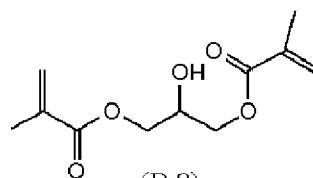
(B-5)



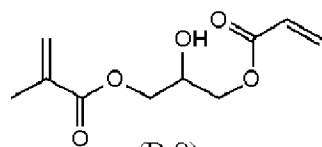
(B-6)



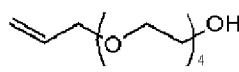
(B-7)



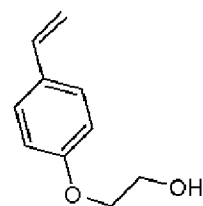
(B-8)



(B-9)



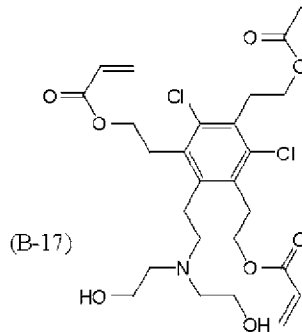
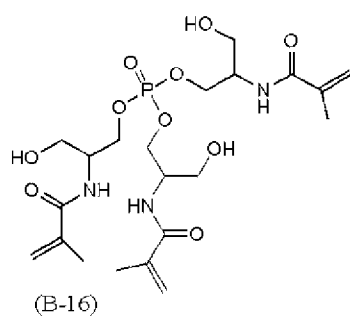
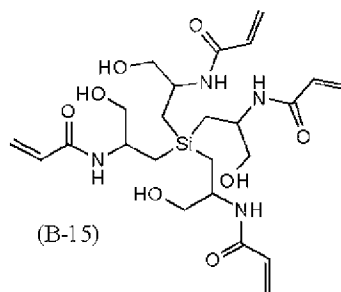
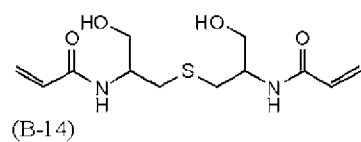
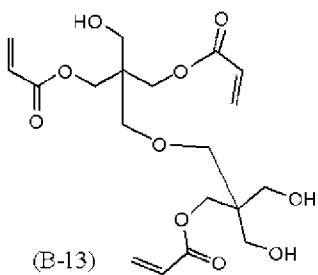
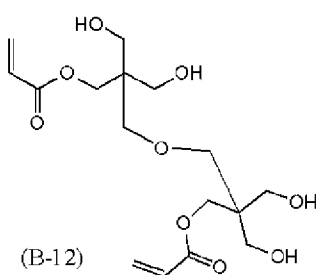
(B-10)



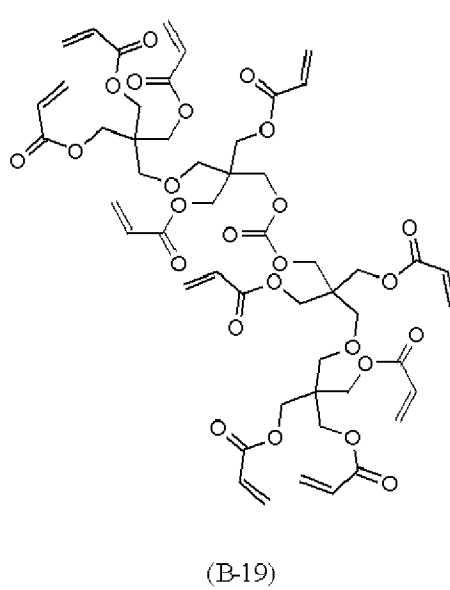
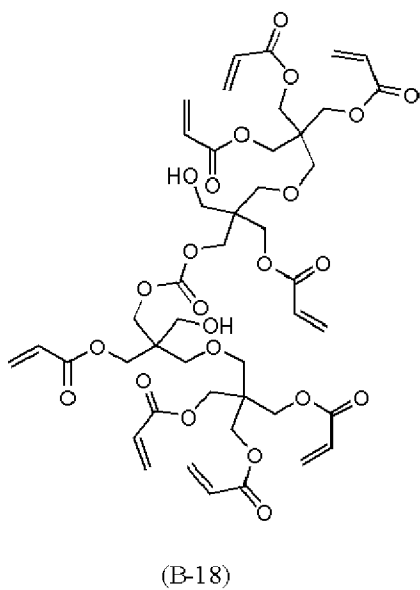
(B-11)

[0039]

[化6]



[0040] [化7]



[0041] アルコール化合物としては、また、下記式 (V I) ~ (I X) で表される化合物が挙げられる。

[0042] [化8]

$$\begin{array}{cccc}
 \text{HO}-\text{A}^3-(\text{Y})_n & \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{A}^3-(\text{Y})_n \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} & \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{A}^3-(\text{Y})_n \\ | \\ \text{OH} \end{array} & \text{HO}-\text{A}^3-\text{Y}-\text{A}^4-\text{OH} \\
 \text{(VI)} & \text{(VII)} & \text{(VIII)} & \text{(IX)}
 \end{array}$$

[0043] 式(VI)～(IX)中、nは1～12の整数を表し、好ましくは1～8であり、更に好ましくは1～6である。

A³及びA⁴はそれぞれ独立に非金属原子から構成される2～14価の有機残基を表し、3から30個までの炭素原子、10個までの窒素原子、10個までの酸素原子、10個までのハロゲン原子、10個までのケイ素原子、3個から100個までの水素原子、10個までのリン原子、10個までの硫黄原子から選ばれる少なくとも1種以上の元素から構成されるものが挙げられる。中でも3から20個までの炭素原子、5個までの窒素原子、10個までの酸素原子、2個から50個までの水素原子の組合せが好ましい。好ましくは上記の原子及び連結基群中の構造及びそれらを組み合わせた2～14価の有機残基である。

[0044] Yはスルホ基、スルホネート基、ポリオキシアルキレン鎖を有する基、ヒドロキシ基、アミド基、アンモニウム基及びベタイン構造を有する基から選ばれる親水性基を表す。好ましくはポリオキシアルキレン鎖を有する基、ヒドロキシ基、アミド基又はベタイン構造を有する基であり、特に好ましくはポリオキシアルキレン基、アミド基又はベタイン構造を有する基である。

ポリオキシアルキレン基としては、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基が好ましく、ポリオキシエチレン基が特に好ましい。オキシエチレンの繰返し数としては2～100が好ましく、2～50がより好ましく、2～20が特に好ましい。

アミド基としては、無置換アミド又は窒素原子上に置換基を有する１置換アミド基が好ましい。置換基としては炭素数１～１０のアルキル基又はヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数１～８のアルキル基又はヒドロキシアルキル基がより好ましく、炭素数１～６のアルキル基又はヒドロキシアルキル基が最も好ましい。

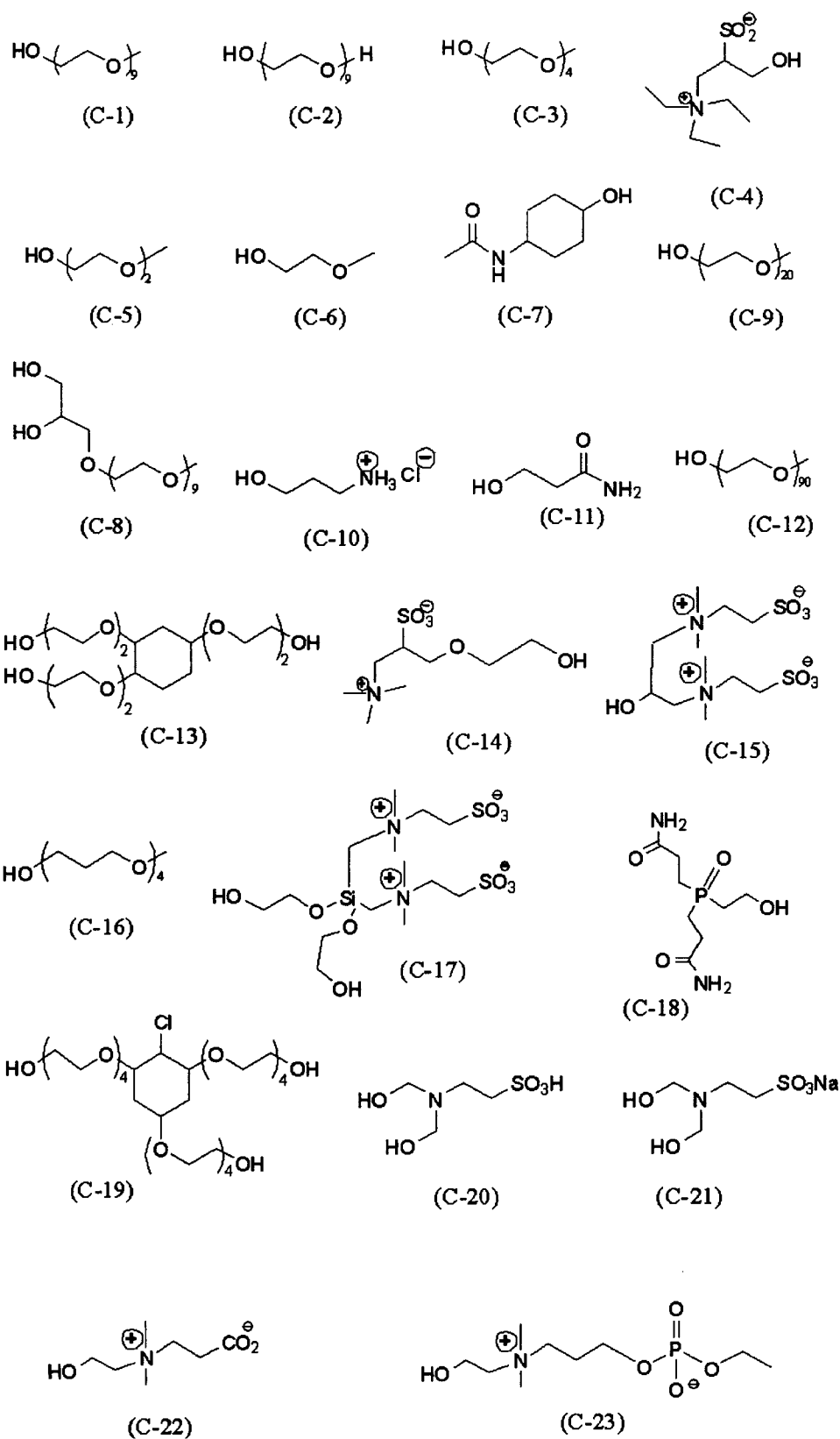
ル基が特に好ましい。

ベタイン構造としては、スルホベタイン、ホスホベタイン又はカルボベタインが好ましく、スルホベタイン又はホスホベタインがより好ましく、スルホベタインが特に好ましい。

[0045] 式 (V I) ~ (I X) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0046]

[化9]



[0047] ポリオキシアルキレン基を有する化合物としては、上記のほかに、ポリプ

ロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、テトラヒドロフランーエチレンオキサイトリ共重合体、テトラヒドロフランープロピレンオキサイド共重合体、ポリエステルジオール（例えば、ポリエチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリヘキサメチレンネオペンチルアジペート、ポリエチレンジエチレンアジペート、ポリエチレンヘキサメチレンアジペート等）、ポリ- ϵ -カプロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンアジペート等）なども挙げることが出来る。

[0048] アルコール化合物としては、また、多価アルコールも用いられる。多価アルコールとしては、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ペンタントリオール、ヘキサジオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、更にはソルビトールやマンニトール等の糖アルコール等を挙げることができる。多価アルコールに、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基等が置換していてもよい。

[0049] ウレタン結合を有する特定重合性化合物の合成は、特に限定されず、常法に従って行うことができる。例えば、ジオール化合物を適当な溶媒に溶解し、この溶液にイソシアネート化合物を滴下し、高温で反応させることで、合成することができる。

[0050] 特定重合性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、3～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましく、10～75質量%が更に好ましい。

[0051] （重合開始剤）

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、重合開始剤を含有する。画像記録層に用いられる重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルやカチオン等の重合開始種を発生する化合物であり、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、光重合開始剤などから適宜選択して用いることができる。

重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤が好ましい。また、重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化物、カルボニル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、メタロセン化合物、アジド化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、及び、オニウム塩化合物が挙げられる。

[0052] 有機ハロゲン化物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0022～0023に記載の化合物が好ましい。

カルボニル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0024に記載の化合物が好ましい。

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が挙げられる。

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

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0026に記載の化合物が好ましい。

アジド化合物としては、例えば、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が挙げられる。

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

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

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0028～0030に記載の化合物が好ましい。

[0053] 重合開始剤の中でも、硬化性の観点から、より好ましいものとして、オキシムエステル及びオニウム塩が挙げられ、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩等のオニウム塩が更に好ましく挙げられる。本発明の組成物が平版印刷版原版に適用される場合には、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が特に好ましい。ヨードニウム塩及びスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0054] 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、電子供与性基を置換基として有する、例えば、アルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－メトキシフェニル－4－（2－メチルプロピル）フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－（2－メチルプロピル）フェニル－p－トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシルオキシフェニル－2，4－ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝1－ペルフルオロブタンスルホナート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0055] スルホニウム塩の例としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、特に電子求引性基を置換基として有する、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマー

ト、ビス（４－クロロフェニル）フェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（４－クロロフェニル）－４－メチルフェニルスルホニウム＝テトラフルオロボラート、トリス（４－クロロフェニル）スルホニウム＝３，５－ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、トリス（４－クロロフェニル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリス（２，４－ジクロロフェニル）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。

[0056] 重合開始剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

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％が更に好ましい。

[0057] （赤外線吸収剤）

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、赤外線吸収剤を含有する。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する化合物である。また、赤外線吸収剤は、赤外線により励起して後述する重合開始剤等に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有していてもよい。

赤外線吸収剤は、７５０～１，４００ｎｍの波長域に極大吸収を有することが好ましい。赤外線吸収剤としては、染料又は顔料が好ましく用いられる。

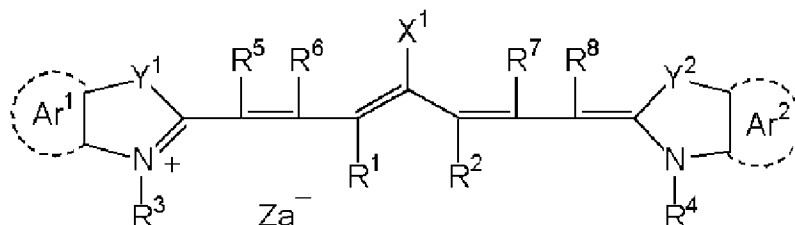
[0058] 染料としては、市販の染料、及び、例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和４５年刊）等の文献に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち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、ピリリウム塩が挙げられる。中でも、シアニン色素が好ましく、インドレニンシアニン色素が特に好ましい。

[0059] シアニン色素としては、例えば、下記一般式（a）で表されるシアニン色素が挙げられる。

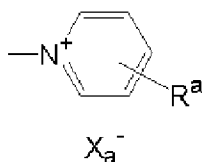
[0060] [化10]

一般式（a）



[0061] 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、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルキル基又は水素原子を表すか、あるいは、 R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は炭素数1～8のアルキル基は置換基を有していてもよい。 R^9 と R^{10} は共にフェニル基が好ましい。 X^2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L^1 は、炭素数1～12の炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭素数1～12の炭化水素基を表す。ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを表す。以下に示す基において、 Xa^- は後述する Za^- と同義であり、 Ra は、水素原子、又はアルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基及びハロゲン原子から選択される置換基を表す。

[0062] [化11]



[0063] 一般式（a）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。画像記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素数2以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 及び R^2 とは互いに結合して、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

[0064] 一般式（a）中、 Ar^1 、 Ar^2 は、同じでも異なってもよく、それぞ

れ芳香族炭化水素基を表す。芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環基及びナフタレン環基が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数 12 以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数 12 以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、同じでも異なってもよく、それぞれ硫黄原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を表す。 R^3 、 R^4 は、同じでも異なってもよく、それぞれ炭素数 20 以下の炭化水素基を表す。炭素数 20 以下の炭化水素基は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、炭素数 12 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 および R^8 は、同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 12 以下の炭化水素基を表す。原料の入手容易性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを表す。ただし、一般式 (a) で表されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。 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又はスルホン酸イオンが好ましく、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン又はアリールスルホン酸イオンがより好ましい。

[0065] 一般式 (a) で表されるシアニン色素において、 X^1 がジフェニルアミノ基であることがより好ましい。また、 X^1 がジフェニルアミノ基であり、 Y^1 及び Y^2 が共にジメチルメチレン基であることが更に好ましい。

[0066] シアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落 0017~0019 に記載の化合物、特開 2002-023360 号公報の段落 0016~0021、特開 2002-040638 号公報の段落 0012~0037 に記載の化合物、好ましくは特開 2002-278057 号公報の段落 0034~0041、特開 2008-195018 公報の段落 0080~0086 に記載の化合物、特に好ましくは特開 2007-90850 号公報の段落 0035~0043 に記載の化合物が挙げられる。

また、特開平5-5005号公報の段落0008~0009、特開2001-222101号公報の段落0022~0025に記載の化合物も好ましく使用することができる。

顔料としては、特開2008-195018号公報の段落0072~0076に記載の化合物が好ましい。

[0067] 赤外線吸収剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

赤外線吸収剤は、画像記録層の全固形分に対して、0.05~30質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましく、0.2~10質量%が更に好ましい。

[0068] (ポリマー粒子)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、ポリマー粒子を含有する。ポリマー粒子は、平版印刷版原版の機上現像性や現像性の向上に寄与する。ポリマー粒子は、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ポリマー粒子であることが好ましい。ポリマー粒子は、疎水性熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、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（架橋ポリマー粒子）から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子及びミクロゲルが好ましい。

[0069] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子としては、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粒子が好適に挙げられる。

疎水性熱可塑性ポリマー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もしくはコポリマー又はそれらの混合物が挙げられる。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が挙げられる。疎水性熱可塑性ポリマー粒子の平均粒径は0.01～2.0 μm が好ましい。

[0070] 熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性基を有するポリマー粒子は、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。

[0071] 熱反応性基を有するポリマー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く、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

[0072] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報及び特開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が挙げられる。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としては、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。

[0073] ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）は、その内部及び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る。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好ましい。

[0074] 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グエル化するためには、公知の方法を用いることができる。

マイクロカプセルやミクログエルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0075] ポリマー粒子としては、機上現像性や現像性への寄与の観点から、スチレン化合物に由来するモノマー単位、及び／又は、(メタ)アクリロニトリル化合物に由来するモノマー単位を含むポリマーの粒子が好ましい。また、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテルメタクリレート化合物に由来するモノマー単位を更に含むポリマーの粒子が好ましい。

[0076] ポリマー粒子は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

ポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、 $5 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 80$ 質量%がより好ましく、 $10 \sim 75$ 質量%が更に好ましい。

[0077] (特定重合性化合物と異なる重合性化合物)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、特定重合性化合物による効果を害さない範囲において、特定重合性化合物と異なる重合性化合物を含有することができる。機上現像性や現像性及び平版印刷版の耐刷性の更なる向上に特定重合性化合物と異なる重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物を用いることができる。かかるラジカル重合性化合物としては、例えば、特開2002-287334号公報、特開2005-329708号公報に記載のラジカル重合性化合物を挙げることができる。具体的には、多価アルコールとアクリル酸とのエステル、多価アミンとアクリル酸とのアミド、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレートなどのイソシアヌル酸骨格を有する重合性化合物などが挙げられる。

画像記録層に含有される特定重合性化合物と異なる重合性化合物は、アク

リル基又はメタアクリル基を有する重合性化合物であることが好ましい。また、画像記録層に含有される特定重合性化合物と異なる重合性化合物は、その分子量が1500以下であることが好ましい。特定重合性化合物と異なる重合性化合物の分子量は、重合体などの場合には、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定し、標準ポリスチレン換算した質量平均分子量である。

[0078] （バインダーポリマー）

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、バインダーポリマーを含有することができる。バインダーポリマーは、画像記録層の膜強度の向上に寄与する。画像記録層に用いるバインダーポリマーとしては、皮膜性を有するポリマーが好ましく、平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。中でも、バインダーポリマーとしては、（メタ）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。

[0079] 一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー（以下、機上現像用バインダーポリマーともいう）について記載する。

機上現像用バインダーポリマーとしては、アルキレンオキサイド鎖を有するバインダーポリマーが好ましい。アルキレンオキサイド鎖を有するバインダーポリマーは、ポリ（アルキレンオキサイド）部位を主鎖に有していても側鎖に有していてもよい。また、ポリ（アルキレンオキサイド）を側鎖に有するグラフトポリマーでも、ポリ（アルキレンオキサイド）含有繰返し単位で構成されるブロックと（アルキレンオキサイド）非含有繰返し単位で構成されるブロックとのブロックコポリマーでもよい。

ポリ（アルキレンオキサイド）部位を主鎖に有する場合は、ポリウレタン樹脂が好ましい。ポリ（アルキレンオキサイド）部位を側鎖に有する場合の主鎖のポリマーとしては、（メタ）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、ポリスチレン樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ポリエ

ステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特に（メタ）アクリル樹脂が好ましい。

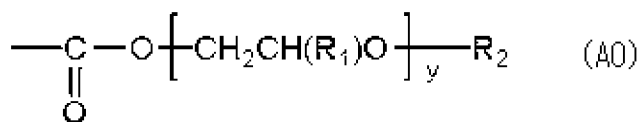
[0080] アルキレンオキサイドとしては炭素数が2～6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが特に好ましい。

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2～120が好ましく、2～70がより好ましく、2～50が更に好ましい。

アルキレンオキサイドの繰返し数が120以下であれば、摩耗による耐刷性、インキ受容性による耐刷性の両方が低下することがなく好ましい。

[0081] ポリ（アルキレンオキサイド）部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記式（A0）で表される構造で含有されることが好ましく、（メタ）アクリル樹脂の側鎖として、下記式（A0）で表される構造で含有されることがより好ましい。

[0082] [化12]



[0083] 式（A0）中、 y は2～120を表し、 R_1 は水素原子又はアルキル基を表し、 R_2 は水素原子又は一価の有機基を表す。

一価の有機基としては、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、 $tert$ -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。

式（A0）において、 y は2～70が好ましく、2～50がより好ましい。 R_1 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。 R_2 は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0084] バインダーポリマーは、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。ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、ポリマー反応により導入してもよい。

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

[0085] 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、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}$ （式中、 $\text{R}^{A1} \sim \text{R}^{A3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 R^{A1} と R^{A2} 又は R^{A3} とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1～10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

[0086] エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （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、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ （式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。）及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

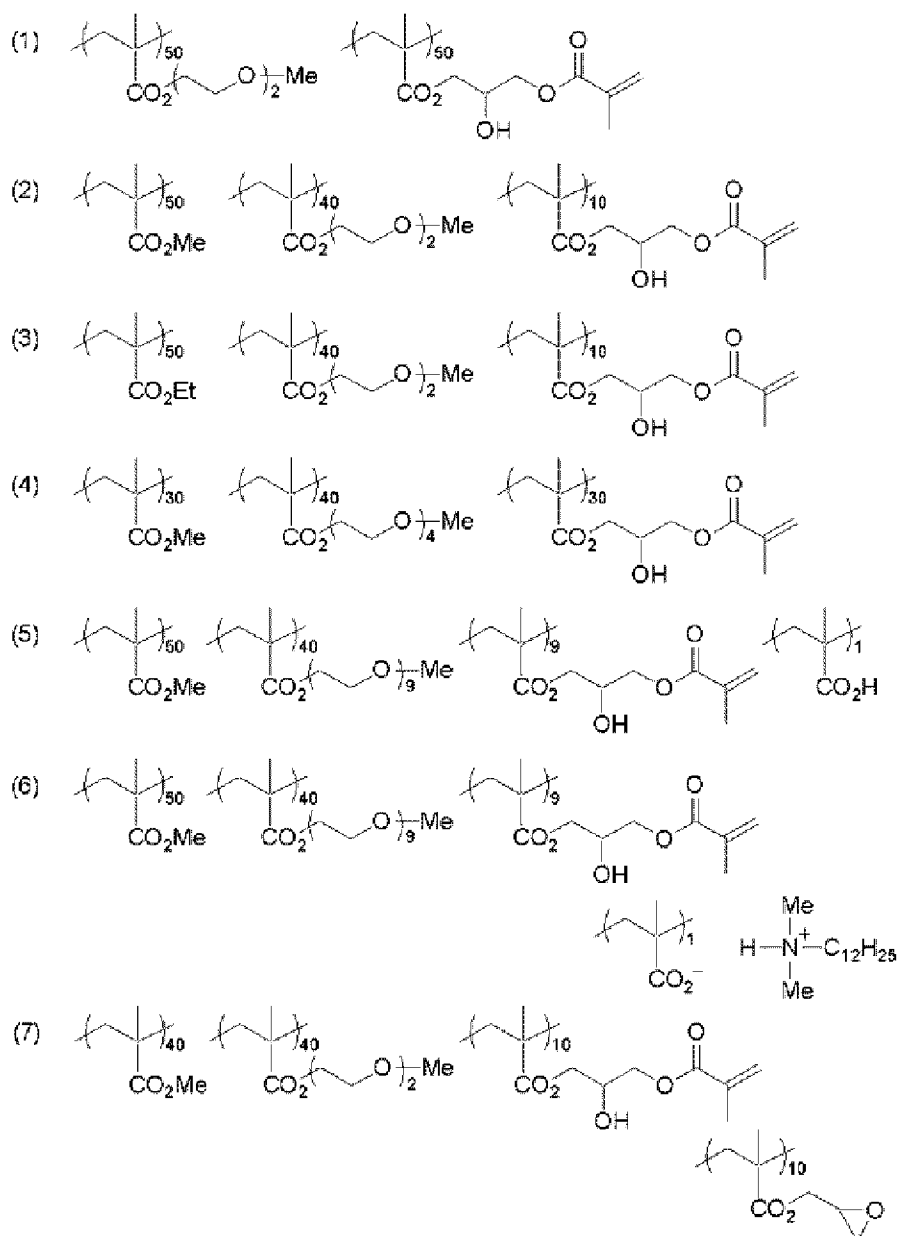
[0087] 架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

[0088] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、良好な感度と良好な保存安定性の観点から、バインダーポリマー 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。

[0089] 以下に機上現像用バインダーポリマーの具体例 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。下記例示化合物中、各繰返し単位に併記される数値（主鎖繰返し単位に併記される数値）は、当該繰返し単位のモル百分率を表す。側鎖の繰返し単位に併記される数値は、当該繰返し部位の繰返し数を示す。また、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

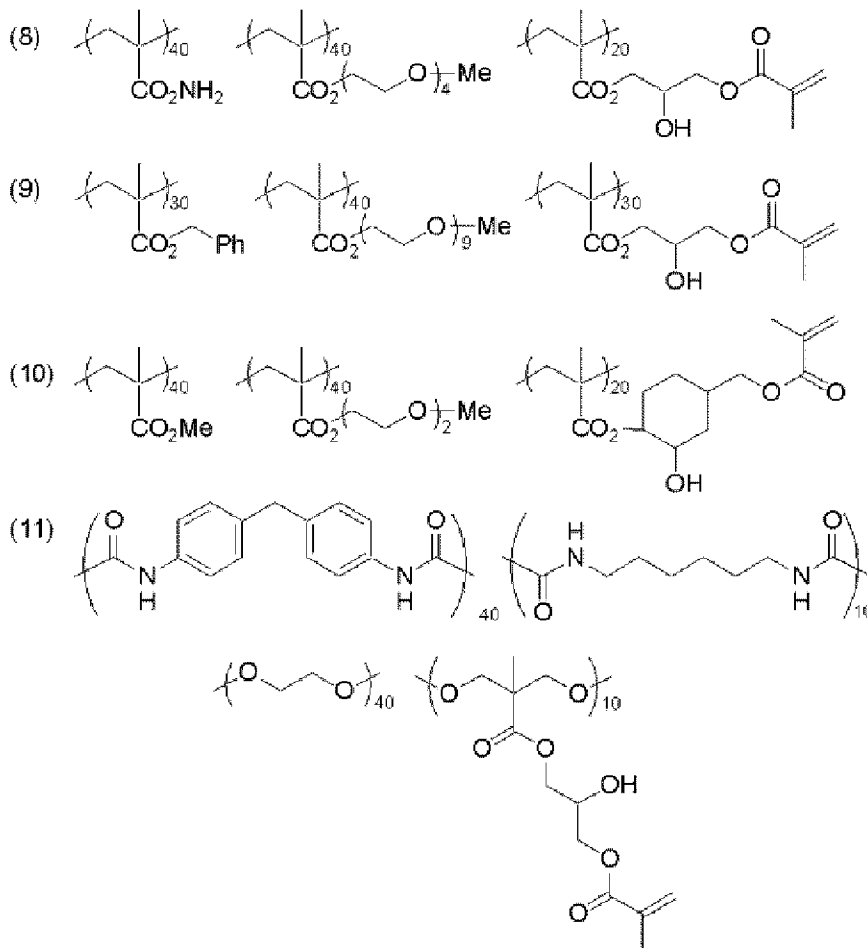
[0090]

[化13]



[0091]

[化14]



[0092] バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として質量平均分子量（Mw）が、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000～300,000であることが更に好ましい。

[0093] 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併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

[0094] バインダーポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

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、1～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましく、10～75質量%が更に好ましい。

[0095] (ラジカル生成助剤)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、ラジカル生成助剤を含有することができる。ラジカル生成助剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。ラジカル生成助剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

(i) アルキル又はアリールアート錯体：酸化的に炭素－ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、ボレート化合物等が挙げられる。

(i i) アミノ酢酸化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC－X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシ基、トリメチルシリル基又はベンジル基が好ましい。具体的には、N－フェニルグリシン類（フェニル基に置換基を有していてもよい。）、N－フェニルイミノジ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(i i i) 含硫黄化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を硫黄原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、フェニルチオ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(i v) 含錫化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。

(v) スルフィン酸塩類：酸化により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0096] これらラジカル生成助剤の中でも、平版印刷版原版の画像記録層は、ボレート化合物を含有することが好ましい。ボレート化合物としては、テトラアリールボレート化合物又はモノアルキルトリアリールボレート化合物が好ましく、化合物の安定性及び後述する電位差の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましく、後述する電位差の観点から、電子求引性基を有するアリール基を1つ以上有するテトラアリールボレート化合物が特に好ましい。

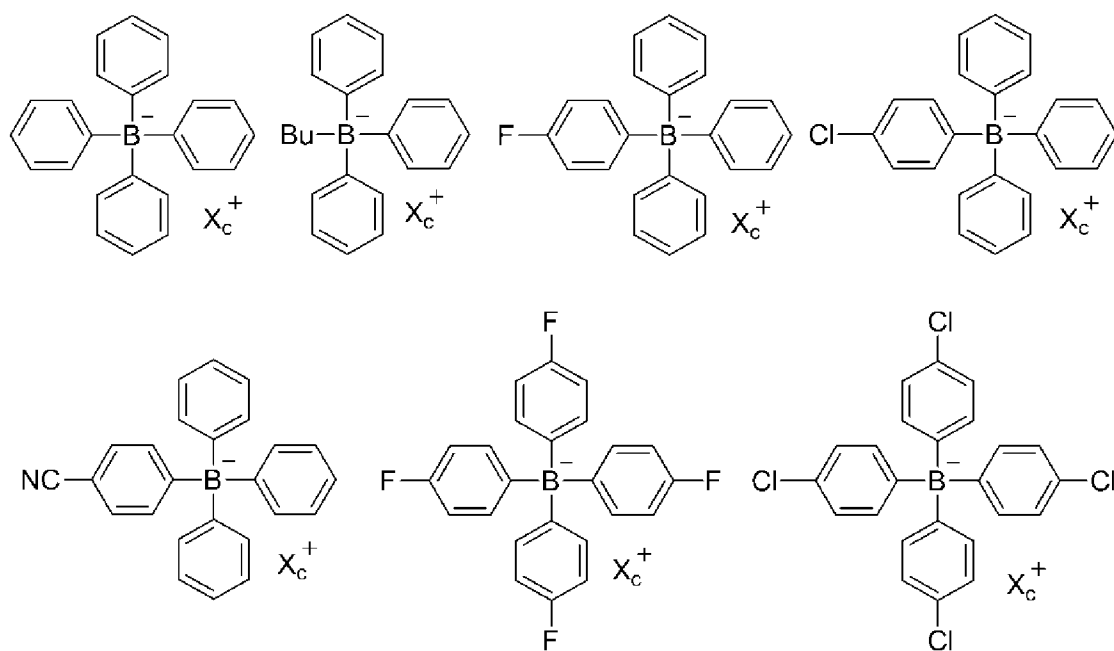
電子求引性基としては、ハメット則の σ 値が正である基が好ましく、ハメット則の σ 値が0～1.2である基がより好ましい。ハメットの σ 値(σ_p 値及び σ_m 値)については、Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W., Chem. Rev., 1991, 91, 165-195に詳しく記載されている。

電子求引性基としては、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基がより好ましい。

ボレート化合物が有する対カチオンとしては、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。

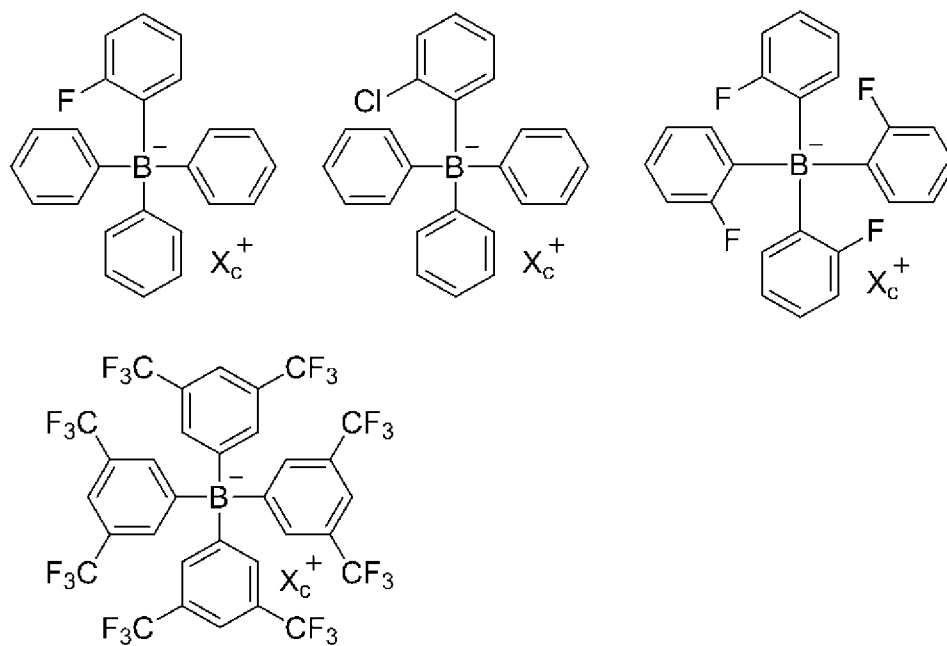
[0097] ボレート化合物として具体的には、以下に示す化合物が挙げられる。ここで、 X_c^+ は一価のカチオンを表し、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。また、Buはn-ブチル基を表す。

[0098] [化15]

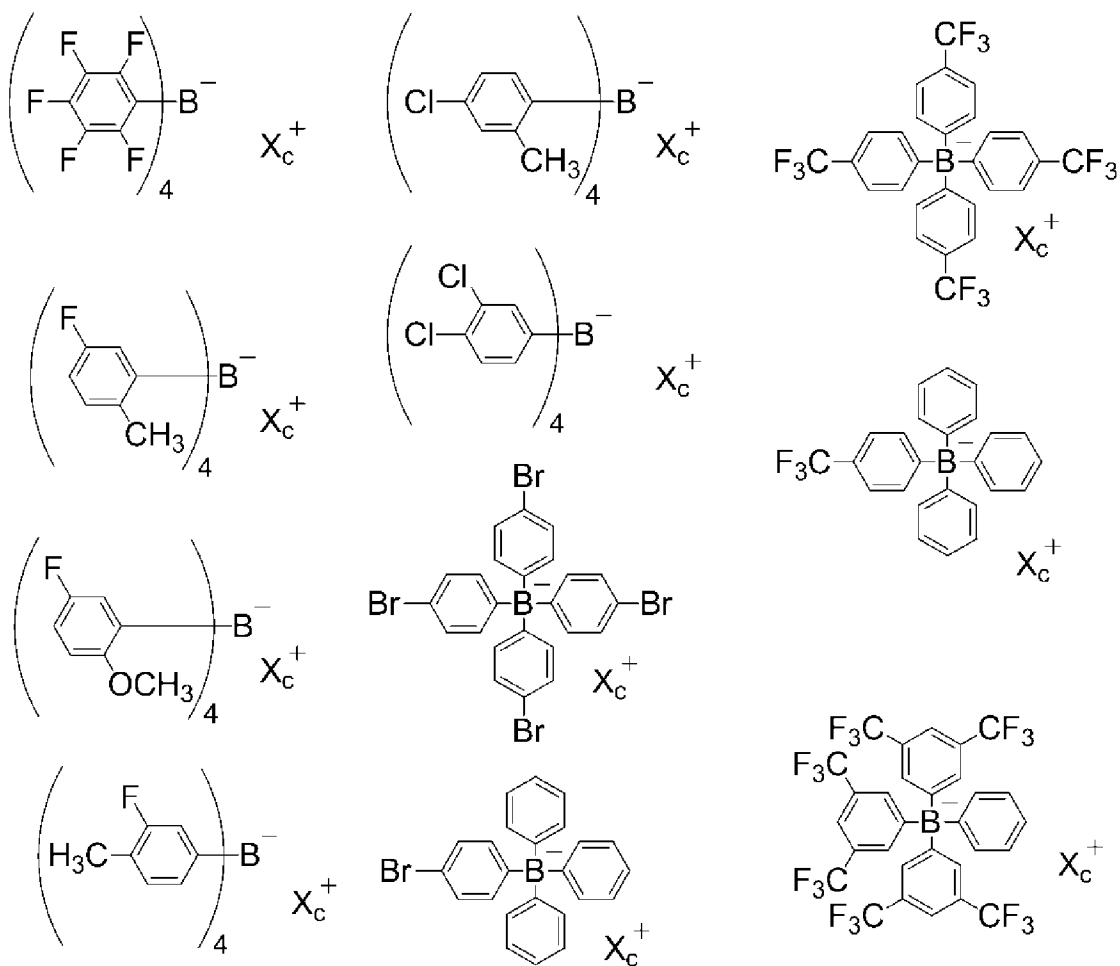


[0099]

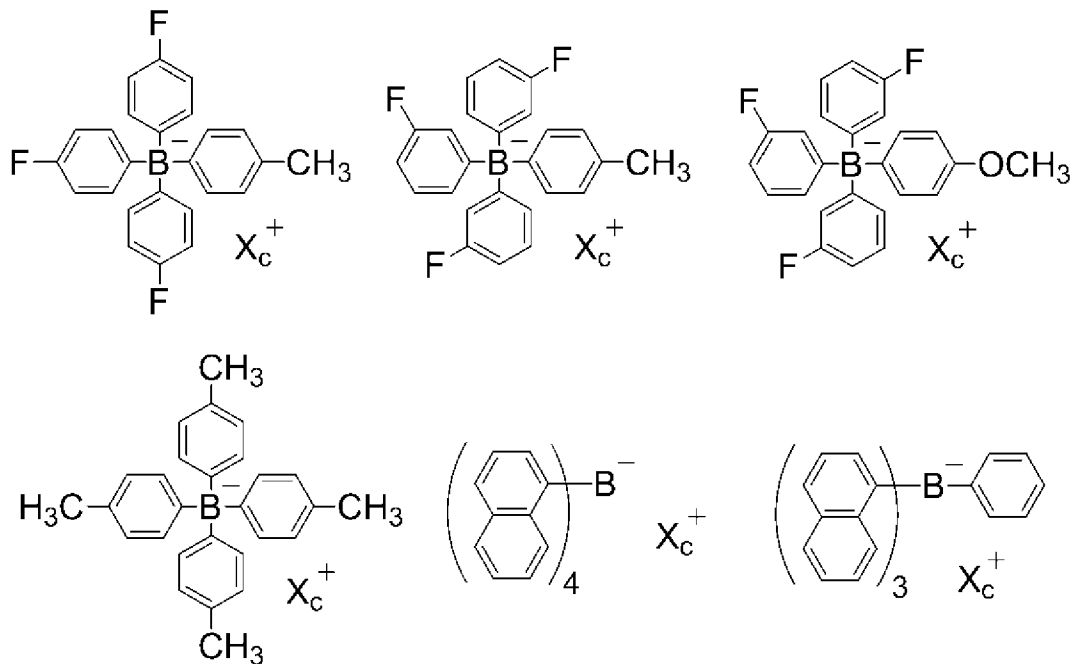
[化16]



[0100] [化17]



[0101] [化18]



[0102] ラジカル生成助剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

ラジカル生成助剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.05～25質量%がより好ましく、0.1～20質量%が更に好ましい。

[0103] <連鎖移動剤>

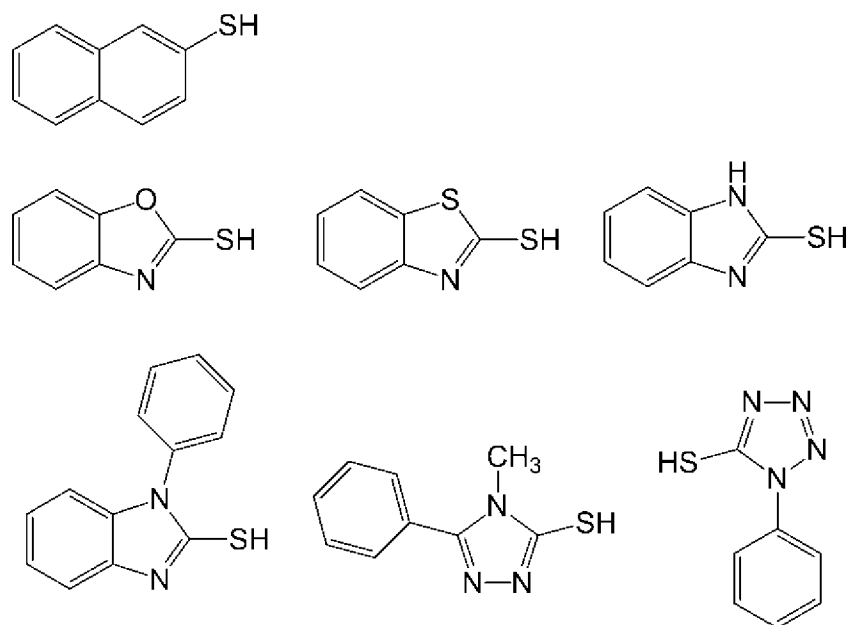
本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、連鎖移動剤を含有することができる。連鎖移動剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、沸点（揮発し難さ）の観点で炭素数7以上のチオールがより好ましく、芳香環上にメルカプト基を有する化合物（芳香族チオール化合物）が更に好ましい。上記チオール化合物は単官能チオール化合物であることが好ましい。

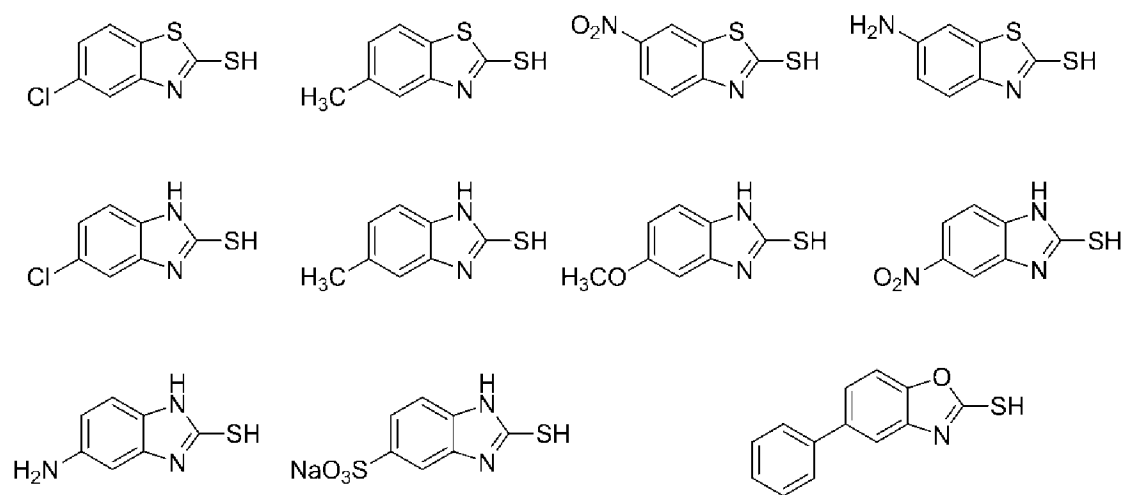
[0104] 連鎖移動剤として具体的には、下記の化合物が挙げられる。

[0105]

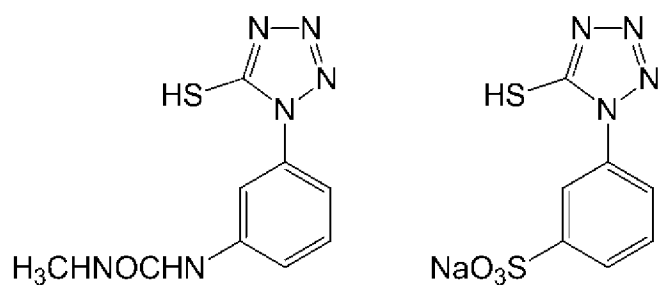
[化19]



[0106] [化20]

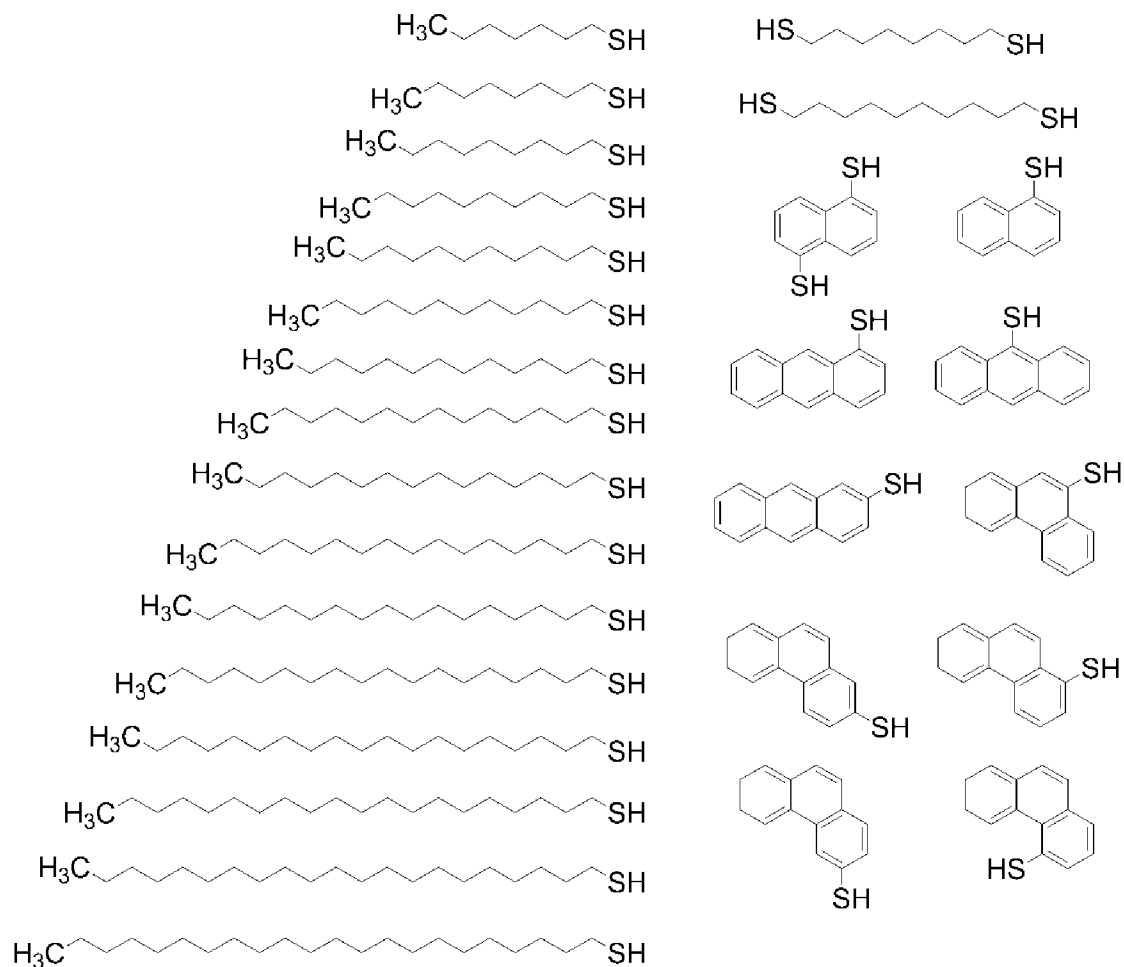


[0107] [化21]



[0108]

[化22]



[0109] 連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01～50質量%が好ましく、0.05～40質量%がより好ましく、0.1～30質量%が更に好ましい。

[0110] 本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、酸発色剤を含有することができる。酸発色剤は、プリントアウト画像の形成に寄与する。酸発色剤は、電子受容性化合物（例えば酸等のプロトン）を受容した状態で加熱することにより、発色する性質を有する化合物である。酸発色剤としては、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物が好ましい。

[0111] 酸発色剤の例としては、3,3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-

6-ジメチルアミノフタリド（”クリスタルバイオレットラクトン”と称される）、3, 3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 2-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3, 3-ビス（1, 2-ジメチルインドール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス（1, 2-ジメチルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス（9-エチルカルバゾール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス（2-フェニルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（1-メチルピロール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、

- [0112] 3, 3-ビス〔1, 1-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1, 1-ビス（4-ピロリジノフェニル）エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラブromoフタリド、3, 3-ビス〔1-（4-ジメチルアミノフェニル）-1-（4-メトキシフェニル）エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1-（4-ピロリジノフェニル）-1-（4-メトキシフェニル）エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-〔1, 1-ジ（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）エチレン-2-イル〕-3-（4-ジエチルアミノフェニル）フタリド、3-〔1, 1-ジ（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）エチレン-2-イル〕-3-（4-N-エチル-N-フェニルアミノフェニル）フタリド、3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-3-（1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル）-フタリド、3, 3-ビス（1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル）-フタリド、3-（2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル）-3-

(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-フタリド等のフタリド類、

[0113] 4, 4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(4-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(4-クロロアニリノ)ラクタム、3, 7-ビス(ジエチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノオキサジン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、4-ニトロベンゾイルメチレンブルー、

[0114] 3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2', 3'-ジクロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、

[0115] 3-N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニル

アミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフル
 オラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン
 、3-ジエチルアミノ-6-メトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-
 n-ブチルアミノ-6-エトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジ
 ノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-
 7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-6-メチル-7-アニリノフル
 オラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-
 ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチ
 ルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ペンチルア
 ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-メチル
 アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロピル-N-
 メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロピ
 ル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-
 -ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-
 N-n-ブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 、3-N-イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフル
 オラン、3-N-イソブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
 ノフルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7
 -アニリノフルオラン、3-N-n-ヘキシル-N-メチルアミノ-6-メ
 チル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-エチルアミ
 ノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-
 n-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シク
 ロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 、3-N-シクロヘキシル-N-n-ヘキシルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-オクチルアミノ-6
 -メチル-7-アニリノフルオラン、

[0116] 3-N-(2'-メトキシエチル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7
 -アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-エチルア

ミノー6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-エトキシエチル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-エトキシエチル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-メトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-メトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-テトラヒドロフルフリル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(4'-メチルフェニル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-*n*-ブチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-*n*-ブチルアミノ-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、2, 2-ビス〔4'-(3-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-6-メチルフルオラン)-7-イルアミノフェニル〕プロパン、3-〔4'-(4-フェニルアミノフェニル)アミノフェニル〕アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-〔4'-(ジメチルアミノフェニル)〕アミノ-5, 7-ジメチルフルオラン等のフルオラン類、

[0117] 3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-*n*-プロポキシカルボニルアミノ-4-ジ-*n*-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチルアミノ-4-ジ-*n*-プロピルアミノフェニル)-3-(1-

-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(
 2-メチル-4-ジ n -ヘキシルアミノフェニル)-3-(1- n -オクチ
 ル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 7-ジアザフタリド、3, 3-
 -ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド
 、3, 3-ビス(1- n -オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-
 アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-
 (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド
 、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-オクチ
 ル-2-メチルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(
 2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メ
 チルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-ヘキシ
 ルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチル
 インドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-
 4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインド
 ール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-ブトキシ-4-ジエ
 チルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-
 イル)-4又は7-アザフタリド3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-
 エチル-スピロ-ジナフトピラン、3-フェニル-スピロ-ジナフトピラ
 ン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-
 メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン-
 3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-
 ジメチルアミノ)フタリド、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-
 9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等のフタリド類、

[0118] その他、2'-アニリノ-6'-(N -エチル- N -イソペンチル)アミ
 ノ-3'-メチルスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)
 キサンテン-3-オン、2'-アニリノ-6'-(N -エチル- N -(4-
 メチルフェニル))アミノ-3'-メチルスピロ[イソベンゾフラン-1(
 3H), 9'-(9H)キサンテン]-3-オン、3'- N , N -ジベンジ

ルアミノ-6'-N, N-ジエチルアミノスピロ [イソベンゾフラン-1 (3H), 9' - (9H) キサンテン] -3-オン、2' - (N-メチル-N-フェニル) アミノ-6' - (N-エチル-N- (4-メチルフェニル)) アミノスピロ [イソベンゾフラン-1 (3H), 9' - (9H) キサンテン] -3-オンなどが挙げられる。

[0119] 上記の中でも、酸発色剤は、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物から選択され化合物であることが好ましい。

発色後の色素の色相としては、可視性の観点から、緑、青又は黒であることが好ましい。

[0120] 酸発色剤としては、上市されている製品を使用することも可能であり、ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成品工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

[0121] 酸発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸発色剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

[0122] (低分子親水性化合物)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、低分子親水性化合物を含有することができる。低分子親水性化合物は耐刷性を低下させることなく機上現像性や現像性の向上に寄与する。低分子親水性化合物は、分子量1,000未満の化合物が好ましく、分子量800未満の化合物がより好ましく、分子量500未満の化合物が更に好ましい。

[0123] 低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ベタイン類等が挙げられる。

[0124] 低分子親水性化合物としては、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類及びベタイン類から選ばれる少なくとも1つを含有させることが好ましい。

[0125] 有機スルホン酸塩類の具体例としては、*n*-ブチルスルホン酸ナトリウム、*n*-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナト

リウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、*n*-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5，8，11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5，8，11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5，8，11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5，8，11，14-テトラオキサテトラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1，5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、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アルスルホン酸塩、特開2007-276454号公報の段落0026～0031及び特開2009-154525号公報の段落0020～0047に記載の化合物等が挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

[0126] 有機硫酸塩類としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリアル又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位の数値は1～4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。具体例としては、特開2007-276454号公報の段落0034～0038に記載の化合物が挙げられる。

[0127] 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等が挙げられる。

[0128] 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することができる。

[0129] 低分子親水性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

低分子親水性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

[0130] （感脂化剤）

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、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等の感脂化剤を含有することができる。感脂化剤は平版印刷版における着肉性の向上に寄与する。特に、画像記録層上に保護層が設けられ、保護層に無機層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

感脂化剤としては、ホスホニウム化合物と、含窒素低分子化合物と、アンモニウム基含有ポリマーとを併用することが好ましく、ホスホニウム化合物と、第四級アンモニウム塩類と、アンモニウム基含有ポリマーとを併用することがより好ましい。

[0131] 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が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、1,4-ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン＝ジ（ヘキサフルオロホスファート）、1,7-ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン＝スルファート、1,9-ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン＝ナフタレン-2,7-ジスルホナート等が挙げられる。

[0132] 含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四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。中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム＝p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報の段落0021～0037、特開2009-90645号公報の段落0030～0057に記載の化合物等が挙げられる。

[0133] 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よく、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートと共重成分として5～80モル％含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落0089～0105に記載のポリマーが挙げられる。

[0134] アンモニウム塩含有ポリマーは、特開2009-208458号公報に記載の測定方法に従って求められる還元比粘度（単位：ml/g）の値が、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均分子量（Mw）に換算した場合、10,000～150,000が好ましく、17,000～140,000がより好ましく、20,000～130,000が特に好ましい。

[0135] 以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

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

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

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

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

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

(6) 2- (ブチルジメチルアンモニオ) エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比25/75、Mw6.5万)

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

(8) 2- (ブチルジメチルアンモニオ) エチルメタクリレート=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、Mw7.5万)

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

[0136] 感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.01~30.0質量%が好ましく、0.1~15.0質量%がより好ましく、1~10質

量%が更に好ましい。

[0137] (着色剤)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として含有することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、エチルバイオレット、エチルバイオレット6HNAPS、ローダミンB（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。着色剤を含有させることにより、画像形成後の画像部と非画像部の区別が付きやすくなるので、含有させることが好ましい。

着色剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、0.005～10質量%が好ましい。

[0138] (その他の成分)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機粒子、無機層状化合物等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0114～0159の記載を参照することができる。

[0139] (画像記録層の形成)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落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、塗布液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、乾燥することにより形成することが

できる。塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0140] 〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。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、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、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効果も有する。

[0141] 下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

[0142] 下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

ポリマーは、ポリマーの極性置換基と、当該極性置換基と対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架

橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

[0143] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

[0144] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは0.2~5.5mmolである。

下塗り層に用いられるポリマーの質量平均分子量(Mw)は、5,000以上が好ましく、1万~30万がより好ましい。

[0145] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-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）等を含有してもよい。

[0146] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1~100mg/m²が好ましく、1~30mg/m²がより好ましい。

[0147] [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（オーバーコート層と呼ばれることもある。）を有していてもよい。保護層は酸素遮断により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。

[0148] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3, 458, 311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

変性ポリビニルアルコールとしてはカルボ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号公報及び特開2006-259137号公報に記載の変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0149] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $\text{A}(\text{B}, \text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_2$ 〔ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0150] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲

母、及び、 Na テトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0151] 雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、膨潤性合成雲母は、 $10 \sim 15 \text{ \AA}$ 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0152] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは 20 以上であり、より好ましくは 100 以上、特に好ましくは 200 以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

[0153] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが $1 \sim 50 \text{ nm}$ 程度、面サイズ（長径）が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

[0154] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全固形分に対して、0～60質量%が好ましく、3～50質量%がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲で酸素遮断性が向上し、良好な感度を得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0155] 保護層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機微粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を保護層に含有させてもよい。

[0156] 保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量（固形分）は、0.01～10g/m²が好ましく、0.02～3g/m²がより好ましく、0.02～1g/m²が特に好ましい。

[0157] [支持体]

本発明の平版印刷版原版のアルミニウム支持体は、公知の平版印刷版原版用アルミニウム支持体から適宜選択して用いることができる。アルミニウム支持体としては、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。

アルミニウム板は更に必要に応じて、特開2001-253181号公報及び特開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、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による表面親水化処理、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ってもよい。

アルミニウム支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2μmであることが好ましい。

[0158] アルミニウム支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特

開平 5－4 5 8 8 5 号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平 6－3 5 1 7 4 号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0159] [平版印刷版の作製方法]

本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の平版印刷版原版を画像露光する工程（露光工程）、及び、画像露光後の平版印刷版原版を印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより、画像記録層の未露光部を除去する工程（機上現像工程）を含むことが好ましい。

また、本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の平版印刷版原版を画像露光する工程（露光工程）、及び、画像露光後の平版印刷版原版を pH が 2 ～ 11 の現像液により画像記録層の未露光部を除去する工程（現像処理工程）を含むことが好ましい。

[0160] [露光工程]

画像露光は、デジタルデータを赤外線レーザー等により走査露光する方法により行うことが好ましい。

露光光源の波長は、750～1,400nm が好ましく用いられる。750～1,400nm 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いずれでもよい。

露光工程はプレートセッターなどにより公知の方法で行うことができる。また、機上現像工程を含む場合には、露光装置を備えた印刷機を用いて、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で露光を行ってもよい。

[0161] [機上現像工程]

機上現像工程においては、画像露光後の平版印刷版原版に何らの現像処理を施すことなく、印刷機上において印刷インキ及び湿し水を供給して印刷を開始すると、印刷途上の初期の段階で平版印刷版原版の未露光部分が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出し非画像部が形成される。印刷インキ及び湿し水としては、公知の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が用い

られる。最初に平版印刷版原版表面に供給されるのは、印刷インキでも湿し水でもよいが、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ことが好ましい。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

[0162] 本発明に係る平版印刷版の作製方法は、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでいてもよい。他の工程としては、例えば、各工程の前に平版印刷版原版の位置や向き等を確認する検版工程や、機上現像工程の後に、印刷画像を確認する確認工程等が挙げられる。

[0163] [現像処理工程]

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の構成成分であるバインダーポリマー等を適宜選択することにより、現像液を用いる現像処理によっても平版印刷版を作製することができる。現像液を用いる現像処理は、アルカリ剤を含むpH14以下の高pHの現像液を用いる態様（アルカリ現像処理ともいう）、並びに、界面活性剤及び水溶性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してもよいpH2～11の現像液を用いる態様（簡易現像処理ともいう）を含む。

[0164] 高pHのアルカリ現像液を用いるアルカリ現像処理においては、例えば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ことが行われる。

これに対して、簡易現像処理においては、保護層を有する場合には保護層も同時に除去されるため、前水洗工程を省略することも可能となる。また、現像液中に、必要に応じて、水溶性高分子化合物を含有させることにより、現像及びガム液処理工程を同時に行うこともできる。従って後水洗工程は特に必要とせず、1液1工程で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うこともできる。それ故、現像液を用いる現像処理としては、画像露光後の平版印刷版原版をpHが2～11の現像液により現像処理する工程を含む平

版印刷版の作製方法が好ましい。現像処理の後、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

[0165] すなわち、本発明に係る平版印刷版の作製方法の現像処理工程においては、1液1工程で現像処理とガム液処理とを行うことが好ましい。

1液1工程で現像とガム液処理を行うとは、現像処理と、ガム液処理とを別々の工程として行うのではなく、現像液に、水溶性高分子化合物を含有させ、1液により、現像処理とガム液処理とを1工程で行うことを意味する。

[0166] 現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動現像処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動現像処理機が特に好ましい。

回転ブラシロールは2本以上が好ましい。更に自動現像処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラー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。また、自動現像処理機は現像処理手段の前に、画像露光後の平版印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

このような自動現像処理機での処理は、いわゆる機上現像処理の場合に生ずる保護層／感光層に由来の現像カスへの対応から開放されるという利点がある。

[0167] 現像工程において、手処理の場合、現像処理方法としては、例えば、スポンジや脱脂綿に水溶液を含ませ、版面全体を擦りながら処理し、処理終了後は乾燥する方法が好適に挙げられる。浸漬処理の場合は、例えば、平版印刷版原版を水溶液の入ったバットや深タンクに約60秒浸して攪拌した後、脱脂綿やスポンジなどで擦りながら乾燥する方法が好適に挙げられる。

[0168] 現像処理には、構造の簡素化、工程を簡略化した装置が用いられることが好ましい。

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

簡易現像処理においては、現像及びガム引きを１液で同時に行うことができる。従って、後水洗工程及びガム処理工程は省略することが可能となり、１液で現像とガム引き（ガム液処理）とを行った後、必要に応じて乾燥工程を行うことが好ましい。

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

[0169] 上記現像処理工程においては、現像液に１回浸漬する方法であってもよいし、２回以上浸漬する方法であってもよい。中でも、上記現像液に１回又は２回浸漬する方法が好ましい。

浸漬は、現像液が溜まった現像液槽中に露光済みの平版印刷版原版をくぐらせてもよいし、露光済みの平版印刷版原版の版面上にスプレーなどから現像液を吹き付けてもよい。

なお、現像液に２回以上浸漬する場合であっても、同じ現像液、又は、現像液と現像処理により画像記録層の成分の溶解又は分散した現像液（疲労液）とを用いて２回以上浸漬する場合は、１液での現像処理（１液処理）という。

[0170] 現像処理では、擦り部材を用いることが好ましく、画像記録層の非画像部を除去する現像浴には、ブラシ等の擦り部材が設置されることが好ましい。

現像処理は、常法に従って、好ましくは０℃～６０℃、より好ましくは１５℃～４０℃の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る、又は、外部のタンクに仕込んだ処理液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。これらの現像処理は、複数回続けて行うこともできる。例えば、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦った後に、再度スプレーノズルから現像液を吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量の増大により現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液

を用いて処理能力を回復させることが好ましい。

[0171] 現像処理には、従来、P S 版 (Presensitized Plate) 及びC T P (Computer to Plate) 用に知られているガムコーターや自動現像機も用いることができる。自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ現像液、又は、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、現像液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、実質的に未使用の現像液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。いずれの方式においても、ブラシやモルトンなどによるこすり機構があるものがより好ましい。例えば、市販の自動現像機 (C l e a n O u t U n i t C 8 5 / C 1 2 5、C l e a n - O u t U n i t + C 8 5 / 1 2 0、F C F 8 5 V、F C F 1 2 5 V、F C F N e w s (G l u n z & J e n s e n 社製)、A z u r a C X 8 5、A z u r a C X 1 2 5、A z u r a C X 1 5 0 (A G F A G R A P H I C S 社製)) を利用することができる。また、レーザー露光部と自動現像機部分が一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

[0172] 現像処理工程において用いられる現像液の成分等の詳細を以下に説明する。

[0173] [p H]

現像液のp Hは、2～11が好ましく、5～9がより好ましく、7～9が更に好ましい。現像性や画像記録層の分散性の観点から言えば、p Hの値を高めに設定するほうが有利であるが、印刷性、とりわけ汚れの抑制に関しては、p Hの値を低めに設定するほうが有効である。

ここで、p Hはp Hメーター (型番: H M - 3 1、東亜D K K社製) を用いて25℃で測定される値である。

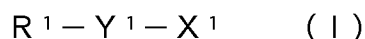
[0174] [界面活性剤]

現像液には、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤を含有することができる。

現像液は、ブラン汚れ性の観点から、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、現像液は、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましく、ノニオン性界面活性剤と、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種とを含むことがより好ましい。

[0175] アニオン性界面活性剤として、下記式(1)で表される化合物が好ましく挙げられる。



式(1)中、 R^1 は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基等を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8の単環型シクロアルキル基であることが好ましく、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロオクチル基であることがより好ましい。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば、炭素数2～20のアルケニル基であることが好ましく、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば、炭素数7～12のアラルキル基であることが好ましく、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アリール基としては、例えば、炭素数6～15のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,

4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

[0176] 置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br又はI）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミド基、エステル基、アシロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基等が挙げられる。

[0177] 置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ステアリルオキシ基、メトキシエトキシ基、ポリ（エチレンオキシ）基、ポリ（プロピレンオキシ）基等の好ましくは炭素数1～40、より好ましくは炭素数1～20のものが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～18のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アミド基としては、アセトアミド基、プロピオン酸アミド基、ドデカン酸アミド基、パルチミン酸アミド基、ステアリン酸アミド基、安息香酸アミド基、ナフトイック酸アミド基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素数2～20のものが挙げられる。エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、ヘキシルエステル基、オクチルエステル基、ドデシルエステル基、ステアリルエステル基等の炭素数1～24のものが挙げられる。置換基は、上記置換基の2以上の組み合わせからなるものであってもよい。

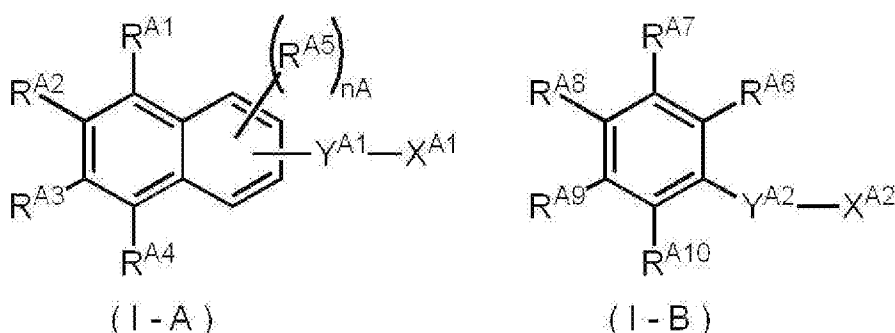
[0178] X¹は、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又は燐酸

塩基を表す。

Y^1 は、単結合、 $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_{n-m}H_{2(n-m)}OC_mH_{2m}-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-CO-NH-$ 、又は、これらの2以上の組み合わせからなる2価の連結基を表し、 $n \geq 1$ 及び $n \geq m \geq 0$ を満たす。

[0179] 式(1)で表される化合物の中で、下記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物が、耐キズ汚れ性の観点から、好ましい。

[0180] [化23]



[0181] 式(1-A)及び式(1-B)中、 $R^{A1} \sim R^{A10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 n_A は1～3の整数を表し、 X^{A1} 及び X^{A2} はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、 Y^{A1} 及び Y^{A2} はそれぞれ独立に、単結合、 $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_{n-m}H_{2(n-m)}OC_mH_{2m}-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-CO-NH-$ 、又は、これらを2以上組み合わせた2価の連結基を表し、 $n \geq 1$ 及び $n \geq m \geq 0$ を満たし、 $R^{A1} \sim R^{A5}$ 又は $R^{A6} \sim R^{A10}$ 中、及び、 Y^{A1} 又は Y^{A2} 中の炭素数の総和は3以上である。

[0182] 上記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物における、 $R^{A1} \sim R^{A5}$ 及び Y^{A1} 、又は、 $R^{A6} \sim R^{A10}$ 及び Y^{A2} の総炭素数は、25以下であることが好ましく、4～20であることがより好ましい。上述したアルキル基の構造は、直鎖であってもよく、分枝であってもよい。

式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物における X^{A1} 及び X^{A2} は、スルホン酸塩基、又は、カルボン酸塩基であることが好ましい。また、 X^{A1} 及び X^{A2} における塩構造は、アルカリ金属塩が特に水系溶媒への溶解性が良

好であり好ましい。中でも、ナトリウム塩、又は、カリウム塩が特に好ましい。

上記式（Ⅰ－Ａ）又は式（Ⅰ－Ｂ）で表される化合物としては、特開２００７－２０６３４８号公報の段落００１９～００３７の記載を参照することができる。

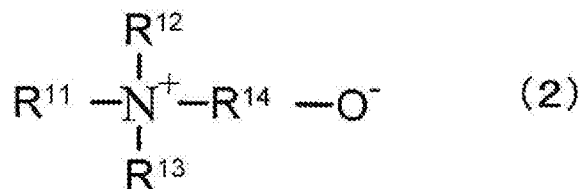
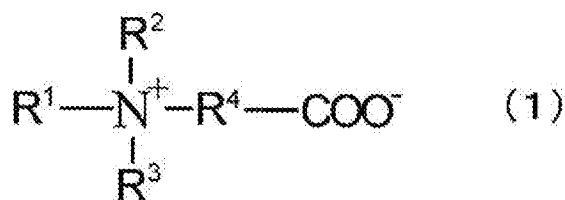
アニオン性界面活性剤としては、特開２００６－６５３２１号公報の段落００２３～００２８に記載の化合物も好適に用いることができる。

[0183] 現像液に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルイミダゾールなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。

[0184] 特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例としては、特開２００８－２０３３５９号公報の段落０２５６の式（２）で示される化合物、特開２００８－２７６１６６号公報の段落００２８の式（Ⅰ）、式（ⅠⅠ）、式（ⅤⅠ）で示される化合物、特開２００９－４７９２７号公報の段落００２２～００２９に記載の化合物を挙げることができる。

[0185] 現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、下記一般式（１）で表される化合物又は一般式（２）で表される化合物が好ましい。

[0186] [化24]



[0187] 一般式(1)及び(2)中、 R^1 及び R^{11} は、各々独立に、炭素数8～20のアルキル基又は総炭素数8～20の連結基を有するアルキル基を表す。

R^2 、 R^3 、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はエチレンオキシド基を含有する基を表す。

R^4 及び R^{14} は、各々独立に、単結合又はアルキレン基を表す。

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち2つの基は互いに結合して環構造を形成してもよく、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち2つの基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0188] 上記一般式(1)で表される化合物又は一般式(2)で表される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解性が低下する。この場合、溶解を助けるアルコール等の有機溶剤を、溶解助剤として水に混合することにより、溶解性は良化するが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない。従って、 $R^1 \sim R^4$ 又は $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数の総和は好ましくは10～40、より好ましくは12～30である。

[0189] R^1 又は R^{11} で表される連結基を有するアルキル基は、アルキル基の間に連結基を有する構造を表す。すなわち、連結基が1つの場合は、「—アルキレン基—連結基—アルキル基」で表すことができる。連結基としては、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合が挙げられる。連結基は2以上あってもよいが、1つであることが好ましく、アミド結合が特に好ましい。連結基と結合するアルキレン基の総炭素数は1～5であることが好ましい。このアルキレン基は直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキレン基が好ましい。連結基と結合するアルキル基は炭素数が3～19であることが好ましく、直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキルであることが好ましい。

[0190] R^2 又は R^{12} がアルキル基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

[0191] R^3 又は R^{13} がアルキル基である場合、炭素数は 1 ～ 5 であることが好ましく、1 ～ 3 であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

R^3 又は R^{13} で表されるエチレンオキไซด์を含有する基としては、 $-R^a (CH_2CH_2O)_n R^b$ で表される基を挙げることができる。ここで、 R^a は単結合、酸素原子又は 2 価の有機基（好ましくは炭素数 10 以下）を表し、 R^b は水素原子又は有機基（好ましくは炭素数 10 以下）を表し、 n は 1 ～ 10 の整数を表す。

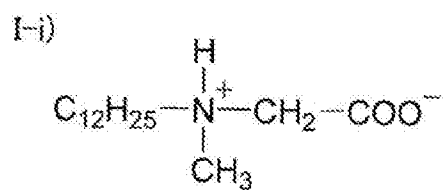
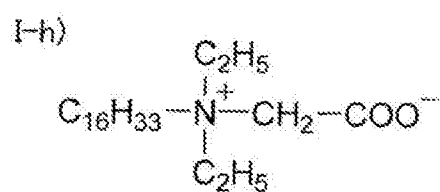
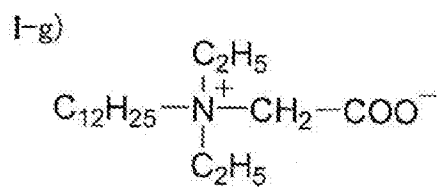
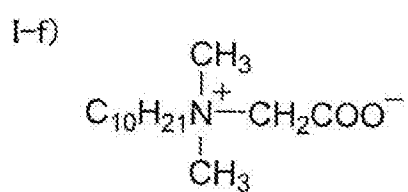
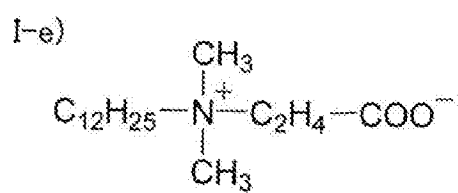
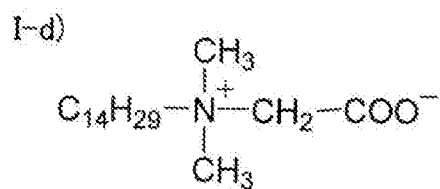
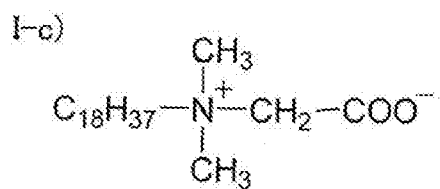
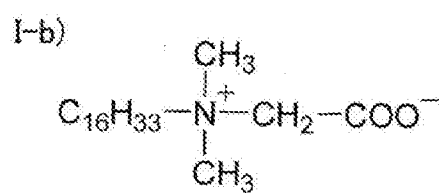
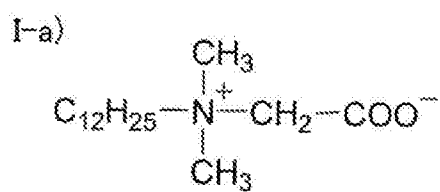
[0192] R^4 及び R^{14} がアルキレン基である場合、炭素数は 1 ～ 5 であることが好ましく、1 ～ 3 であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

一般式（1）で表される化合物又は一般式（2）で表される化合物は、アミド結合を有することが好ましく、 R^1 又は R^{11} の連結基としてアミド結合を有することがより好ましい。

一般式（1）で表される化合物又は一般式（2）で表される化合物の代表的な例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

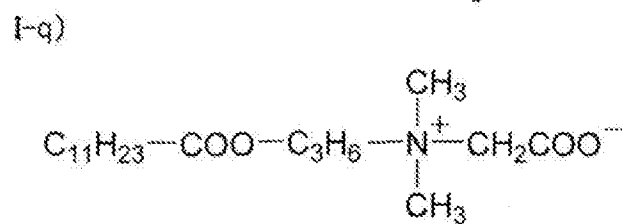
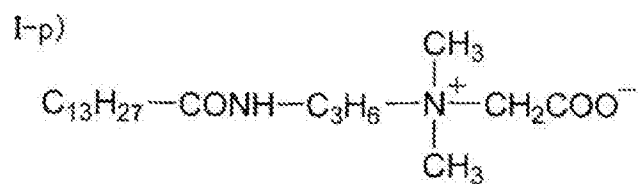
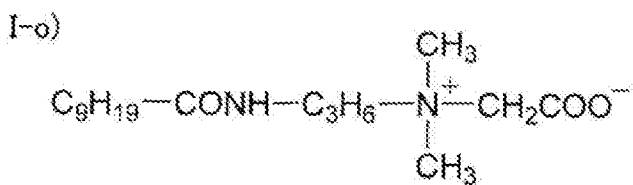
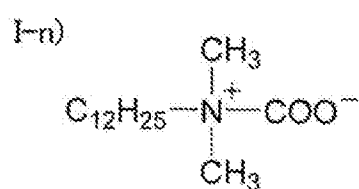
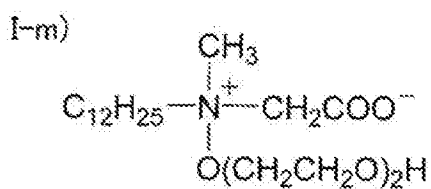
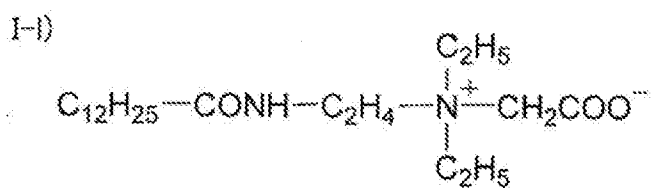
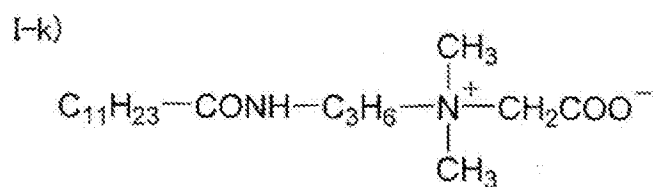
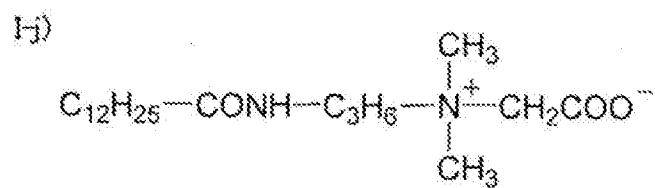
[0193]

[化25]



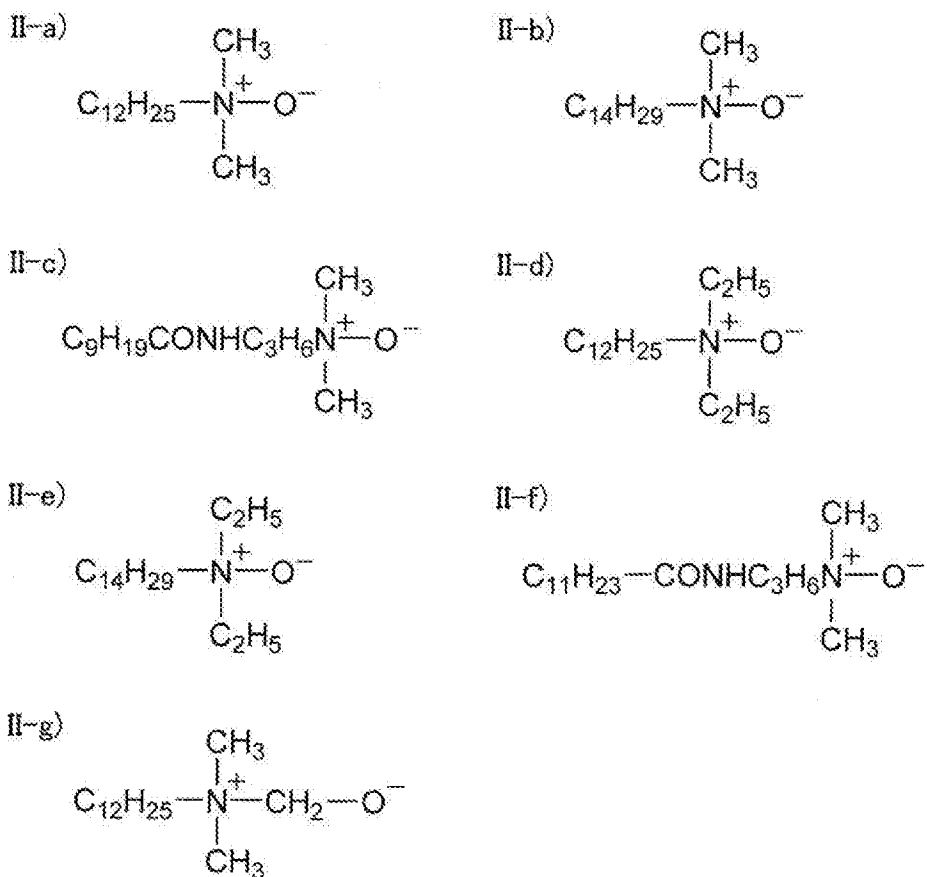
[0194]

[化26]



[0195]

[化27]



[0196] 一般式(1)又は(2)で表される化合物は公知の方法に従って合成することができる。また、市販されているものを用いることも可能である。市販品として、一般式(1)で表される化合物は川研ファインケミカル社製のソフタゾリンLPB、ソフタゾリンLPB-R、ビスタMAP、竹本油脂社製のタケサーフC-157L等があげられる。一般式(2)で表される化合物は川研ファインケミカル社製のソフタゾリンLAO、第一工業製薬社製のアモーゲンAOL等があげられる。

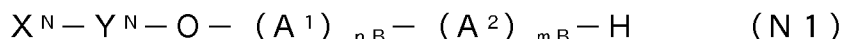
両性イオン系界面活性剤は現像液中に、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0197] ノニ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ルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、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、ショ糖脂肪酸部分エステル、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、ポリオキシエチレンジグリセリン類、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、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等が挙げられる。

また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系等の界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。

[0198] ノニオン性界面活性剤として特に好ましくは、下記式（N1）で示されるノニオン性芳香族エーテル系界面活性剤が挙げられる。



式中、 X^N は置換基を有していてもよい芳香族基を表し、 Y^N は単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 A^1 及び A^2 は互いに異なる基であって、 $-CH_2CH_2O-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)O-$ のいずれかを表し、 nB 及び mB はそれぞれ独立に、0～100の整数を表し、ただし、 nB と mB とは同時に0ではなく、また、 nB 及び mB のいずれかが0である場合には、 nB 及び mB は1ではない。

式中、 X^N の芳香族基としてフェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1～100の有機基が挙げられる。なお、式中、 A 及び B がともに存在するとき、ランダムでもブロックの共重合体でもよい。

[0199] 上記炭素数1～100の有機基の具体例としては、飽和でも不飽和でよく

直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基など、その他に、アルコキシ基、アリーロキシ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などが挙げられる。上記アルキル基は、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。

また、ノニオン性界面活性剤としては、特開2006-65321号公報の段落0030～0040に記載された化合物も好適に用いることができる。

[0200] カチオン性界面活性剤としては、特に限定されず、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等が挙げられる。

[0201] 界面活性剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対し、1質量%～25質量%が好ましく、2質量%～20質量%がより好ましく、3質量%～15質量%が更に好ましく、5質量%～10質量%が特に好ましい。上記範囲であると、耐キズ汚れ性により優れ、現像カスの分散性に優れ、また、得られる平版印

刷版のインキ着肉性に優れる。

[0202] 〔水溶性高分子化合物〕

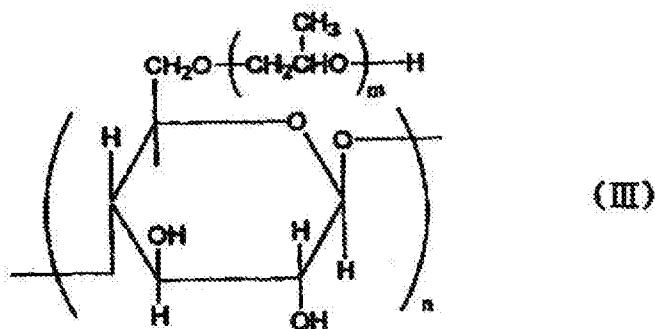
現像液は、現像液の粘度調整及び得られる平版印刷版の版面の保護の観点から、水溶性高分子を含むことができる。

水溶性高分子としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物を含有することができる。

[0203] 上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量％水溶液の粘度が10 mPa・s～100 mPa・sの範囲にあるものである。

[0204] 上記変性澱粉としては、下記式（Ⅲ）で表される澱粉が好ましい。式（Ⅲ）で表される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30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行うことができる。

[0205] 〔化28〕



[0206] 式中、エーテル化度（置換度）はグルコース単位当たり0.05～1.2

の範囲であり、 n は3～30の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。

[0207] 水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとしては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0208] 水溶性高分子化合物は、2種以上を併用することもできる。

現像液は、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え1質量%以下であることが好ましく、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え0.1質量%以下であることがより好ましく、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え0.05質量%以下であることが更に好ましく、水溶性高分子化合物を含有しないことが特に好ましい。上記態様であると、現像液の粘度が適度であり、自動現像機のローラー部材に現像カス等が堆積することを抑制することができる。

[0209] [その他の添加剤]

本開示に用いられる現像液は、上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

[0210] 湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。湿潤剤は単独で用いてもよい、2種以上併用してもよい。湿潤剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.1質量%～5質量%であることが好ましい。

[0211] 防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アン

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、ニトロブロモアルコール系の2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 1-ジブロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1, 1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

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

[0212] キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

キレート剤は、処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものであることが好ましい。キレート剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.001質量%~1.0質量%であることが好ましい。

[0213] 消泡剤としては、一般的なシリコーン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLB（Hydrophilic-Lipophilic Balance）が5以下等の化合物を使用することができる。シリコーン消泡剤が好ましい。

なお、シリコーン系界面活性剤は、消泡剤と見なすものとする。

消泡剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.001質量%~1.0質量%の範囲が好適である。

- [0214] 有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。有機酸の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。
- [0215] 有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロロベンゼン等）、極性溶剤等が挙げられる。
- [0216] 極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミ

ン等)等が挙げられる。

[0217] 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、現像液における溶剤の濃度は、40質量%未満が好ましい。

[0218] 無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%～0.5質量%の量が好ましい。

[0219] 現像液は、必要に応じて、上記各成分を水に溶解又は分散することによって調製される。現像液の固形分濃度は、2質量%～25質量%であることが好ましい。現像液としては、濃縮液を作製しておき、使用時に水で希釈して用いることもできる。

現像液は、水性の現像液であることが好ましい。

[0220] 現像液は、現像カスの分散性の観点から、アルコール化合物を含有することが好ましい。

アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。中でも、ベンジルアルコールが好ましい。

アルコール化合物の含有量は、現像カスの分散性の観点から、現像液の全質量に対し、0.01～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましく、0.2～1質量%が特に好ましい。

実施例

[0221] 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

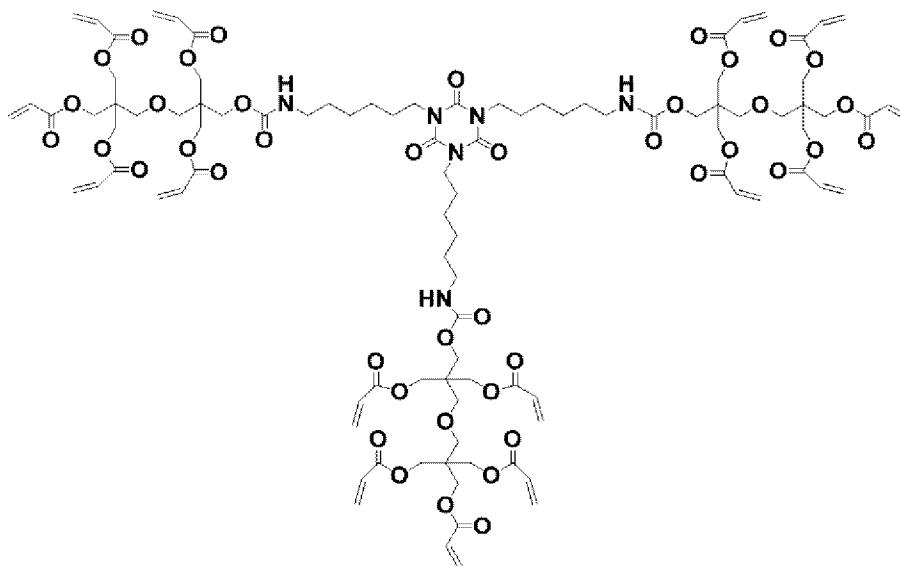
れるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値とした質量平均分子量（ M_w ）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。また、「部」、「%」は、特に断りのない限り、「質量部」、「質量%」を意味する。

[0222] 本発明に係る特定重合性化合物の合成例を以下に記載する。他の特定重合性化合物も、原料を適宜変更することにより同様にして合成することができる。

[0223] [合成例 1：特定重合性化合物 1 の合成]

[0224] [化29]

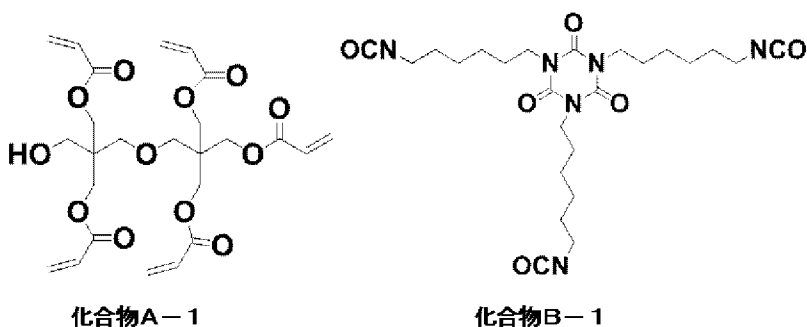
特定重合性化合物 1



[0225] 下記化合物 A-1 の 39.33 g (0.075 mol) 及びメチルエチルケトン 600 ml からなる溶液を 45℃ で攪拌しながら、下記化合物 B-1 の 12.61 g (0.025 mol) を 1 時間かけて滴下し、その後 4 時間反応させた。次いで、反応温度を 10℃ 以下に保ちながら、ネオスタン U-600（ビスマス触媒、日東化成工業（株）製）0.2 g を 30 分かけ滴下し、45℃ で 3 時間攪拌反応させた後、エタノール 50 g を加え更に 10 分間攪拌した。その後、水に析出させ、濾過乾燥し、カラム精製により特定重合性化合物 1 を得た。特定重合性化合物 1 の分子量、二重結合当量及び C L o

g Pを表1に示す。

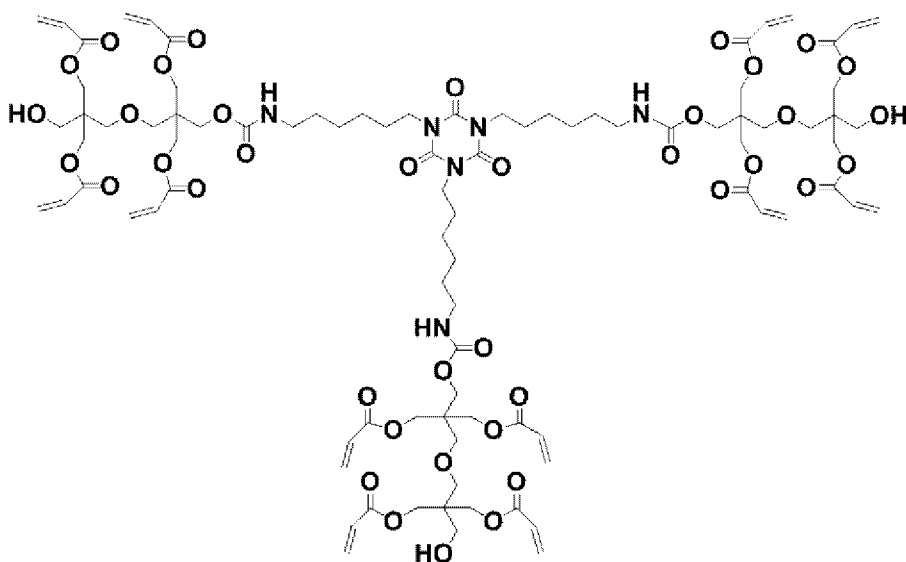
[0226] [化30]



[0227] [合成例2：特定重合性化合物2の合成]

[0228] [化31]

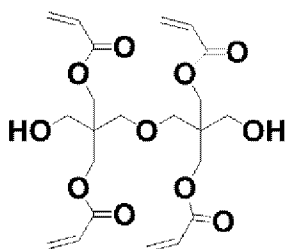
特定重合性化合物2



[0229] 下記化合物A-2の42.34g(0.09mol)及び上記化合物B-1の5.04g(0.01mol)を用いる以外は、合成例1と同様にして特定重合性化合物2を得た。特定重合性化合物2の分子量、二重結合当量及びCLogPを表1に示す。

[0230]

[化32]

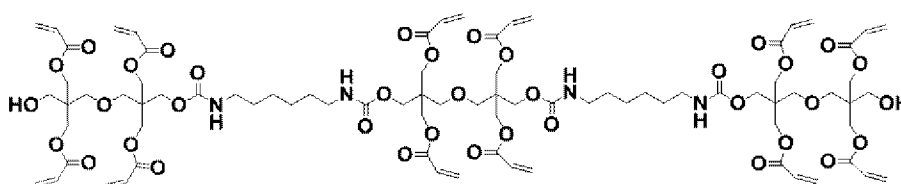


化合物A-2

[0231] [合成例3：特定重合性化合物3の合成]

[0232] [化33]

特定重合性化合物3



[0233] 上記記化合物A-2の42.34g(0.09mol)及び下記記化合物B-2の1.68g(0.01mol)を用いる以外は、合成例1と同様にし
て特定重合性化合物3を得た。特定重合性化合物3の分子量、二重結合当量
及びCLogPを表1に示す。

[0234] [化34]



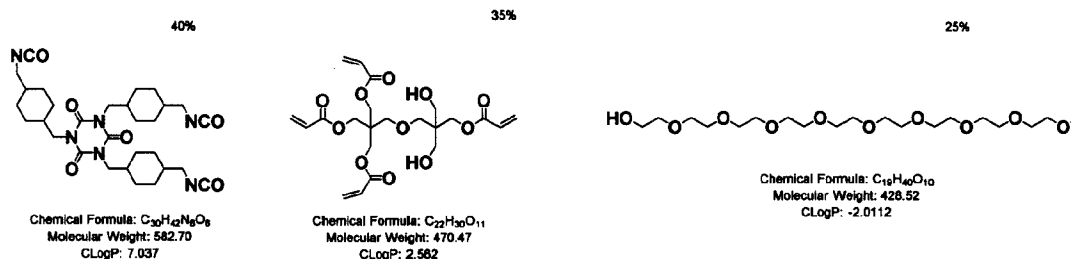
化合物B-2

[0235] 以下に、比較例で用いた比較用重合性化合物1～4について記載する。

比較用重合性化合物1は、特開2011-161872号公報の段落0137の記載に従って、下記成分を反応させて得られた「ウレタンオリゴマー1」に相当する重合性化合物である。比較用重合性化合物1の分子量、二重結合当量及びCLogPを表1に示す。なお、分子量は上記公報の段落0137に記載の分子量である。

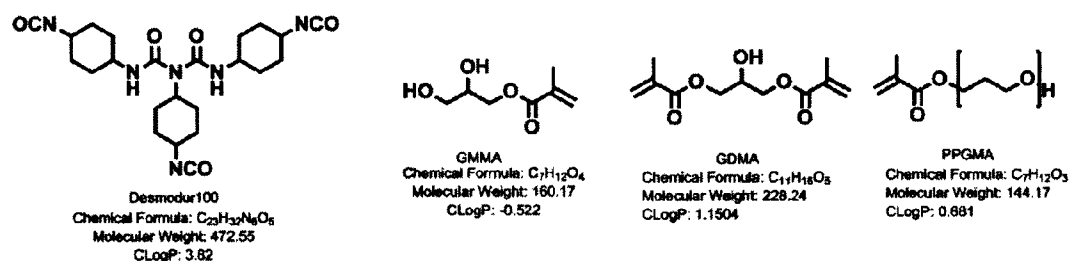
[0236]

[化35]



[0237] 比較用重合性化合物 2 は、特表 2009-522609 号公報の段落 0159～0161 の記載に従って、下記成分を反応させて得られた「オリゴマー m1」に相当する重合性化合物である。比較用重合性化合物 2 の分子量、二重結合当量及び CLogP を表 1 に示す。なお、分子量は上記公報の段落 0161 に記載の分子量である。

[0238] [化36]



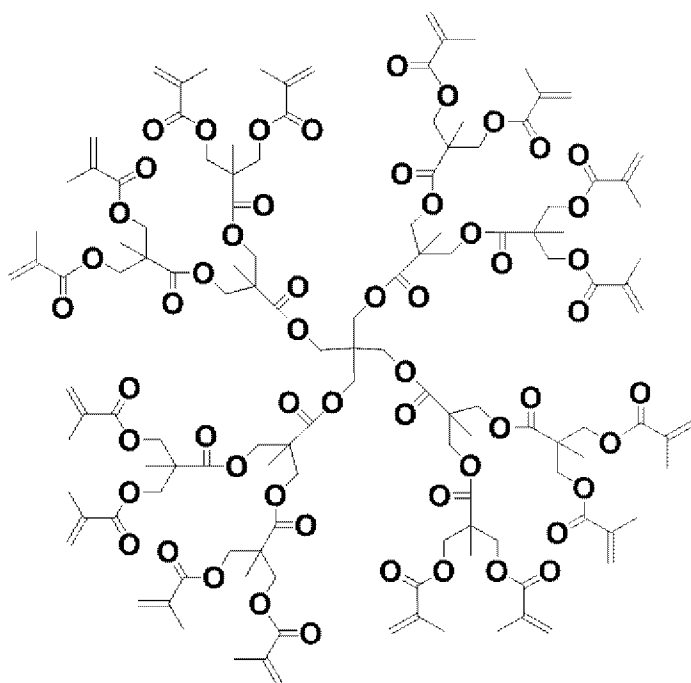
[0239] 比較用重合性化合物 3 は、市販品の Sartomer SR399 (サートマー社製) をカラム精製して得られたジペンタエリスリトールペンタアクリレートである。比較用重合性化合物 3 の分子量、二重結合当量及び CLogP を表 1 に示す。

[0240] 比較用重合性化合物 4 は、特開 2005-134893 号公報の段落 0277～0279 の記載に従って得られた「重合性 dendrimer (M-1)」に相当する重合性化合物である。比較用重合性化合物 4 の分子量、二重結合当量及び CLogP を表 1 に示す。

[0241]

[化37]

比較用重合性化合物4



[0242] [表1]

表1

重合性化合物	分子量	二重結合当量	CL o g P
特定重合性化合物 1	2078	139	8.34
特定重合性化合物 2	1748	146	4.66
特定重合性化合物 3	1916	160	4.45
比較用重合性化合物 1	3000	1272	1.07
比較用重合性化合物 2	5600	221	1.51
比較用重合性化合物 3	524	105	3.82
比較用重合性化合物 4	2617	164	10.96

[0243] [実施例1]

[平版印刷版原版Aの作製]

[0244] <支持体の作製>

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質JIS A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いア

ルミニウム板表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。アルミニウム板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。

[0245] 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。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）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 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。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 175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0246] 続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50 C/dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、アルミニウム板に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/dm^2 で 2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、乾燥して支持体Aを作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）は 10 nm であった。

陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定は、超高分解能型SEM（（株）日立製作所製S-900）を使用し、12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を求める方法で行った。標準偏差誤差は±10%以下であった。

[0247] その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体Aに2.5質量%3号

ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体Bを作製した。Siの付着量は10mg/m²であった。支持体Bの中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

[0248] 上記支持体Aの作製において、直流陽極酸化皮膜形成時の電解液を、22質量%リン酸水溶液に変更した以外は、支持体Aの作製方法と同様にして、支持体Cを作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）上記と同様の方法で測定したところ、25nmであった。

[0249] その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体Cに2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体Dを作製した。Siの付着量は10mg/m²であった。支持体Dの中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.52μmであった。

[0250] <画像記録層の形成>

上記支持体D上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布し、70℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量0.6g/m²の画像記録層を形成して、平版印刷版原版Aを作製した。平版印刷版原版Aは保護層を有さない平版印刷版原版である。

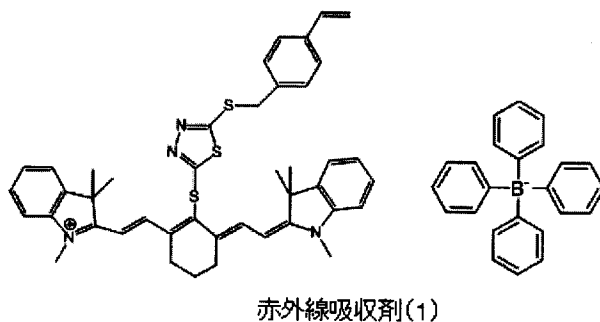
[0251] <画像記録層塗布液(1)>

・赤外線吸収剤(1)〔下記〕	0.046g
・重合開始剤(1)〔下記〕	0.245g
・ボレート化合物	0.010g
テトラフェニルほう酸ナトリウム	
・ポリマー微粒子水分散液(1)(22質量%)〔下記〕	10.0g
・特定重合性化合物1	1.50g
・メルカプトー3-トリアゾール	0.2g
・Byk 336(Byk Chemie社製)	0.4g
・Klucel M(Hercules社製)	4.8g

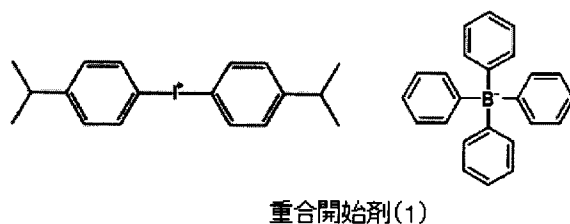
- ・ ELVACITE 4026 2.5 g
(Ineos Acrylics社製)
- ・ n-プロパノール 55.0 g
- ・ 2-ブタノン 17.0 g

[0252] 上記画像記録層塗布液(1)に用いた赤外線吸収剤(1)及び重合開始剤(1)の構造を以下に示す。

[0253] [化38]



[0254] [化39]



[0255] 上記画像記録層塗布液(1)に用いた商品名で記載の化合物は下記の通りである。

- ・ 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)

[0256] 上記画像記録層塗布液(1)に用いたポリマー微粒子水分散液(1)の調製法を以下に記載する。

＜ポリマー微粒子水分散液（１）の調製＞

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

[0257] 粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で５０００個測定し、得られた粒径測定値の最大値から０の間を対数目盛で５０分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

[0258] 〔実施例２〕

画像記録層塗布液（１）に用いた特定重合性化合物１を、特定重合性化合物２に変更した以外は実施例１と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0259] 〔実施例３〕

画像記録層塗布液（１）に用いた特定重合性化合物１を、特定重合性化合物３に変更した以外は実施例１と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0260] 〔比較例１〕

画像記録層塗布液（１）に用いた特定重合性化合物１を、比較用重合性化

合物 1 に変更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0261] 〔比較例 2〕

画像記録層塗布液 (1) に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0262] 〔比較例 3〕

画像記録層塗布液 (1) に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 3 に変更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0263] 〔比較例 4〕

画像記録層塗布液 (1) に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0264] 〔実施例 4〕

画像記録層塗布液 (1) に用いた特定重合性化合物 1 を、特定重合性化合物 1 とジペンタエリスリトールペンタアクリレートの 6 : 4 (モル比) 混合物に変更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0265] 〔実施例 5〕

〔平版印刷版原版 B の作製〕

[0266] <下塗り層の形成>

上記支持体 B 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。

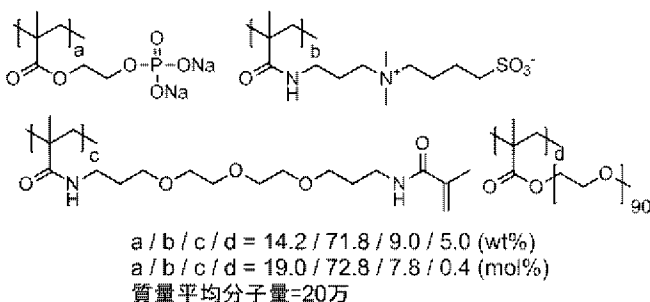
[0267] <下塗り層塗布液 (1)>

・ ポリマー (P-1) 〔下記〕	0.18 g
・ ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10 g
・ 水	61.4 g

[0268]

[化40]

(P-1)



[0269] ポリマー P-1 の合成法を以下に記載する。

[0270] (モノマー M-1 の合成)

3 L の 3 つ口フラスコに、アンカミン 1922A (ジエチレングリコールジ (アミノプロピル) エーテル、エアプロダクツ社製) 200 g (0.91 mol)、蒸留水 435 g 及びメタノール 410 g を加え、5℃まで冷却した。次に安息香酸 222.5 g (1.82 mol) 及び 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (4-OH-TEMPO) 25 mg (0.15 mmol) を加え、メタクリル酸無水物 280 g (1.82 mmol) を、反応液の内温が 10℃以下となる様に滴下した。反応液を 5℃で 6 時間攪拌、次いで 25℃にて 12 時間攪拌した後、リン酸 70 g を加え pH を 3.3 に調整した。反応液を 10 L のステンレスビーカーに移し、酢酸エチル 3.7 L、メチル-tert-ブチルエーテル (MTBE) 1.5 L 及び蒸留水 0.65 L を加え、激しく攪拌した後静置した。上層 (有機相) を廃棄した後、酢酸エチル 1.8 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。更に、酢酸エチル 1.5 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。次いで、MTBE 1.6 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。得られた水溶液に 4-OH-TEMPO 62.5 mg (0.36 mmol) を加えてモノマー M-1 の水溶液 (固形分換算 20.1 質量%) を 1.2 kg 得た。

[0271] (モノマー M-2 の精製)

ライトエステル P-1M (2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフ

エート、共栄社化学（株）製）420 g、ジエチレングリコールジブチルエーテル1050 g及び蒸留水1050 gを分液ロートに加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄した後、ジエチレングリコールジブチルエーテル1050 gを加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄してモノマーM-2の水溶液（固形分換算10.5質量%）を1.3 kg得た。

[0272] （ポリマーP-1の合成）

3 Lの三口フラスコに、蒸留水を600.6 g、モノマーM-1水溶液を33.1 g及び下記モノマーM-3を46.1 g加え、窒素雰囲気下で55℃に昇温した。次に、以下に示す滴下液（1）を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B（和光純薬工業（株）製）3.9 gを加え、80℃に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液175 gを加え、pHを8.3に調整した。次に、4-OH-TEMPO152.2 mgを加え、53℃に昇温した。メタクリル酸無水物66.0 gを加えて53℃で3時間攪拌した。室温に戻した後、反応液を10 Lのステンレスビーカーに移し、MTBE1800 gを加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。同様にしてMTBE1800 gによる洗浄操作を更に2回繰り返した後、得られた水相に蒸留水1700 g及び4-OH-TEMPOを212 mg加え、均一溶液としてポリマーP-1（固形分換算11.0%）を4.1 kg得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした質量平均分子量（M_w）は20万であった。

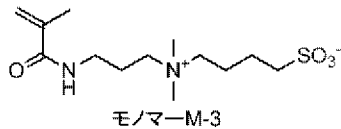
[0273] 滴下液（1）

・ 上記モノマーM-1水溶液	132.4 g
・ 上記モノマーM-2水溶液	376.9 g
・ モノマーM-3〔下記〕	184.3 g
・ プレンマー PME4000（日油（株）製）	15.3 g
・ VA-046B（和光純薬工業（株）製）	3.9 g
・ 蒸留水	717.4 g

[0274] ブレンマー PME4000 : メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (オキシエチレン単位の繰り返し数 : 90)

VA-046B : 2, 2'-アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジスルフェートジハイドレート

[0275] [化41]



[0276] <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 (2) をバー塗布し、100℃で60秒間オープン乾燥して乾燥塗布量 1.0 g/m² の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液 (2) は下記感光液及びマイクロゲル液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

[0277] <感光液>

・ バインダーポリマー (1) [下記]	0.240 g
・ 重合開始剤 (2) [下記]	0.245 g
・ 赤外線吸収剤 (2) [下記]	0.046 g
・ ボレート化合物	0.010 g
テトラフェニルほう酸ナトリウム	
・ 特定重合性化合物 1	0.192 g
・ 低分子親水性化合物	0.062 g
トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート	
・ 低分子親水性化合物 (1) [下記]	0.050 g
・ 感脂化剤	0.055 g
ホスホニウム化合物 (1) [下記]	
・ 感脂化剤	0.018 g
ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	
・ 感脂化剤	0.035 g

アンモニウム基含有ポリマー (1)

〔下記、還元比粘度 4.4 ml/g〕

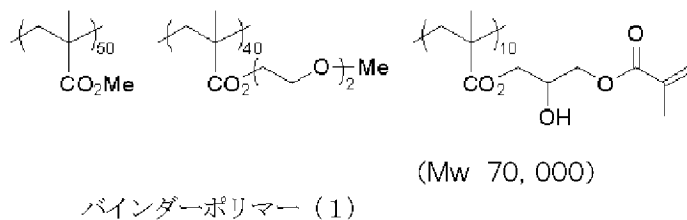
・ フッ素系界面活性剤 (1) 〔下記〕	0.008 g
・ 2-ブタノン	1.091 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g

[0278] <ミクロゲル液>

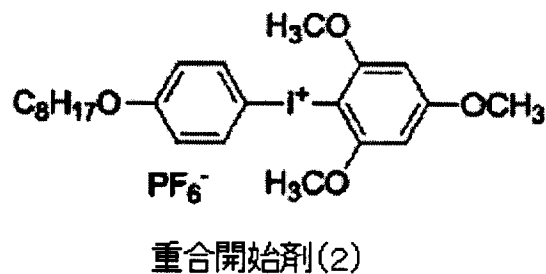
・ ミクロゲル (1)	2.640 g
・ 蒸留水	2.425 g

[0279] 上記感光液に用いたバインダーポリマー (1)、重合開始剤 (2)、赤外線吸収剤 (2)、低分子親水性化合物 (1)、ホスホニウム化合物 (1)、アンモニウム基含有ポリマー (1) 及びフッ素系界面活性剤 (1) の構造を以下に示す。

[0280] [化42]

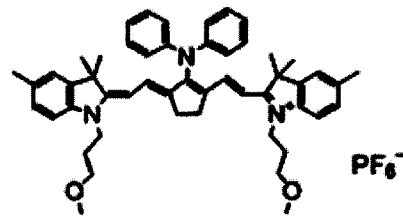


[0281] [化43]



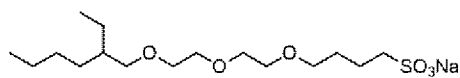
[0282]

[化44]

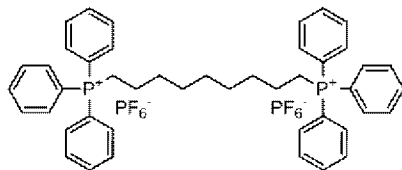


赤外線吸収剤(2)

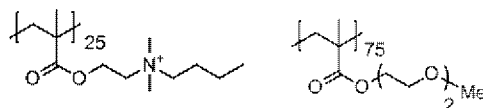
[0283] [化45]



低分子親水性化合物(1)

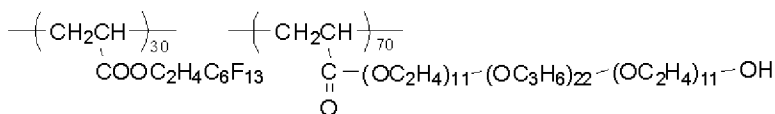


ホスホニウム化合物(1)



アンモニウム基含有ポリマー(1)

[0284] [化46]



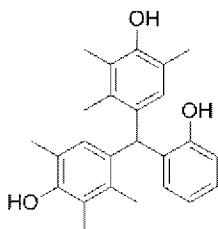
フッ素系界面活性剤(1)

[0285] 上記マイクロゲル液に用いたマイクロゲル(1)の調製法を以下に示す。

<多価イソシアネート化合物(1)の調製>

イソホロンジイソシアネート 17.78 g (80 mmol) と下記多価フェノール化合物(1) 7.35 g (20 mmol) との酢酸エチル (25.31 g) 懸濁溶液に、ビスマストリス (2-エチルヘキサノエート) (ネオスタン U-600、日東化成(株)製) 43 mg を加えて攪拌した。発熱が収まった時点で反応温度を 50℃ に設定し、3 時間攪拌して多価イソシアネート化合物(1) の酢酸エチル溶液 (50 質量%) を得た。

[0286] [化47]



多価フェノール化合物(1)

[0287] <マイクロゲル（１）の調製>

下記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12000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を45℃で4時間攪拌後、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン-オクチル酸塩（UCAT SA102、サンアプロ（株）製）の10質量％水溶液5.20 gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量％になるように調整し、マイクロゲル（１）の水分散液が得られた。光散乱法により平均粒径を測定したところ、0.28 μmであった。

[0288] （油相成分）

（成分１）酢酸エチル：12.0 g

（成分２）トリメチロールプロパン（6モル）とキシレンジイソシアネート（18モル）を付加させ、これにメチル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返し数：90）を付加させた付加体（50質量％酢酸エチル溶液、三井化学（株）製）：3.76 g

（成分３）多価イソシアネート化合物（１）（50質量％酢酸エチル溶液として）：15.0 g

（成分４）ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（SR-399、サートマー社製）の65質量％酢酸エチル溶液：11.54 g

（成分５）スルホン酸塩型界面活性剤（パイオニンA-41-C、竹本油脂（株）製）の10％酢酸エチル溶液：4.42 g

[0289] （水相成分）

蒸留水：46.87 g

[0290] <保護層の形成>

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液をバー塗布し、120℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量が0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版Bを作製した。

[0291] <保護層塗布液>

- ・無機層状化合物分散液(1)〔下記〕 1.5g
- ・ポリビニルアルコール(CKS50、日本合成化学工業(株)製、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300)6質量%水溶液 0.55g
- ・ポリビニルアルコール(PVA-405、(株)クラレ製、けん化度81.5モル%、重合度500)6質量%水溶液 0.03g
- ・界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)1質量%水溶液 0.86g
- ・イオン交換水 6.0g

[0292] 上記保護層塗布液に用いた無機層状化合物分散液(1)の調製法を以下に示す。<無機層状化合物分散液(1)の調製>

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

[0293] 〔平版印刷版原版の評価〕

上記各平版印刷版原版について、機上現像性(製造直後)、機上現像性(自然経時1年後)、耐刷性及び転写を以下のようにして評価した。評価結果を表2に示す。

[0294] (1) 機上現像性(製造直後)

製造直後の平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム(株)製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにより、

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20 μ m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。

露光された平版印刷版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(富士フイルム(株)製)ノ水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(DICグラフィックス(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、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート紙(76.5kg)(三菱製紙(株)製)に100枚印刷を行った。

印刷機上で画像記録層の未露光部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計測し、機上現像性として評価した。枚数が少ない程、機上現像性が良好である。

[0295] (2) 機上現像性(自然経時1年後)

自然経時(温度25℃、湿度50%の環境下)1年後に相当する強制経時条件を使用した。即ち、温度45℃、湿度70%の環境下で3日間保管した後の平版印刷版原版を用いて、上記(1)と同様にして機上現像性を評価した。枚数が少ない程、機上現像性が良好である。

[0296] (3) 耐刷性

上記(1)機上現像性の評価を行った後、さらに印刷を続けた。印刷枚数の増加に伴い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濃度計で測定した値が印刷100枚目の測定値よりも5%低下するまでの印刷枚数を計測し耐刷性として評価した。枚数が多い程、耐刷性が良好である。

[0297] (4) 転写

平版印刷版原版の製造過程において、画像記録層を塗布した後乾燥工程を通さず1分経過したサンプルの塗布面に、厚さ3mmのステンレス鋼板(SUS板)を3秒間接触させた後剥離し、SUS板への重合性化合物の転写の有

無を目視観察することにより、製造装置への転写を評価した。評価は以下の基準に従って行った。基準 A～B が実用上許容範囲である。

A：転写が見られない。

B：わずかに転写が見られる。

C：明らかに転写が見られる。

[0298] [表2]

	機上現像性 (製造直後)	機上現像性 (自然経時 1 年後)	耐刷性	転写
実施例 1	1 5 枚	2 0 枚	1 0 万枚	A
実施例 2	1 0 枚	1 5 枚	1 0 万枚	A
実施例 3	1 0 枚	1 5 枚	1 0 万枚	A
実施例 4	1 0 枚	1 5 枚	9 万枚	B
実施例 5	1 2 枚	1 5 枚	1 0 万枚	A
比較例 1	1 0 枚	1 5 枚	7 万枚	A
比較例 2	2 0 枚	8 0 枚	9 万枚	A
比較例 3	1 0 枚	1 0 枚	7 万枚	C
比較例 4	2 0 枚	8 0 枚	1 0 万枚	A

[0299] 表 2 に記載の結果から、上述の a) 分子量が 1 5 0 0 ～ 3 0 0 0 であること、b) 二重結合当量が 2 0 0 以下であること、及び、c) C L o g P が 9 以下であることという 3 つの要件をすべて満たす特定重合性化合物を含有する画像記録層を有する本発明に係る平版印刷版原版は、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時 1 年後の機上現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できることがわかる。これに対して、上述の 3 つの要件のうち 1 つでも満たさない重合性化合物を含有する画像記録層を有する比較例の平版印刷版原版は、製造直後の機上現像性、自然経時 1 年後の機上現像性、耐刷性及び転写のいずれかにおいて劣っている。

[0300] [実施例 6]

[平版印刷版原版 C の作製]

[0301] <支持体 E の作製>

厚さ 0. 3 m m のアルミニウム板 (材質 J I S A 1 0 5 0) に、以下

の（a）～（i）の各処理を連続的に施して表面処理を行った。なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

[0302] （a）アルカリエッチング処理

上記アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0303] （b）デスマット処理

アルミニウム板に、温度 30℃の硝酸濃度 1 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む）を用いてスプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

[0304] （c）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粗面化処理を行った。電解液は、硝酸 10.5 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L、アンモニウムイオンを 0.007 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 0.8 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 30 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0305] （d）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 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.25 g/m²溶解し、上記電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除

去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0306] (e) デスマット処理

温度 30℃ の硫酸濃度 15 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 質量% 含む）を用いて、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

[0307] (f) 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粗面化処理を行った。電解液は、塩酸 2.5 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L 含む）、温度 35℃ 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 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 25 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0308] (g) 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% の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32℃ で行い、アルミニウム板を 0.1 g/m² 溶解し、上記電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0309] (h) 陽極酸化処理

アルミニウム板に、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形成し、水洗、乾燥した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）は 10 nm であった。

陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定は、超高分解能型SEM（（株）日立製作所製S-900）を使用し、12Vという比較的low加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を求める方法で行った。標準偏差誤差は±10%以下であった。

[0310] (i) 親水化処理

非画像部の親水性を確保するため、アルミニウム板に2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体Eを作製した。Siの付着量は9.5mg/m²であった。支持体Eの中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.27μmであった。

[0311] <下塗り層の形成>

上記支持体E上に、下記組成の下塗り層塗布液(2)を乾燥塗布量が20mg/m²になるよう塗布して下塗り層を形成した。

[0312] <下塗り層塗布液(2)>

・ポリマー(P-1)〔上記〕	0.18g
・エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.10g
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.03g
・水	61.39g

[0313] <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(3)をバー塗布し、100℃で60秒間オープン乾燥して乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(3)は下記感光液及びマイクロゲル液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

[0314] <感光液>

・バインダーポリマー(2)〔下記〕	0.240g
・重合開始剤(2)〔上記〕	0.245g

・赤外線吸収剤（２）〔上記〕	0.046 g
・ボレート化合物	0.010 g
テトラフェニルほう酸ナトリウム	
・特定重合性化合物 1	0.192 g
・低分子親水性化合物	0.062 g
トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート	
・低分子親水性化合物（１）〔上記〕	0.050 g
・感脂化剤	0.055 g
ホスホニウム化合物（１）〔上記〕	
・感脂化剤	0.018 g
ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	
・感脂化剤	0.035 g
アンモニウム基含有ポリマー（１）	
〔上記、還元比粘度 4.4 ml / g〕	
・着色剤〔下記〕	0.030 g
・フッ素系界面活性剤（１）〔上記〕	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

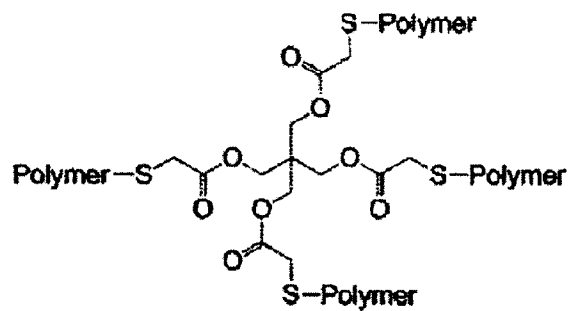
[0315] ＜ミクロゲル液＞

・ミクロゲル（１）〔上記〕	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

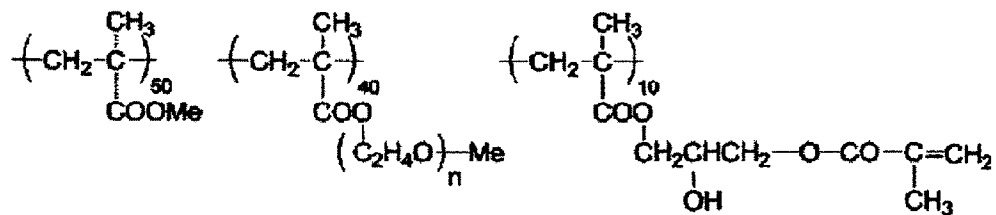
[0316] 上記感光液に用いたバインダーポリマー（２）及び着色剤の構造を以下に示す。

[0317]

[化48]



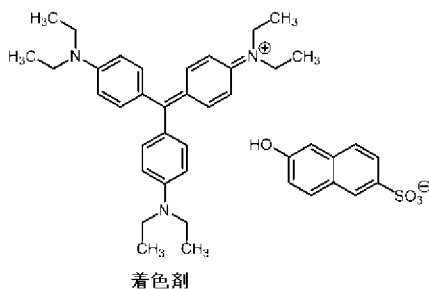
上記のPolymer部位



バインダーポリマー(2)

[0318] 上記バインダーポリマー(2)において、Meはメチル基を表し、各構成単位の括弧の右下の数字はモル比を表す。

[0319] [化49]



[0320] <保護層の形成>

画像記録層上に、上記平版印刷版原版Bと同様の保護層塗布液をバー塗布し、120℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量が0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版Cを作製した。

[0321] [実施例7]

画像記録層塗布液(3)に用いた特定重合性化合物1を、特定重合性化合物2に変更した以外は実施例6と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0322] 〔実施例 8〕

画像記録層塗布液（3）に用いた特定重合性化合物 1 を、特定重合性化合物 3 に変更した以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0323] 〔比較例 5〕

画像記録層塗布液（3）に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 1 に変更した以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0324] 〔比較例 6〕

画像記録層塗布液（3）に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 2 に変更した以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0325] 〔比較例 7〕

画像記録層塗布液（3）に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 3 に変更した以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0326] 〔比較例 8〕

画像記録層塗布液（3）に用いた特定重合性化合物 1 を、比較用重合性化合物 4 に変更した以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0327] 〔平版印刷版原版の評価〕

上記実施例 6～8 及び比較例 5～8 の各平版印刷版原版について、現像性（製造直後）、現像性（自然経時 1 年後）、耐刷性及び転写を以下のようにして評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0328] （1）現像性（製造直後）

製造直後の平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム（株）製 Luxel PLATESETTER T-6000III により、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 FM スクリーン 50% 網点チャートを含むようにした。

露光後の平版印刷版に、Glunz & Jensen 社製の Clean Out Unit + C85 を使用し、60cm/min の搬送速度で 20℃ にて現像処理を行い、平版印刷版を作製した。現像処理には、下記組成

の現像液を使用した。この現像液は、保護層の除去、現像及びガム引きを1液で行うことができる現像液である。

[0329] <現像液>

・ペレックスNBL	4.9質量部
アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム (花王(株)製アニオン界面活性剤)	
・ニューコールB13	4.9質量部
ポリオキシエチレンアリールエーテル (日本乳化剤(株)製ノニオン界面活性剤)	
・サーフィノール2502	0.6質量部
(Air Products社製)	
・ベンジルアルコール(和光純薬工業(株)製)	0.8質量部
・グルコン酸ソーダ(扶桑化学工業(株)製)	3.0質量部
・リン酸一水素二ナトリウム(和光純薬工業(株)製)	0.3質量部
・炭酸水素ナトリウム(和光純薬工業(株)製)	0.3質量部
・消泡剤	0.01質量部
(Bluester Silicones社製 SILCOLAPSE432)	
・水	85.49質量部
	(PH:8.6)

[0330] 得られた平版印刷版の未露光部の濃度測定を行い、現像性を評価した。即ち、分光濃度計(X-Rite社製SpectroEye)を使用して、平版印刷版の未露光部のシアン濃度を測定した。得られた未露光部のシアン濃度の値と支持体E自体のシアン濃度の値との差(ΔD)を算出し、下記基準に従って現像性を評価した。 ΔD が小さいほど、現像処理後に非画像部に残る画像記録層が少なく、現像性がよいことを示す。基準A~Bが実用上許容範囲である。

A: $\Delta D \leq 0.01$

B : $0.01 < \Delta D \leq 0.03$

C : $0.03 < \Delta D$

[0331] (2) 現像性 (自然経時 1 年後)

自然経時 (温度 25℃、湿度 50% の環境下) 1 年後に相当する強制経時条件を使用した。即ち、温度 45℃、湿度 70% の環境下で 3 日間保管した後の平版印刷版原版を用いて、上記 (1) と同様にして、現像性を評価した。

[0332] (3) 耐刷性

上記 (1) と同様にした得られた平版印刷版を、(株)小森コーポレーション製印刷機 L I T H R O N E 26 の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2 (富士フイルム (株) 製) / 水道水 = 2 / 98 (容量比) の湿し水と V a l u e s - G (N) 墨インキ (D I C グラフィックス (株) 製) とを用い、L I T H R O N E 26 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、毎時 10,000 枚の印刷速度で、特菱アート紙 (76.5 kg) (三菱製紙 (株) 製) に印刷を行った。印刷枚数の増加に伴い徐々に画像記録層が磨耗するため、印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における F M スクリーン 50% 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で測定した値が印刷 100 枚目の測定値よりも 5% 低下するまでの印刷枚数を計測し耐刷性として評価した。枚数が多い程、耐刷性が良好である。

[0333] (4) 転写

平版印刷版原版の製造過程において、画像記録層を塗布した後乾燥工程を通さず 1 分経過したサンプルの塗布面に、厚さ 3 mm のステンレス鋼板 (S U S 板) を 3 秒間接触させた後剥離し、S U S 板への重合性化合物の転写の有無を目視観察することにより、製造装置への転写を評価した。評価は以下の基準に従って行った。基準 A ~ B が実用上許容範囲である。

A : 転写が見られない。

B : わずかに転写が見られる。

C : 明らかに転写が見られる。

[0334] [表3]

	現像性 (製造直後)	現像性 (自然経時 1 年後)	耐刷性	転写
実施例 6	A	A	9. 5 万枚	A
実施例 7	A	A	9 万枚	A
実施例 8	A	A	9 万枚	A
比較例 5	A	A	6 万枚	A
比較例 6	A	C	8 万枚	A
比較例 7	A	A	6 万枚	C
比較例 8	B	C	9 万枚	A

[0335] 表 3 に記載の結果から、上述の a) 分子量が 1 5 0 0 ～ 3 0 0 0 であること、b) 二重結合当量が 2 0 0 以下であること、及び、c) $CLogP$ が 9 以下であることという 3 つの要件をすべて満たす特定重合性化合物を含有する画像記録層を有する本発明に係る平版印刷版原版は、製造直後の現像性のみならず、自然経時 1 年後の現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できることがわかる。これに対して、上述の 3 つの要件のうち 1 つでも満たさない重合性化合物を含有する画像記録層を有する比較例の平版印刷版原版は、製造直後の現像性、自然経時 1 年後の現像性、耐刷性及び転写のいずれかにおいて劣っている。

産業上の利用可能性

[0336] 本発明によれば、製造直後の機上現像性のみならず、自然経時 1 年後の機上現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、製造直後の現像性のみならず、自然経時 1 年後の現像性に優れており、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

[0337] 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、2017年5月31日出願の日本特許出願（特願2017-108565）、2017年9月27日出願の日本特許出願（特願2017-186808）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。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、前記画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、ポリマー粒子、及び、重合性化合物を含有し、前記重合性化合物は、a) 分子量が1500～3000であり、b) 二重結合当量が200以下であり、且つ、c) CLogP が9以下である平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記重合性化合物の CLogP が5以下である請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記重合性化合物がウレタン結合を有する重合性化合物である請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記画像記録層が、前記重合性化合物とは異なる重合性化合物を更に含む請求項1～3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記重合性化合物とは異なる重合性化合物が、アクリル基又はメタアクリル基を有する重合性化合物である請求項4に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記重合性化合物とは異なる重合性化合物の分子量が1500以下である請求項4又は5に記載の平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記ポリマー粒子が、スチレン化合物に由来するモノマー単位、及び／又は、(メタ)アクリロニトリル化合物に由来するモノマー単位を含むポリマーの粒子である請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記ポリマー粒子が、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテルメタクリレート化合物に由来するモノマー単位を更に含む請求項7に記載の平版印刷版原版。
- [請求項9] 前記画像記録層が、ボレート化合物を更に含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項10] 前記画像記録層が、酸発色剤を更に含有する請求項1～9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

- [請求項11] 機上現像用である請求項1～10のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより前記平版印刷版原版の画像記録層の未露光部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。
- [請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程、及び、pHが2～11の現像液により前記平版印刷版原版の画像記録層の未露光部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41N1/14 (2006.01)i, C08F2/44 (2006.01)i, G03F7/00 (2006.01)i,
G03F7/027 (2006.01)i, G03F7/029 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41N1/14, C08F2/44, G03F7/00, G03F7/027, G03F7/029

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-294934 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 21 October 2004, claims 1-5, paragraphs [0006], [0011], [0013], [0045]-[0054] (Family: none)	1, 3-13 2
A	WO 2013/035627 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 14 March 2013, paragraph [0114] & CN 103635834 A & KR 10-2014-0057484 A & TW 201315596 A	1
Y	JP 2015-202586 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 16 November 2015, claim 1, paragraphs [0134], [0189], [0206]-[0207], [0216] & US 2016/0334705 A1, claim 1, paragraphs [0167], [0251], [0261], [0270] & WO 2015/156065 A1	1, 3-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July 2018 (13.07.2018)

Date of mailing of the international search report
31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/136655 A1 (FUJIFILM CORP.) 01 September 2016, claims 1, 14, paragraph [0191] & US 2018/0009212 A1, claims 1, 14, paragraph [0506] & EP 3263355 A1 & CN 107249902 A	1, 3-13
Y	JP 2010-234587 A (FUJIFILM CORP.) 21 October 2010, claim 1, paragraphs [0140]-[0141], [0156] & US 2010/0248140 A1, paragraphs [0165]-[0167], [0177] & EP 2236291 A1	1, 3-13
A	US 2017/0021656 A1 (RAY, Kevin et al.) 26 January 2017, whole document & EP 3132932 A2	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41N1/14, C08F2/44, G03F7/00, G03F7/027, G03F7/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2004-294934 A（三菱製紙株式会社）2004.10.21, [請求項1]-[請求項5], [0006], [0011], [0013], [0045]-[0054] （ファミリーなし）	1, 3-13 2
A	WO 2013/035627 A1（大日本印刷株式会社）2013.03.14, [0114] & CN 103635834 A & KR 10-2014-0057484 A & TW 201315596 A	1
Y	JP 2015-202586 A（イーストマン コダック カンパニー） 2015.11.16, [請求項1], [0134], [0189], [0206]-[0207], [0216]	1, 3-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

2 P

3709

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 2016/0334705 A1, Claim 1, [0167], [0251], [0261], [0270] & WO 2015/156065 A1	
Y	WO 2016/136655 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.09.01, [請求項 1], [請求項 14], [0191] & US 2018/0009212 A1 Claims 1, 14, [0506] & EP 3263355 A1 & CN 107249902 A	1, 3-13
Y	JP 2010-234587 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.21, [請求項 1], [0140]-[0141], [0156] & US 2010/0248140 A1, [0165]-[0167], [0177] & EP 2236291 A1	1, 3-13
A	US 2017/0021656 A1 (RAY, Kevin et al.) 2017.01.26, Whole Document & EP 3132932 A2	1-13