

(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
2020年4月30日(30.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/085501 A1

(51) 国際特許分類:

B41C 1/10 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/09* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/041990

(22) 国際出願日: 2019年10月25日(25.10.2019)

(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 2018-200691 2018年10月25日(25.10.2018) 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).

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 栢木 加奈(KAYAKI, Kana); 〒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). 佐藤 尚志(SATO, Takashi); 〒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: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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,

(54) **Title:** LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE, LAYERED BODY OF LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATES, AND METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版、平版印刷版原版積層体、及び、平版印刷版の作製方法

(57) **Abstract:** Provided are: a lithographic printing original plate that comprises a positive-type image recording layer on an aluminum support and in which the Bekk smoothness of the surface of the outermost layer on the opposite side from the side on which the image recording layer is present is 1,000 seconds or less, the outermost layer contains particles, and the modulus of elasticity of the particles is 3.0 GPa or less; a layered body of lithographic printing original plates; a method for producing a lithographic printing plate; and a lithographic printing method.

(57) 要約: アルミニウム支持体上に、ポジ型画像記録層を有し、上記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面のBekk平滑度が1,000秒以下であり、上記最外層が粒子を含み、上記粒子の弾性率が3.0GPa以下である、平版印刷版原版、平版印刷版原版積層体、平版印刷版の製版方法及び平版印刷方法。



WO 2020/085501 A1

明 細 書

発明の名称：

平版印刷版原版、平版印刷版原版積層体、及び、平版印刷版の作製方法
技術分野

[0001] 本開示は、平版印刷版原版、平版印刷版原版積層体、及び、平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 平版印刷版原版は、しばしば、複数枚重ね合わせた積層体として保管、搬送される。この積層体においては、通常、平版印刷版原版的集積ズレ防止、平版印刷版原版同士の接着防止、平版印刷版原版的画像記録層側表面の擦れ傷防止などの目的で、平版印刷版原版的間に合紙が挿入される。しかしながら、合紙の使用は、それ自体、コストアップ、廃棄処理などの問題を含んでおり、また、露光工程の前に取り除く必要があるため、製版工程の負荷、合紙剥離不良トラブル発生リスクともなる。更に、合紙を取り除く際には、平版印刷版原版的の記録層側表面が損傷を受けないよう配慮が必要となる。したがって、合紙を含まない態様（「合紙レス」ともいう。）であっても、積層可能な平版印刷版原版的の開発が求められている。

[0003] 合紙を用いずに積層した場合であっても、輸送時や保存時における記録層の接着故障や擦り傷が効果的に抑制され支持体の片面に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収剤とを含み、赤外線照射により画像を形成し得る記録層を有し、上記支持体の記録層を有する面とは反対の面に、算術平均粗さ R_a が $0.05 \sim 0.40 \mu m$ の範囲の有機ポリマー層を有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版原版が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

また、分離紙なしに積重ねることができるプラノグラフィー印刷板の製造用の感放射線記録材料として、寸法安定性支持体、支持体の前面に位置する感放射線層、及び有機重合体物質を含んでなり且つ支持体の背面に位置する処

理用化学物質に耐性である層を有するオフセット印刷版の製造のための記録材料であって、有機重合体物質のガラス転移温度が35℃もしくはそれ以上であること及び背面に位置する層が顔料着色されていることを特徴とする記録材料が開示されている（例えば、特許文献2参照。）

[0004] 特許文献1：特開2007-122003号公報

特許文献2：特開2002-046363号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、合紙レスであっても耐傷性に優れる平版印刷版原版、平版印刷版原版積層体、又は、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

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> アルミニウム支持体上に、ポジ型画像記録層を有し、

上記画像記録層を有する側における最外層表面のBeek平滑度が1, 000秒以下であり、

上記最外層が粒子を含み、

上記粒子の弾性率が3.0GPa以下である、平版印刷版原版。

<2> 上記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面の算術平均高さSaが、0.3μm以上20μm以下である、上記<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 上記粒子が、アクリル樹脂粒子、及びウレタン樹脂粒子よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版。

<4> 上記画像記録層が、ガラス転移温度が60℃～230℃の樹脂を含む、上記<1>～<3>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<5> 上記画像記録層が、アセタール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、及び、ウレア結合、ウレタン結合又はアミド結合を主鎖に有する樹脂よ

りなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、上記<1>~<4>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<6> 上記画像記録層が、マレイミド構造を有するアクリル樹脂を含む、上記<5>に記載の平版印刷版原版。

<7> 上記最外層と上記支持体との間に、非感光層を更に有する、上記<1>~<6>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<8> 上記画像記録層が、単層である、上記<1>~<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<9> 上記画像記録層が、上層及び下層からなる重層である、上記<1>~<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<10> 上記画像記録層上にオーバーコート層を更に有し、上記オーバーコート層が上記最外層である、上記<1>~<9>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<11> 上記<1>~<10>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程と、

pH13.5以下のアルカリ水溶液を用いて現像する工程と、

を含む、

平版印刷版の作製方法。

<12> 上記アルカリ水溶液のpHが11以下である、上記<11>に記載の平版印刷版の作製方法。

<13> 上記<1>~<10>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を積層した、平版印刷版原版積層体。

<14> 上記平版印刷版原版の画像記録層を有する側における最外層と、他の平版印刷版原版の画像記録層を有する側とは反対側における最外層とを、直接接触させて積層させた、上記<13>に記載の平版印刷版原版積層体。

発明の効果

[0007] 本開示の一実施形態によれば、合紙レスであっても耐傷性に優れる平版印

刷版原版、平版印刷版原版積層体、及び、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

[0008] 以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

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両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

本明細書中の「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

また、本開示における重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、特に断りのない限り、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x L、TSKg e l G2000H x L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析装置により、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本明細書において、「平版印刷版原版」の用語は、平版印刷版原版だけでなく、捨て版原版を包含する。また、「平版印刷版」の用語は、平版印刷版原版を、必要により、露光、現像などの操作を経て作製された平版印刷版だけでなく、捨て版を包含する。捨て版原版の場合には、必ずしも、露光、現像の操作は必要ない。捨て版とは、例えばカラーの新聞印刷において一部の紙面を単色又は２色で印刷を行う場合に、使用しない版胴に取り付けるための平版印刷版原版である。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0009] 〔平版印刷版原版〕

本開示に係る平版印刷版原版は、アルミニウム支持体（以下、単に「支持体」ともいう。）アルミニウム支持体上に、ポジ型画像記録層（以下、単に「画像記録層」ともいう。）を有し、上記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面のB e k k平滑度が1，000秒以下であり、上記最外層が粒子を含み、上記粒子の弾性率が3．0 G P a以下である（以下、「特定粒子」ともいう。）平版印刷版原版である。

また、以降、本開示において、平版印刷版原版の画像記録層を有する側の最外層表面を「オモテ面」、画像記録層を有する側と反対の側の最外層表面を「ウラ面」ともいう。

[0010] 本発明者が鋭意検討した結果、本開示に係る平版印刷版原版は、上記構成をとることにより、合紙レスであっても耐傷性にも優れる平版印刷版原版を提供できることを見出した。また、本開示に係る平版印刷版原版は、優れた現像カス抑制性が得られやすいことを見出した。

上記優れた効果が得られる機序は明確ではないが、次のように推定している。

[0011] 平版印刷版原版（以下、単に「原版」ともいう。）は、通常、原版製造時の版集積ズレ防止、原版同士の接着防止、集積体から原版を一枚ずつ取り出す製版工程における多重給版の防止、原版製造集積、輸送、ユーザー製版時、及び、印刷前といった一連の工程におけるコスレ傷防止等のために、原版

と原版の間に合紙を挟んで原版を積層している。ユーザー製版時の合紙剥離不良トラブル防止、製版スピード向上、コストダウンの目的で合紙レスにする場合がある。一方、ポジ型平版印刷版原版の記録層では、赤外線吸収剤が、未露光部（画像部）ではアルカリ可溶性樹脂との相互作用により、アルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱により赤外線吸収剤とアルカリ可溶性樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して画像を形成する。そのため、ポジ型平版印刷版原版は、記録層の機械的強度が充分でなく、製造加工、輸送、及び刷版取り扱い時に、版面と種々部材が強く接触すると、版面に欠陥が生じ、現像後の画像部に抜けが起こってしまう問題があった。このように合紙レスにする場合は、記録層と支持体裏面との接触による記録層の機械的損傷を緩和する工夫を、支持体裏面に施すことが知られている。

例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 においては、合紙レスとした場合の更なる耐傷性の改良が求められる。

[0012] 本発明者が鋭意検討した結果、本開示に係る平版印刷版原版において、画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面（ウラ面）に、特定の弾性率以下である粒子（すなわち、適度に柔らかい粒子）を含ませ、かつ、最外層表面の $B e k k$ 平滑度を特定の秒数以下とさせることにより、合紙レスにおいて平版印刷版原版を重ねた場合（積層時）における平版印刷版原版の傷の発生を抑制し、耐傷性に優れると推察される。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面（ウラ面）に、特定の弾性率以下の粒子を含むことで、支持体の $A I$ 溶出を抑制しやすく、本開示に係る平版印刷版原版を用いて現像した場合であっても現像液、好ましくは、自動現像装置における現像液の汚れ（以下、「現像カス」ともいう。）の抑制に優れやすいと推察される。

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層を有する側とは反対の側における最外層表面（ウラ面）に特定の弾性率以下である粒子（すなわち、適度に柔らかい粒子）を含んでいるので、合紙レスとして原版を積層した場合であ

っても画像記録層が変形しにくく、膜抜けが抑制されやすいと推察される。更に、本開示に係る平版印刷原版は、優れた搬送性が得られやすいと推察される。

[0013] 本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層（ポジ型画像記録層）を有する。本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層がオモテ面の最外層であってもよい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と画像記録層との間に下塗り層を有していてもよいし、また、画像記録層上にオーバーコート層（保護層）を有していてもよいし、支持体の画像記録層を有する側とは反対側（ウラ面）に、非感光層を有していてもよい。

画像記録層は、単層であってもよく、上層及び下層からなる重層であってもよい。

本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像に用いられる平版印刷版原版であってもよいし、現像液による現像に用いられる平版印刷版原版であってもよい。

本開示において、ウラ面の最外層表面は、上記非感光層を有する場合には非感光層表面であり、支持体上に層を有しない場合には、支持体表面である。

[0014] <B e k k 平滑度>

〔ウラ面〕

本開示に係る平版印刷版原版は、積層体から原版を取り出す給版性、及び、合紙なし積層時の剥離容易性の観点から、ウラ面のB e k k 平滑度が、1, 0 0 0 以下であることが好ましく、5 0 0 秒以下であることがより好ましく、3 0 0 秒以下であることが更に好ましい。また、B e k k 平滑度としては、積層体から原版を取り出す給版性、及び、合紙なし積層時の剥離容易性の観点から、0 秒以上であることが好ましく、0. 5 秒以上であることがより好ましく、1 秒以上であることが更に好ましく、5 秒以上であることが特に好ましい。

[0015] 本開示に係るB e k k平滑度（B e k k秒）の測定は、J I S P 8 1 1 9（1 9 9 8）に準拠して行うものとする。具体的な測定方法としては、熊谷理機工業（株）製ベック平滑度試験機を用い、標準空気量の1 / 1 0、すなわち1 m Lの空気量で測定する。

[0016] 本開示における算術平均高さS aの測定は、I S O 2 5 1 7 8に記載の方法に準じて行うものとする。具体的には、菱化システム（株）製のマイクロマップMM 3 2 0 0 - M 1 0 0を用いて、同一サンプルから5か所選択して測定し、それらの平均値を算術平均高さS aとする。測定範囲に関しては、サンプル表面からランダムに選んだ1 c m × 1 c mの範囲を測定する。

[0017] <算術平均高さS a>

〔ウラ面〕

本開示に係る平版印刷版原版は、上記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面（ウラ面）の算術平均高さS aが、0. 3 μ m以上2 0 μ m以下であることが好ましい。

画像記録層を有する側とは反対側における最外層表面の算術平均高さS aが、0. 3 μ m以上2 0 μ m以下であると、合紙レス積層した場合等で画像記録層を有する側とは反対側における最外層表面（ウラ面）の凸部が画像記録層深くまで抑えつけられて画像記録層がダメージを受けてしまい現像遅れが生じることが抑制される。

機上現像遅れ防止性及び、合紙レス積層時の耐傷性の観点から、ウラ面の算術平均高さとしては、より好ましくは0. 5 μ m以上1 0 μ m未満であり、0. 5 μ m以上7 μ m未満であることが更に好ましく、0. 5 μ m以上3 μ m未満であることが特に好ましい。

また、ウラ面の算術平均高さS aは、オモテ面の算術平均高さS aよりも大きいことが好ましい。

なお、画像記録層を有する側とは反対側における最外層表面（ウラ面）としては、支持体の上記画像記録層を有する側とは反対側の表面、又は、非感光層表面が挙げられる。

[0018] 本開示における算術平均高さ S_a の測定方法は、ISO 25178 に記載の方法に準じて行うものとする。具体的には、菱化システム（株）製のマイクロマップ MM3200-M100 を用いて、同一サンプルから 3 か所以上選択して測定し、それらの平均値を算術平均高さ S_a とする。測定範囲に関しては、サンプル表面からランダムに選んだ $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の範囲を測定する。

[0019] 本開示に係る平版印刷版原版は、支持体の画像記録層を有する側とは反対側に最外層（例えば、バックコート層）を有し、最外層中に上記特定粒子を含有させることにより、最外層表面の Bekk 平滑度や最外層表面の算術平均高さ S_a を上記所望の範囲に調整することができる。これにより、本開示に係る平版印刷版原版は、上記特性が更に優れるものとなる。

[0020] ー特定粒子ー

＜弾性率が 3.0 GPa 以下である粒子＞

本開示に係る平版印刷版原版において、画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面（ウラ面）は粒子を含み、粒子の弾性率が 3.0 GPa 以下である。

粒子の弾性率が 3.0 GPa 以下であると、粒子は適度に柔らかく、合紙レスにおいて平版印刷版原版を重ねた場合（積層時）における平版印刷版原版の傷の発生を抑制し、耐傷性に優れる。

上記観点から、特定粒子の弾性率としては、 0.001 GPa 以上 3.0 GPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.05 GPa 以上 0.5 GPa 以下、更に好ましくは 0.01 GPa 以上 1.0 GPa 以下である。

粒子の弾性率は、押し込み試験により求められ、より詳細には以下の方法で測定することができる。

ガラス基板上に特定粒子を塗布したサンプルを、微小硬度試験機に設置する。設置されたサンプルの粒子 1 つを狙い、平面圧子でサンプル粒子を圧縮し、球押し込み試験を行う。得られた荷重変異曲線を、下記数式 1 に示され

る接触式（ヘルツ式）にフィッティングして、弾性率を算出する。

[0021] <測定条件>

装置：微小硬度試験機HM500（（株）フィッシャー・インストルメンツ社製）

平面圧子：50 μm×50 μmの平面圧子

荷重：1 mN／20 secで押し込み

[0022] [数1]

$$\sigma^3 = \frac{9}{16} R_0 \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \right)^2 P^2 \quad \text{数式1}$$

[0023] 式1中の σ^3 、 P^2 、 E_1 、 ν_1 及び R_0 は、下記のとおりである。

σ^3 ：変位

P^2 ：荷重

E_1 ：粒子（球）の弾性率

ν_1 ：粒子（球）のポアソン比

R_0 ：粒子（球）の半径

[0024] 本開示に係る平版印刷版原版において、ウラ面は特定粒子を1種含んでいてもよく、2種以上を併用して含んでいてもよい。

[0025] ー平均粒子径ー

ウラ面において、上記特定粒子の平均粒子径は、耐傷性及び膜抜け抑制性の観点から、好ましくは0.7 μm～20 μm、より好ましくは1 μm～15 μm、更に好ましくは3 μm～10 μmであり、特に好ましくは4 μm～7 μmである。

上記特定粒子は、平均粒子径の異なる粒子を2種以上併用してもよい。

[0026] 本開示における特定粒子の平均粒径は、体積平均粒径を意味し、体積平均粒径の測定は、レーザー回折・散乱式粒度分布計により測定する。具体的には、例えば、粒度分布測定装置「マイクロトラックMT-3300II」（

日機装（株）製）を用いて測定する。

また、本開示において、特に断りのない限り、他の粒子についても、上記測定方法により平均粒径を測定するものとする。

[0027] ウラ面において、上記特定粒子の面内密度は、好ましくは $100\text{個}/\text{mm}^2$ ～ $5000\text{個}/\text{mm}^2$ 、より好ましくは $100\text{個}/\text{mm}^2$ ～ $3000\text{個}/\text{mm}^2$ である。

[0028] 本開示における面内密度は、平版印刷版原版の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することによって確認することができる。具体的には走査型電子顕微鏡（SEM）で平版印刷版原版の表面を5箇所観察して粒子の個数をカウントし、観察視野面積 mm^2 当たりの粒子個数に変換し、その平均値を求めることにより行うことができる。

[0029] 本開示に係る平版印刷版原版において、特定粒子としては、有機樹脂粒子であってもよく、無機粒子であってもよいが、耐傷性の観点から、有機樹脂粒子であることが好ましい。

[0030] <<有機粒子>>

有機樹脂粒子としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリスチレン及びその誘導体、ポリアミド類、ポリイミド類、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、などのポリオレフィン類、ポリウレタン類、ポリウレア類、ポリエステル類などの合成樹脂からなる粒子、及び、キチン、キトサン、セルロース、架橋澱粉、架橋セルロース等の天然高分子からなる粒子などが好ましく挙げられる。

中でも、合成樹脂粒子は、粒子サイズ制御の容易さや、表面改質により所望の表面特性を制御し易いなどの利点がある。サイズ制御の容易さや、表面改質により所望の表面特性を制御し易いなどの利点があり、また、耐傷性に優れる観点から、有機樹脂粒子としては、アクリル樹脂粒子、及びウレタン樹脂粒子よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0031] 有機樹脂粒子の製造方法については、ポリメチルメタクリレート（PMMA）のような比較的硬い樹脂では、破碎法による微粒子化も可能であるが

、乳化懸濁重合法により粒子を合成する方法が、粒子径制御の容易性、精度から好ましく採用されている。

有機樹脂粒子の製造方法は、「超微粒子と材料」日本材料科学会編、裳華房、1993年発刊、「微粒子・粉体の作製と応用」川口春馬監修、シーエムシー出版、2005年発刊等に詳細に記載されている。

[0032] 有機樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、綜研化学（株）製、架橋アクリル樹脂MX-40T、MX-80H3wT、MX-150、MX-180TA、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC、スチリル樹脂系のSX-350H、SX-500H、積水化成工業（株）製アクリル樹脂MBX-5、MBX-8、MBX-12MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17、三井化学（株）製ポリオレフィン樹脂、ケミパール（登録商標）W100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100などが挙げられる。

[0033] <<無機粒子>>

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カーボンブラック、グラファイト、 BaSO_4 、 ZnS 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 ZnO 、 CaO 、 WS_2 、 MoS_2 、 MgO 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOH}$ 、 SiC 、 CeO_2 、 BN 、 SiN 、 MoC 、 BC 、 WC 、チタンカーバイド、コランダム、人造ダイヤモンド、石榴石、ガーネット、珪石、トリボリ、珪藻土、ドロマイト粒子などの粒子が挙げられる。

また、無機粒子がシリカ粒子である場合、シリカ粒子としては、シリコーン樹脂粒子を焼成して得てもよい。

シリコーン樹脂粒子を焼成して得られるシリカ粒子としては、例えば、（

株) タナック製のトスパール 2000B、トスパール 130、トスパール 120 (粒子径 $2\ \mu\text{m}$)、トスパール 145 (粒子径 $4.5\ \mu\text{m}$) 等が挙げられる。

[0034] 本開示に係る平版印刷版原版において、上記特定粒子は、親水性表面を有する粒子であってもよい。

親水性表面を有する粒子としては、親水性表面を有する有機樹脂粒子及び親水性表面を有する無機粒子を含む。

親水性表面を有する有機樹脂粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機化合物で被覆された有機樹脂粒子が好ましい。

親水性表面を有する有機樹脂粒子を構成する有機樹脂は、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂及びメラミン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であることが好ましい。

[0035] 以下に、親水性表面を有する有機樹脂粒子について、シリカで被覆された有機樹脂粒子 (以下、「シリカ被覆有機樹脂粒子」ともいう。) を例として詳細に説明するが、本開示における親水性表面を有する有機樹脂粒子はこれに限定されるものではない。

[0036] シリカ被覆有機樹脂粒子は、有機樹脂からなる粒子をシリカで表面被覆した粒子である。コアを構成する有機樹脂粒子は、空気中の湿分や、温度によって、軟化したり、べとついたりすることがないことが好ましい。

シリカ被覆有機樹脂粒子における有機樹脂粒子を構成する有機樹脂としては、例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

[0037] シリカ被覆有機樹脂粒子の表面を被覆するシリカ層を形成する材料としては、アルコキシシロキサン系化合物の縮合物などのアルコキシシリル基を有する化合物、特に、シロキサン系材料、具体的には、シリカゾル、コロイダ

ルシリカ、シリカナノ粒子などのシリカ粒子などが好ましく挙げられる。

シリカ被覆有機樹脂粒子の構成は、有機樹脂粒子表面にシリカ粒子が固体成分として付着している構成であっても、アルコキシシロキサン系化合物を縮合反応させて有機樹脂粒子表面にシロキサン系化合物層を形成した構成であってもよい。

[0038] シリカは必ずしも有機樹脂粒子表面全域を被覆している必要はなく、少なくとも有機樹脂粒子の全質量に対し、0.5質量%以上の量で表面を被覆していることが好ましい。すなわち、有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在することで、有機粒子表面における、共存する水溶性高分子、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）との親和性の向上が達成され、外部応力を受けた場合でも粒子の脱落が抑制され、優れた耐キズ性、合紙なし積層時の剥離容易性を維持することができる。このため、本開示における「シリカ被覆」とは、このように有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在する状態をも包含するものである。

シリカの表面被覆状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）等による形態観察により確認することができる。また、シリカの被覆量は、蛍光X線分析などの元素分析によりSi原子を検知し、そこに存在するシリカの量を算出することで確認することができる。

[0039] シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法は特に制限はなく、シリカ粒子あるいはシリカ前駆体化合物を、有機樹脂粒子の原料となるモノマー成分と共存させて有機樹脂粒子形成と同時にシリカ表面被覆層を形成させる方法であってもよく、また、有機樹脂粒子を形成した後、シリカ粒子を物理的に表面に付着させ、その後、固定化する方法であってもよい。

[0040] 以下に、シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法の1例を挙げる。まず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸などの水溶性高分子やリン酸カルシウム、炭酸カルシウムなどの無機系懸濁剤などから適宜選択される懸濁安定剤を含む水中に、シリカと、原料樹脂（より具体的には、上記有機樹脂を構成する、懸濁重合が可能なモノマー、懸濁架橋が可能なプレ

ポリマー、又は樹脂液などの原料樹脂）とを添加、攪拌、混合して、シリカと原料樹脂とを分散させた懸濁液を調製する。その際、懸濁安定剤の種類、その濃度、攪拌回転数などを調節することにより、目的の粒径を有する懸濁液を形成することができる。次いで、この懸濁液を加温して反応を開始させ、樹脂原料を、懸濁重合又は懸濁架橋させることにより樹脂粒子を生成させる。このとき、共存するシリカが重合或いは架橋反応により硬化する樹脂粒子に、特に、その物性に起因して樹脂粒子表面近傍に、固定化される。その後、懸濁液を固液分離し、洗浄により粒子に付着している懸濁安定剤を除去し、乾燥させる。かくして、シリカが固定化された所望粒径の略球状のシリカ被覆有機樹脂粒子が得られる。

[0041] このように、懸濁重合又は懸濁架橋の際に条件を制御して所望の粒径のシリカ被覆有機樹脂粒子を得ることもできるし、このような制御を厳密に行うことなくシリカ被覆有機樹脂粒子を生成した後、メッシュ濾過法などにより所望の大きさのシリカ被覆有機粒子を得ることもできる。

[0042] 上記方法によりシリカ被覆有機粒子を製造する際の混合物における原料の添加量などについては、例えば、原料樹脂とシリカとの総量が100質量部の場合、まず、分散媒である水200質量部～800質量部に懸濁安定剤0.1質量部～20質量部を添加し、十分に溶解又は分散させ、その液中に、上記100質量部の原料樹脂とシリカとの混合物を投入し、分散粒子が所定の粒度になるように攪拌速度を調整しながら攪拌し、この粒度調整を行った後に液温を30℃～90℃に昇温し、1時間～8時間反応させる態様が好ましく挙げられる。

[0043] シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法については、上記した方法はその1例であり、例えば、特開2002-327036号公報、特開2002-173410号公報、特開2004-307837号公報、及び、特開2006-38246号公報などに詳細に記載された方法により得られるシリカ被覆有機樹脂粒子も本開示に好適に使用することができる。

[0044] また、シリカ被覆有機樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、具体的

には、シリカ／メラミン複合粒子としては、日産化学工業（株）製オプトビーズ2000M、オプトビーズ3500M、オプトビーズ6500M、オプトビーズ10500M、オプトビーズ3500S、オプトビーズ6500S等が挙げられる。シリカ／ウレタン複合粒子としては、大日精化工業（株）製ダイナミックビーズCN5070D、ダンブラコートTHU等が挙げられる。

[0045] 以上、シリカ被覆有機樹脂粒子を例として、本開示に用いられる有機樹脂粒子について説明したが、アルミナ、チタニア又はジルコニアで被覆された有機樹脂粒子についても、シリカの代りにアルミナ、チタニア又はジルコニアを用いることにより同様に実施することができる。

[0046] 上記特定粒子としては、耐傷性の観点から、アクリル樹脂粒子、及びウレタン樹脂粒子よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、より好ましくは、アクリル粒子樹脂を含むことが好ましい。

[0047] <<形状>>

上記特定粒子の形状は、真球状形状が好ましいが、平板形状又は投影図が楕円形状となるような、いわゆる紡錘形状であってもよい。

[0048] 〔非感光層〕

本開示に係る平版印刷版原版は、上記最外層と支持体との間に、非感光層を更に有していてもよい。

本開示に係る平版印刷版原版において、非感光層は、画像記録層を有する側と反対の側における最外層であってもよい。また、非感光層としては、バックコート層、クッション層等が挙げられる。

非感光層は、単層であってもよいし、多層以上であってもよい。

外部応力を受けた場合でも粒子の脱落が抑制され、優れた耐傷性を有する観点から、非感光層は、特定粒子と、バインダーと、を含むことが好ましい。

[0049] 本開示に係る平版印刷版原版が支持体の画像記録層を有する側とは反対側に非感光層を単層有する場合、非感光層の膜厚は、0.5 μm 以上3 μm 以

下であることが好ましく、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

また、非感光層が多層である場合、それぞれの非感光層の膜厚が上記範囲であることが好ましい。

[0050] 本開示に係る平版印刷版原版が非感光層を有する場合、上記特定粒子の含有量は、非感光層の全質量に対して、 $20\text{質量}\%\sim 80\text{質量}\%$ であることが好ましく、より好ましくは、 $30\text{質量}\%\sim 60\text{質量}\%$ である。

[0051] 本開示に係る平版印刷版原版が非感光層を有する場合、非感光層において、上記粒子の面内密度は、好ましくは $100\text{個}/\text{mm}^2\sim 5,000\text{個}/\text{mm}^2$ 、より好ましくは $100\text{個}/\text{mm}^2\sim 3,000\text{個}/\text{mm}^2$ である。

[0052] ー非感光層に含まれるバインダーー

本開示に係る平版印刷版原版が支持体の画像記録層を有する側とは反対側に非感光層を有する場合、非感光層に含まれるバインダーとしては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/*p*-クレゾール（*m*-，*p*-，又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい。）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やレゾール樹脂、ピロガロール、アセトン樹脂、エポキシ樹脂、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリアミド、不飽和共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリル酸塩、カルボキシビニルポリマー、アクリル系樹脂共重合樹脂、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロースアセテート、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、合成ゴム及び天然ゴムよりなる群から選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0053] 非感光層は、例えば、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層であってもよい。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れる観点から、好ましい。

[0054] また、上記非感光層に含まれるバインダーとしては、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリスチレン及びポリエチレンよりなる群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、特定粒子及び上記非感光層に含まれるバインダーが、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリスチレン及びポリエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0055] また、非感光層に含まれるバインダーの含有量としては、非感光層の全質量に対して、10質量%～100質量%であることが好ましく、より好ましくは、40質量%～80質量%である。

[0056] <<SP値>>

特定粒子と上記非感光層に含まれるバインダーの溶解パラメータ（SP値）の差は $4\text{MPa}^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{MPa}^{1/2}$ 以下であることがより好ましい。

本開示において、溶解度パラメーター（SP値）は、沖津法によって求められる値〔単位： $\text{MPa}^{1/2}$ 〕である。沖津法は、従来周知のSP値の算出方法の一つであり、例えば、日本接着学会誌Vol. 29、No. 6（1993年）249～259頁に詳述されている方法である。

[0057] ーその他の成分ー

本開示における非感光層は、特定粒子及びバインダー以外の他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、公知の添加剤が挙げられ、例えば、界面活性剤等が挙

げられる。

[0058] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、アルミニウム支持体を有する。

アルミニウム支持体に用いられる好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であることが好ましい。

[0059] 本開示において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本開示に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来の公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本開示において用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1mm～0.6mmであることが好ましく、0.15mm～0.4mmであることがより好ましく、0.2mm～0.3mmであることが特に好ましい。

[0060] このようなアルミニウム板には、必要に応じて粗面化処理、陽極酸化処理などの表面処理を行ってもよい。アルミニウム支持体の表面処理については、例えば、特開2009-175195号公報の段落0167～0169に詳細に記載されるような、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理、表面の粗面化処理、陽極酸化処理などが適宜、施される。

陽極酸化処理を施されたアルミニウム表面は、必要により親水化処理が施される。

親水化処理としては、特開2009-175195号公報の段落0169に開示されているような、アルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法、フッ化ジルコン酸カリウムあるいは、ポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

また、特開2011-245844号公報に記載された支持体も好ましく用いられる。

[0061] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に、画像記録層を有する。

上記画像記録層は、バインダーポリマーを含むことが好ましい。バインダーポリマーとしては、耐傷性及び膜抜け抑制性の観点から、ガラス転移温度が60℃～230℃の樹脂を含むことが好ましく、ガラス転移温度(T_g)が65℃～225℃の樹脂を含むことがより好ましく、75℃～220℃の樹脂を含むことが更に好ましい。

ガラス転移温度が60℃～230℃の樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本明細書において、T_gは、示差走査熱量計(DSC: Differential scanning calorimetry)により測定される値である。示差走査熱量計(DSC)としては、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社のEXSTAR 6220を用いることができる。

[0062] アセタール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、及び、ウレア結合、ウレタン結合又はアミド結合を主鎖に有する樹脂

画像記録層は、アセタール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、及び、ウレア結合、ウレタン結合又はアミド結合を主鎖に有する樹脂(以下、「特定バインダーポリマー」ともいう。)よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

特定バインダーポリマーは1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

また、画像記録層は、上記特定バインダーポリマーと、後述の赤外線吸収剤と、を含むことが好ましい。

本開示における画像記録層は、例えば、特定バインダーポリマーと、赤外線吸収剤と、を、上記支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥することにより形成することができる。乾燥方法としては特に限定されず、自然乾燥、風乾

、加熱による乾燥等が挙げられる。

また、上記画像記録層は、赤外線レーザーによる像様露光が可能なサーマルポジタイプの画像記録層であることが好ましい。

[0063] 本開示に係る画像記録層は、現像性の観点から、酸基を有する特定バインダーポリマーを含むことが好ましい。特定バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

本開示において、アルカリ可溶性とは、 25°C の 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に可溶であることをいう。

[0064] ここで、上記特定バインダーポリマーは、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸基を含有する単独重合体、これらの共重合体、およびこれらの混合物を包含する。したがって、サーマルポジタイプの感熱層は、アルカリ現像液に接触すると溶解する特性を有する。上記特定バインダーポリマーとしては、下記(1)～(7)の酸基のうち少なくとも一つを高分子の主鎖及び／又は側鎖中に有するものが、アルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。

[0065] (1) フェノール性ヒドロキシ基 ($-\text{Ar}-\text{OH}$)

(2) スルホンアミド基 ($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ 、又は、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ により表される二価の基)

(3) 置換スルホンアミド系酸基 ($-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONH}\text{SO}_2\text{R}$) (以下「活性イミド基」という。)

(4) カルボキシ基 ($-\text{CO}_2\text{H}$)

(5) スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)

(6) リン酸基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)

(7) ホスホン酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)

[0066] 上記(1)～(7)中、 Ar は、置換基を有していてもよい2価のアリール基を表し、 R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

[0067] 上記(1)～(7)より選ばれる酸基を有する特定バインダーポリマーの中でも、(1)フェノール性ヒドロキシ基、(2)スルホンアミド基又は(3)活性イミド基を有する特定バインダーポリマーが好ましく、(1)フェ

ノール性ヒドロキシ基又は（２）スルホンアミド基を有する特定バインダーポリマーが、アルカリ現像液に対する溶解性、膜強度を十分に確保する点から特に好ましい。

また、現像性の観点からは、特定バインダーポリマーに含まれる酸基が、（４）カルボキシ基、（２）スルホンアミド基、及び、（１）フェノール性ヒドロキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも１種の酸基であることが好ましい。

[0068] −ポリウレタン又はポリウレアー

本開示に用いられる特定バインダーポリマーに含まれるポリウレタン又はポリウレアーは、従来公知のものであれば特に制限はないが、例えば、以下のウレアー樹脂や、ウレタン樹脂が好ましく使用される。例えば、国際公開第2015/152209号のウレアー樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

[0069] <<ウレアー樹脂>>

本開示において、主鎖がウレアー結合により形成されているポリマーをウレアー樹脂とする。

本開示において、「ウレアー結合」は、式： $-NR^1CONR^2-$ で表される。本開示においては、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）であることが好ましく、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であることがより好ましい。

[0070] ウレアー結合は、如何なる手段を用いて形成されてもよいが、イソシアネート化合物とアミン化合物との反応で得ることができる。また、1,3-ビス（2-アミノエチル）ウレアー、1,3-ビス（2-ヒドロキシエチル）ウレアー、1,3-ビス（2-ヒドロキシプロピル）ウレアー等のように、末端にヒドロキシ基又はアミノ基を有するアルキル基で置換されたウレアー化合物を原料として合成してもよい。

[0071] 原料として使用する上記イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネー

ト基を2つ以上有するポリイソシアネート化合物であれば特に制限なく使用可能であるが、ジイソシアネート化合物が好ましい。

ポリイソシアネート化合物として、例えば、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネート酸イソホロン、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、9H-フルオレン-2, 7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2, 7-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン等が挙げられる。

[0072] 原料として使用する上記アミン化合物としては、分子内にアミノ基を2つ以上有するポリアミン化合物であれば特に制限なく使用可能であるが、ジアミン化合物が好ましい。

ポリアミン化合物として、例えば、2, 7-ジアミノ-9H-フルオレン、3, 6-ジアミノアクリジン、アクリフラビン、アクリジンイエロー、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4-(フェニルジアゼニル)ベンゼン-1, 3-ジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 3-

ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、1, 7-ジアミノヘプタン、N, N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、m-キシリレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ベンゾグアナミン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン、6-クロロ-2, 4-ジアミノピリミジン、2-クロロ-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

これらのポリアミン化合物にホスゲン又はトリホスゲンを反応させて、ポリイソシアネートを合成し、原料として用いてもよい。

[0073] <<ウレタン樹脂>>

本開示では、主鎖がウレタン結合により形成されているポリマーをウレタン樹脂という。本開示において、「ウレタン結合」は、式： $-O-C(=O)-NR^3-$ で表される。ここ

で、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）であることが好ましく、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

[0074] ウレタン結合は、如何なる手段を用いて形成されてもよいが、イソシアネート化合物とヒドロキシ基を有する化合物との反応により得ることができる。

原料として用いるイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネート化合物が好ましく、ジイソシアネート化合物が更に好ましい。ポリイソシアネート化合物としては、上記ウレタ結合を形成する原料として挙げたポリイソシアネート化合物を挙げることができ

る。

原料として用いるヒドロキシ基を有する化合物としては、ポリオール化合物、アミノアルコール化合物、アミノフェノール化合物、アルキルアミノフェノール化合物等を挙げることができるが、好ましくはポリオール化合物又はアミノアルコール化合物である。

ポリオール化合物は、分子内に少なくとも2つ以上のヒドロキシ基を有する化合物であり、好ましくはジオール化合物である。又、分子内にエステル結合又はエーテル結合を有していてもよい。ポリオール化合物として、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、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、1,4-シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、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(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)等を挙げることができる。

アミノアルコール化合物は、分子内にアミノ基とヒドロキシ基とを有する化合物であり、更に分子内にエーテル結合を有していてもよい。アミノアルコールとして、例えば、アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノ-2-プロパノール等を挙げることができる。

その他に、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホン等のスルホン基を有するジオール化合物またはポリオール化合物を用いてもよい。

[0075] 本開示に用いられるポリウレア又はポリウレタンは、酸基を更に有する。

上記酸基としては、フェノール性ヒドロキシ基、スルホンアミド基、活性イミド基及びカルボキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1つの基であ

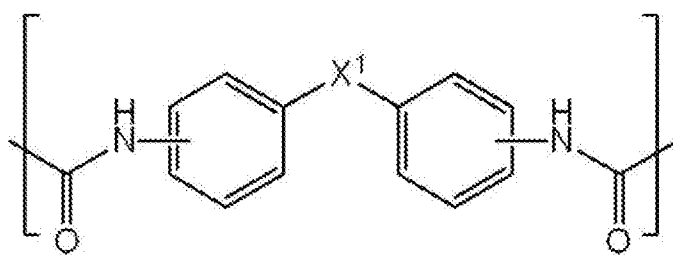
ることが好ましく、フェノール性ヒドロキシ基、スルホンアミド基、及びカルボキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1つの基であることがより好ましく、フェノール性ヒドロキシ基又はスルホンアミド基であることが更に好ましい。

上記酸基は、ポリマーの主鎖、側鎖のどちらに有してもよいが、主鎖に有することが好ましい。

なお、本開示において、主鎖にフェノール性水酸基を有するとは、フェノール性水酸基が結合したアリーレン基を主鎖に有することを意味する。また、主鎖にスルホンアミド基を有するとは、 $-SO_2NH-$ により表される二価の基を主鎖に有することを意味する。

[0076] また、本開示において用いられるポリウレア又はポリウレタンは、下記式1により表される構成単位を含むポリウレタン、及び、下記式1により表される構成単位を含むポリウレアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。

[0077] [化1]



式1

[0078] 式1中、 X^1 は $-CR^2-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

上記式1で表される構成単位は、ポリウレタン又はポリウレアの主鎖に含まれることが好ましい。

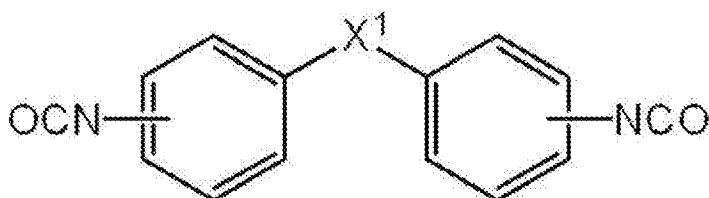
式1中、 X^1 は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ であることが好ましく、 $-CH_2-$ 、又は、 $-O-$ であることがより好ましく、 $-CH_2-$ で有ることが更に好ましい。また X^1 におけるアルキル基のハロゲン原子はハロゲン原子等により置換されていてもよい。

式 1 中、2つのベンゼン環に結合している —NHC(=O)— により表される2つの基は、それぞれ —O— と結合してウレタン結合を形成するか、又は、それぞれ —NH— と結合してウレア結合を形成することが好ましい。

式 1 中、2つのベンゼン環に結合している —NHC(=O)— の結合位置は、特に限定されないが、ベンゼン環における X^1 のメタ位であることが好ましい。

式 1 により表される構成単位は、下記式 1 A により表されるジイソシアネート化合物に由来する構成単位であることが好ましい。ポリウレア又はポリウレタンの製造において、式 1 A により表されるジイソシアネート化合物を、アミン化合物（たとえば、ジアミン化合物）又はアルコール化合物（例えば、ジオール化合物）と反応させることにより、式 1 により表される構成単位を含む、ポリウレア又はポリウレタンを合成することが可能である。

[0079] [化2]

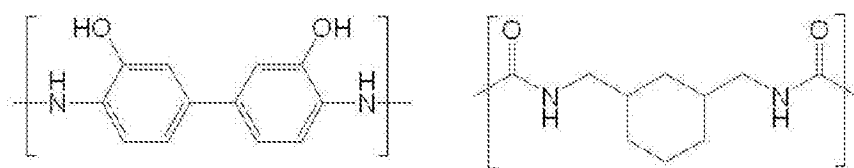


式 1 A

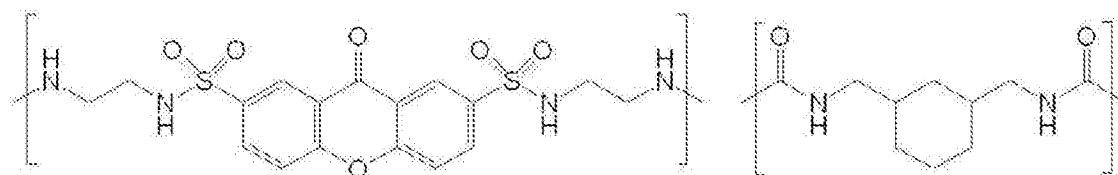
[0080] 以下に本開示において特定バインダーポリマーとして用いられるポリウレタン又はポリウレアの具体例を示すが、本開示は、これらに限定されるものではない。なお、下記式中、括弧の右下の数値は構成単位の含有モル比を表す。また、下記式 PU-1～式 PU-6 は、炭化水素の炭素原子及び水素原子を省略した形での記載としている。

[0081]

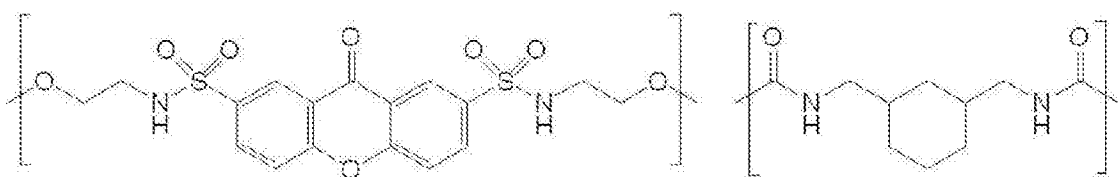
[化3]



式PU-1



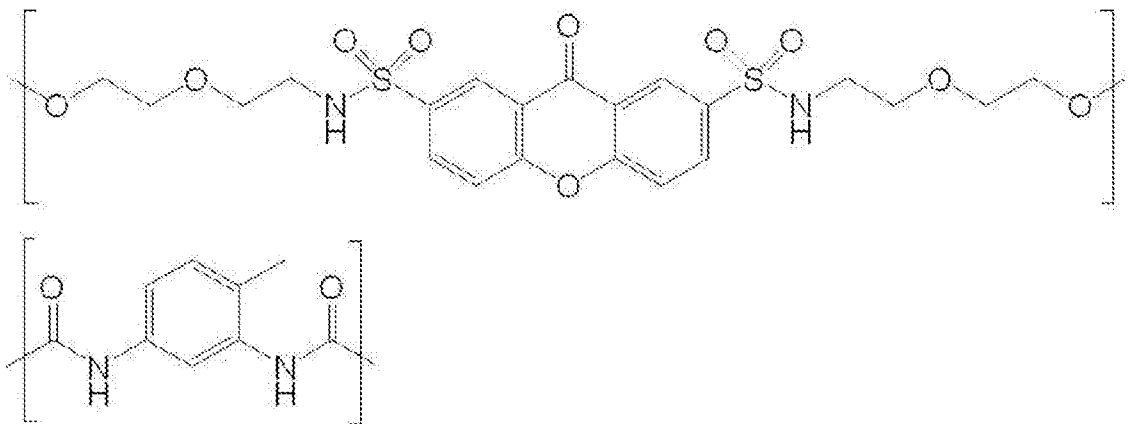
式PU-2



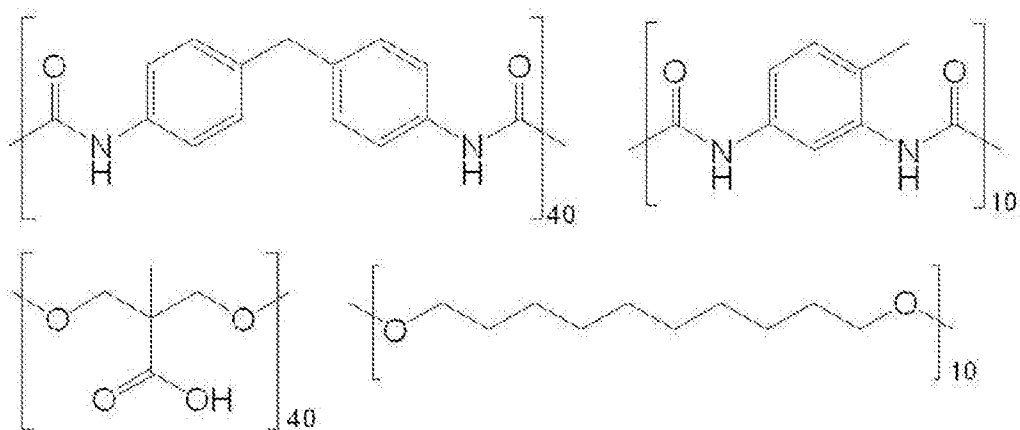
式PU-3

[0082]

[化4]

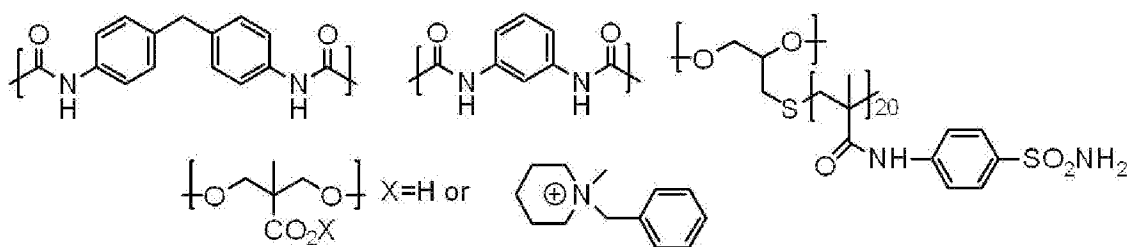


式PU-4



式PU-5

[0083] [化5]



式PU-6

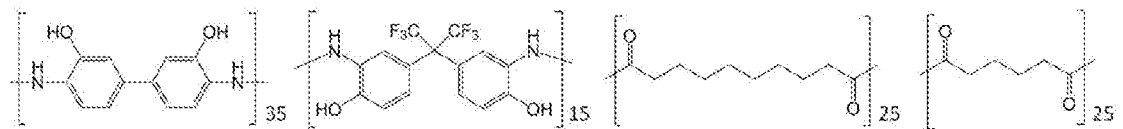
[0084] <<ポリアミド>>

本開示では、特定バインダーポリマーとして、主鎖にアミド結合を有するポリアミド樹脂を用いることができる。例えば、特開2004-15746

1号公報、特開2005-91429号公報に記載されているようなポリマーが好適に用いられる。ただし、アルカリ可溶性のため、上記の酸基を有しており、主鎖にアミド結合を有していれば、これらに限定されるものではない。

これらの具体的な化合物として、下記式PA-1で表されるポリマーが挙げられるが、これに限定されない。

[0085] [化6]



式PA-1

[0086] ーフェノール樹脂ー

特定バインダーポリマーとして用いられるフェノール樹脂としては、重量平均分子量が2,000を超えるフェノール樹脂であることが好ましい。重量平均分子量が2,000を超えるフェノール樹脂は、構成単位としてフェノール、あるいは置換フェノール類を含むフェノール樹脂であり、好ましくはノボラック樹脂である。ノボラック樹脂は、平版印刷版原版において、未露光部において強い水素結合性を生起し、露光部において一部の水素結合が容易に解除されるといった点から好ましく用いられる。

このノボラック樹脂は、分子内に構成単位としてフェノール類を含むものであれば特に制限はない。

本開示におけるノボラック樹脂は、フェノール、以下に示される置換フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応により得られる樹脂であり、フェノール類としては、具体的には、フェノール、イソプロピルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*t*-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3-メチル-4-クロロ-6-*t*-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、*t*-ブチルクレゾール、*t*-アミルクレゾールが挙げられる。好ましくは、*t*-ブチルフェノール、*t*-ブチルクレゾールで

ある。また、アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒドが挙げられる。好ましくは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドである。

より具体的には、本開示におけるノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体（フェノールホルムアルデヒド樹脂）、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、*m*-/*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂）、フェノールとクレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体（フェノール／クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂）等が挙げられる。

また、ノボラック樹脂としては、更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

これらノボラック樹脂の中でも、特に好ましいものとして、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール混合ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

[0087] 上記フェノール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2, 000を超え50, 000以下であり、2, 500～20, 000であることが更に好ましく、3, 000～10, 000であることが特に好ましい。また、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

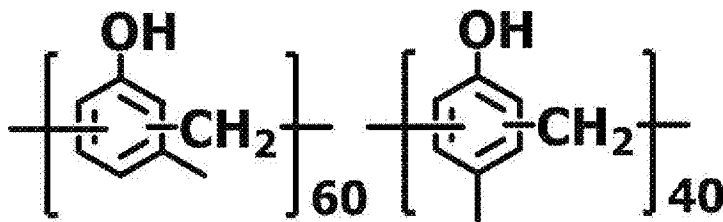
上記数平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

このようなフェノール樹脂は１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

本開示における画像記録層中のフェノール樹脂の含有量は、画像形成性に優れた平版印刷版原版を得る観点から、特定バインダーポリマーの全質量に対し、１質量％～９０質量％が好ましく、５質量％～５０質量％であることがより好ましく、１０質量％～３０質量％であることが特に好ましい。

[0088] 特定バインダーポリマーが、フェノール樹脂である場合、フェノール樹脂の具体例を下記に示すが、本開示は、これらに限定されるものではない。

[0089] [化7]



[0090] <<アクリル樹脂>>

アクリル樹脂は、アクリル化合物由来の構成単位を少なくとも含む樹脂であれば、特に制限はない。アクリル樹脂としては、上記酸性基、アクリロニトリル基、スチレン基を有していてもよいが、現像性の観点から、上記酸性基を有することが好ましい。

また、アクリル樹脂としては、ポジ型平版印刷版原版の画像記録層に用いるものとして公知のものを特に制限なく使用することができる。

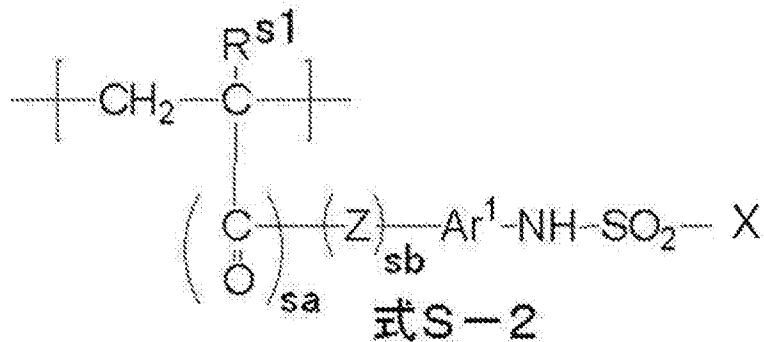
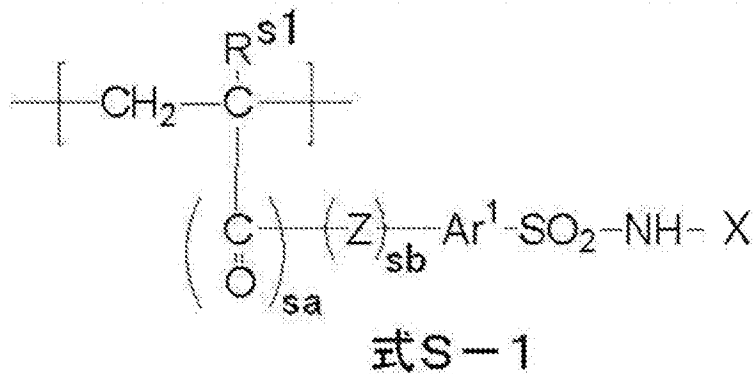
アクリル樹脂は１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

アクリル樹脂としては、酸性基を有するエチレン性不飽和モノマーを１つ以上含むモノマー又はその混合物を重合することによって生成した高分子が好適に用いられる。

[0091] 酸性基を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、又は、下記式により表されるモノマーが好ましく挙げられる。

[0092]

[化8]



[0093] 式S-1及び式S-2中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ は水素原子又はアルキル基を表す。Zは—O—又は— $\text{NR}^{\text{s}2}$ —を表し、ここで $\text{R}^{\text{s}2}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 Ar^1 は、芳香族基を表し、少なくとも1方はヘテロ芳香族基であり、Xは、水素原子又は芳香族基を表す。 s_a 及び s_b はそれぞれ独立に、0又は1を表す。

[0094] 式S-1中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ は水素原子又はアルキル基を表すが、アルキル基は、置換若しくは非置換のアルキル基であり、置換基を有しないものが好ましい。 $\text{R}^{\text{s}1}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられる。 $\text{R}^{\text{s}1}$ は好ましくは水素原子又はメチル基である。

Zは—O—又は— $\text{NR}^{\text{s}2}$ —を表し、好ましくは、— $\text{NR}^{\text{s}2}$ —を表す。ここで $\text{R}^{\text{s}2}$ は、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、又は置換若しくは非置換のアルキニル基を表し、好ましくは水素原子又は非置換のアルキル基であり、より好ましくは水素原子であ

る。

s_a 及び s_b はそれぞれ独立に、0 又は 1 を表し、好ましい態様は、 s_a が 0 で且つ s_b が 1 である場合であり、更に好ましくは s_a 及び s_b がともに 0 の場合であり、特に好ましくは s_a 及び s_b がともに 1 の場合である。

更に詳細には、上記構成単位において、 s_a が 0 で且つ s_b が 1 である場合、 Z は好ましくは 0 である。また、 s_a 及び s_b がいずれも 1 である場合、 Z は好ましくは NR^{s_2} であり、ここで R^{s_2} は、水素原子であることが好ましい。

[0095] Ar^1 は、芳香族基を表し、少なくとも 1 方はヘテロ芳香族基である。 Ar^1 は 2 個の芳香族基である。芳香族基は、芳香環を構成する水素原子の 1 つ又は 2 つが連結基と置き換わって形成された置換基である。

芳香族基における芳香環及び複素芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭化水素芳香環から選択されるものであってもよく、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジンなどの複素芳香環から選択されるものであってもよい。

複数の環が縮合して、例えば、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、インダゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、キナゾリン、ベンゾイミダゾール、又は、ベンゾトリアゾールのような縮合環の態様をとるものであってもよい。

[0096] 芳香族基、ヘテロ芳香族基は、更に置換基を有するものであってもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基又はそのアルキルエステル、スルホン酸基又はそのアルキルエステル、ホスフィン酸基又はそのアルキルエステル、アミノ基

、スルホンアミド基、アミド基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは、これらが複数結合してなる置換基などが挙げられ、置換基が、更にここに挙げた置換基を有するものであってもよい。

[0097] Xは、水素原子又は芳香族基を表す。Xは、好ましくは、水素原子、又は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の炭化水素芳香環から選択される芳香族基であってもよい。

[0098] 式S-1又は式S-2で表される構成単位（ただし、モノマー単位として換算する。）の含有量は、アクリル樹脂におけるモノマー単位の全量に対し、10モル%～100モル%が好ましく、20モル%～90モル%がより好ましく、30モル%～80モル%が更に好ましく、30モル%～70モル%が特に好ましい。

[0099] 上記式S-1で表される構成単位及び上記式S-2で表される構成単位のうち少なくとも1種を有するアクリル樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、10,000～500,000が好ましく、10,000～200,000がより好ましく、10,000～100,000が特に好ましい。また、重量平均分子量（ M_w ）は、10,000～1,000,000が好ましく、20,000～500,000がより好ましく、20,000～200,000が特に好ましい。

[0100] 現像性に優れることから、酸性基を有するエチレン性不飽和モノマーで表される構成単位の含有量は、アクリル樹脂の全質量に対し、1質量%～30質量%が好ましく、5質量%～25質量%がより好ましく、10質量%～20質量%が更に好ましい。

[0101] 上記酸性基を有するエチレン性不飽和モノマー以外の他のモノマーで表される構成単位としては、アルキル（メタ）アクリレート、脂肪族水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル類、スチレン類、N-ビニルピロリドン等の窒素原子含有モノマー、マレイミド類で表される構成単位が挙げられる。これらの他のモノマーで表される構成単位のうち、好適に使用されるモノマーとしては、（メタ）アクリ

ル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、マレイミド化合物、（メタ）アクリロニトリルであり、より好適には（メタ）アクリルアミド、マレイミド化合物である。

[0102] マレイミド構造を形成し得るマレイミド化合物としては、N-置換マレイミドが好ましく、N-置換マレイミドとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-1-ナフチルマレイミド等を挙げることができる。中でも、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドが好ましく、N-フェニルマレイミドがより好ましい。N-置換マレイミドは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0103] 画像記録層は、耐傷性、膜抜け抑制性、及び、現像カス抑制性の観点から、マレイミド構造を有するアクリル樹脂を含むことが好ましく、N-置換マレイミド構造を有するアクリル樹脂を含むことがより好ましい。

N-置換マレイミドに由来する構成単位の含有量は、アクリル樹脂の全質量に対し、50質量%以下が好ましく、5質量%～50質量%がより好ましく、10質量%～40質量%が更に好ましい。

[0104] また、（メタ）アクリルアミドに由来する構成単位を含む場合、上記構成単位の含有量は、アクリル樹脂の全質量に対し、40質量%以下が好ましく、1質量%～40質量%がより好ましく、2質量%～30質量%が更に好ましい。

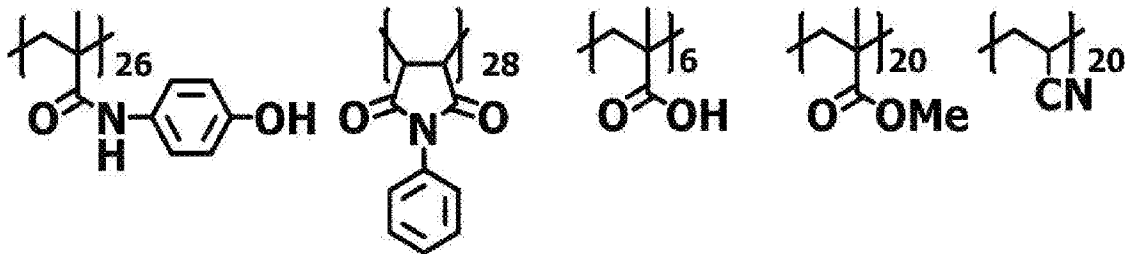
[0105] アクリル樹脂の重量平均分子量としては、2,000以上が好ましく、10,000～100,000がより好ましく、30,000～60,000が更に好ましい。

[0106] 画像記録層中におけるアクリル樹脂の含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%～60質量%が好ましく、5質量%～50質量%がより好ま

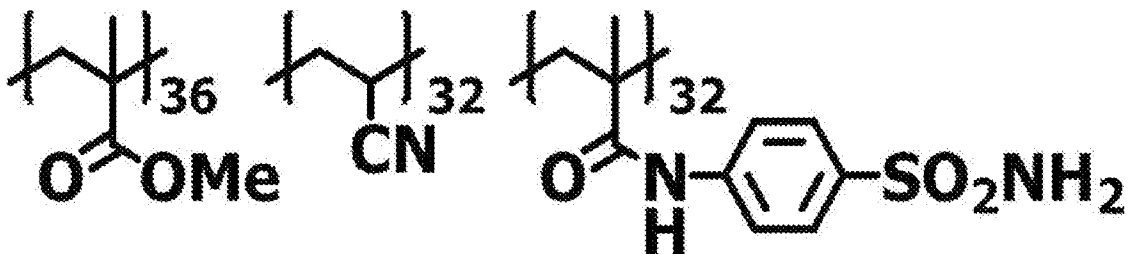
しい。

[0107] 特定バインダーポリマーがアクリル樹脂である場合、アクリル樹脂の具体例を下記に示すが、本開示は、これらに限定されるものではない。下記式中、Meはメチル基を表す。

[0108] [化9]



[0109] [化10]

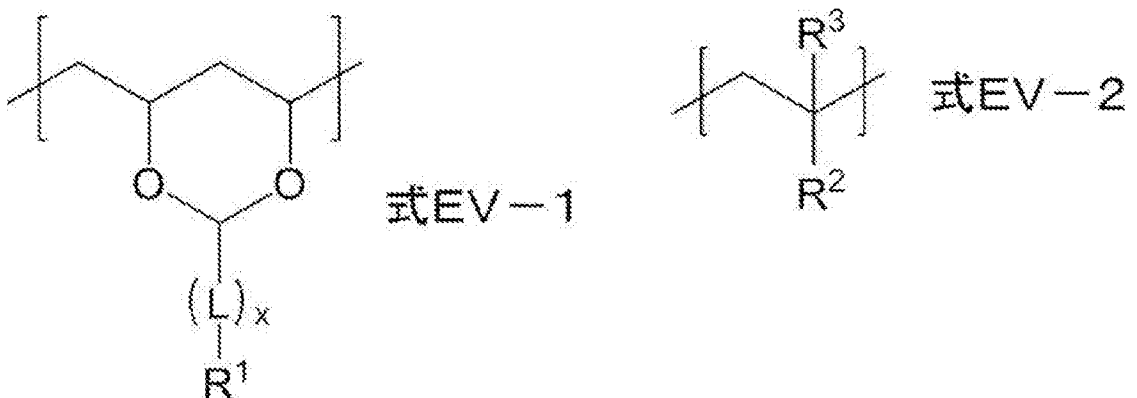


[0110] <<アセタール樹脂>>

本開示における画像記録層は、アセタール樹脂を更に含んでもよい。

アセタール樹脂としては、下記式EV-1及び下記式EV-2により表される構成単位を含む高分子化合物が挙げられる。

[0111] [化11]



[0112] 式EV-1又は式EV-2中、Lは二価の連結基を表し、xは0又は1であり、R¹は少なくとも一つのヒドロキシ基を有する芳香環基又はヘテロ芳香

環基を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい線状又は分岐状、あるいは環状のアルキル基、置換基を有してもよい線状又は分岐状、あるいは環状のアルケニル基、又は、置換基を有してもよい芳香環、若しくは、置換基を有してもよいヘテロ芳香環を表す。

[0113] 式E V-1中、 R^1 は少なくとも一つのヒドロキシ基を有する芳香環又はヘテロ芳香環を表し、ヒドロキシ基はLとの結合部位に対し、オルト、メタ、パラ位のいずれに有していてもよい。

芳香環の好ましい例としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、*o*-、*m*-、*p*-キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、及び、フェナントレニル基が挙げられる。

ヘテロ芳香環の好ましい例としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、及び、チオフェニル基が挙げられる。

これらの芳香環又はヘテロ芳香環は、水酸基以外の置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルキル基、チオアリール基、-SH、アゾアルキル基やアゾフェニル基等のアゾ基、チオアルキル基、アミノ基、エテニル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、又は、複素脂環式基が挙げられる。

R^1 はヒドロキシ基を有するヒドロキシフェニル基又はヒドロキシナフチル基であることが好ましく、ヒドロキシフェニル基であることがより好ましい。

ヒドロキシフェニル基としては、2-、3-、又は、4-ヒドロキシフェニル基が挙げられる。

ヒドロキシナフチル基としては、2, 3-, 2, 4-, 又は、2, 5-ジヒドロキシナフチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシナフチル基、及び、ヒドロキシナフチル基が挙げられる。

ヒドロキシフェニル基又はヒドロキシナフチル基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

[0114] 式E V-1中、Lは二価の連結基を表し、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=S)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-NH-NH-$ 、又は、これらの結合により表される基を表すことが好ましい。

上記アルキレン基、アリーレン基、又は、ヘテロアリーレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、及び、ホスホン酸基又はその塩が挙げられる。

Lは、アルキレン基、アリーレン基、又は、ヘテロアリーレン基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又は、フェニレン基であることが更に好ましい。

[0115] 式E V-2中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい線状又は分岐状、あるいは環状のアルキル基、置換基を有してもよい線状又は分岐状、あるいは環状のアルケニル基、又は、置換基を有してもよい芳香環、若しくは、置換基を有してもよいヘテロ芳香環を表す。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メトキシブチル基、イソヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及び、メチルシクロヘキシル基が挙げられる。

アルケニル基としては、エテニル基、 n -プロペニル基、 n -ブテニル基

、*n*－ペンテニル基、*n*－ヘキセニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、ネオペンテニル基、1－メチルブテニル基、イソヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、及び、メチルシクロヘキセニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子が挙げられる。

芳香環としては、好ましくは、フェニル基、ベンジル基、トリル基、*o*－、*m*－、*p*－キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、及び、フェナントレニル基等のアリール基が挙げられる。

ヘテロ芳香環としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、及び、チオフェニル基等が挙げられる。

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子又はメチル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。

[0116] 上記アルキル基、アルケニル基、芳香環又はヘテロ芳香環における置換基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、チオアルキル基、及び、－SHが挙げられる。

芳香環又はヘテロ芳香環は、置換基として、アリーロキシ基、チオアリール基、アゾアルキル基及びアゾアリール基等のアゾ基、又は、アミノ基、を有していてもよい。

[0117] 式EV－1により表される構成単位の含有量（ただし、モノマー単位として換算する。）は、高分子化合物におけるモノマー単位の全量に対し、10モル％以上が好ましく、10モル％～55モル％がより好ましく、15モル％～45モル％が更に好ましく、20モル％～35モル％が特に好ましい。

式EV－2により表される構成単位の含有量（ただし、モノマー単位として換算する。）は、高分子化合物におけるモノマー単位の全量に対し、15モル％以上が好ましく、15モル％～60モル％がより好ましく、20モル％～50モル％が更に好ましく、25モル％～45モル％が特に好ましい。

[0118] また、式EV－1により表される構成単位、及び、式EV－2により表される構成単位の合計含有量（ただし、モノマー単位として換算する。）は、

高分子化合物におけるモノマー単位の全量に対し、50モル%～90モル%が好ましく、60モル%～80モル%がより好ましく、65モル%～75モル%が更に好ましい。

[0119] 上記アセタール樹脂の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく、10,000～500,000がより好ましく、10,000～300,000が更に好ましい。

[0120] このようなアセタール樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0121] <<含有量>>

本開示における特定バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全質量に対し、5質量%～75質量%であることが好ましく、10質量%～60質量%であることがより好ましく、15質量%～50質量%であることが更に好ましい。

上記画像記録層が、上層及び下層を有する重層構造である場合、上記特定バインダーポリマーは、下層に少なくとも含有されることが好ましい。下層における上記特定バインダーポリマーの含有量としては、下層の全質量に対し、3質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることが更に好ましい。

[0122] ー赤外線吸収剤ー

上記画像記録層は、赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

赤外線吸収剤としては、赤外光を吸収し熱を発生する顔料又は染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収剤として知られる種々の顔料又は染料を用いることができる。

[0123] 染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリ

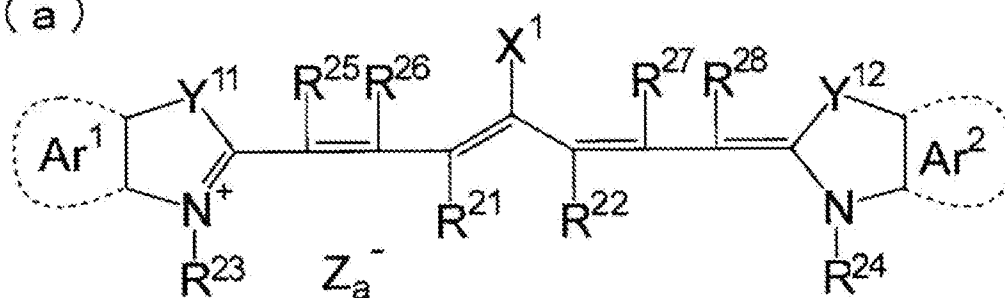
リウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

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、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素、インドレニンシアニン色素がより好ましく挙げられる。

特に好ましい染料は、下記式（a）で表されるシアニン色素である。

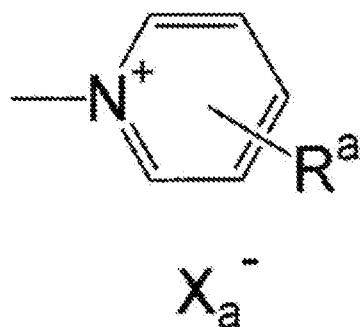
[0124] [化12]

式（a）



[0125] 式（a）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、ジアリールアミノ基（ $-NPh_2$ ）、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。 X^2 は、酸素原子又は硫黄原子を示す。 L^1 は、炭素数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

[0126] [化13]



[0127] 上記式中、 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及び、ハロゲン原子より

なる群から選択される置換基を表す。

[0128] R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。ポジ型平版印刷版原版の保存安定性から、 R^{21} 及び R^{22} は、炭素数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^{21} と R^{22} とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

[0129] A_{r1} 及び A_{r2} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数 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^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素数 12 以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素数 12 以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z_{a-} は、対アニオンを示す。但し、式 (a) で示されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、 Z_{a-} は必要ない。好ましい Z_{a-} は、ポジ型平版印刷版原版の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

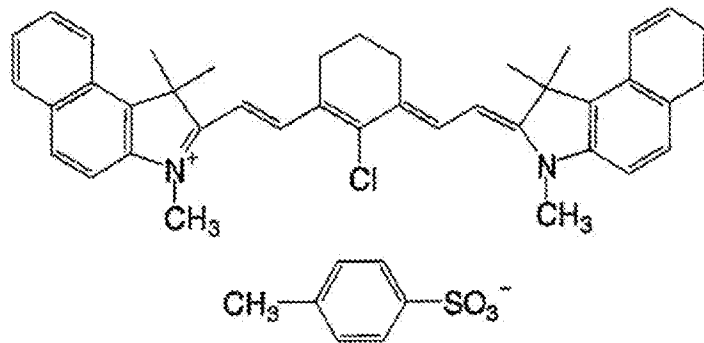
[0130] 好適に用いることのできる式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落 0017～0019、特開 2002-40638 号公報の段落 0012～0038、特開 2002-23360 号公報の段落 0012～0023 に記載されたものを挙げることが

できる。

画像記録層が含有する赤外線吸収剤として特に好ましくは、以下に示すシアニン染料Aである。

[0131] [化14]

シアニン染料A



[0132] 赤外線吸収剤の含有量としては、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～30質量%であることがより好ましく、1.0質量%～30質量%であることが特に好ましい。添加量が0.01質量%以上であると、高感度となり、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

[0133] 上記画像記録層が、上層及び下層を有する重層構造である場合、下層に赤外線吸収剤を含有させることで、露光感度が向上する。

下層における赤外線吸収剤の添加量としては、下層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～30質量%であることがより好ましく、1.0質量%～10質量%であることが特に好ましい。添加量が0.01質量%以上であることで感度が改良され、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

[0134] [酸発生剤]

本開示における画像記録層は、得られる平版印刷版原版における感度向上の観点から、酸発生剤を含有することが好ましい。

本開示において酸発生剤とは、光又は熱により酸を発生する化合物であり、赤外線の照射や、100℃以上の加熱によって分解し酸を発生する化合物

を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が 2 以下の強酸であることが好ましい。この酸発生剤から発生した酸によって、平版印刷版原版における露光部画像記録層への現像液の浸透性が高くなり、画像記録層のアルカリ水溶液に対する溶解性がより向上するものである。

本開示における画像記録層において好適に用いられる酸発生剤としては、国際公開第 2016/047392 号の段落 0116 から段落 0130 に記載の酸発生剤が挙げられる。

中でも、感度と安定性の観点から、酸発生剤としてオニウム塩化合物を用いることが好ましい。以下、オニウム塩化合物について説明する。

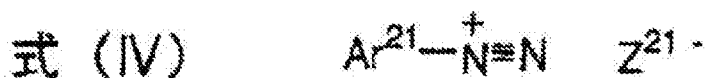
本開示において好適に用い得るオニウム塩化合物としては、赤外線露光、及び、露光により赤外線吸収剤から発生する熱エネルギーにより分解して酸を発生する化合物として知られる化合物を挙げることができる。本開示に好適なオニウム塩化合物としては、感度の観点から、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する、以下に述べるオニウム塩構造を有するものを挙げることができる。

本開示において好適に用いられるオニウム塩としては、公知のジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジニウム塩等が挙げられ、中でも、トリアリールスルホニウム、又は、ジアリールヨードニウムのスルホン酸塩、カルボン酸塩、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- などが好ましい。

本開示において酸発生剤として用い得るオニウム塩としては、下記式 I I ~ V で表されるオニウム塩が挙げられる。

[0135]

[化15]



[0136] 上記式 I I I 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数12個以下のアルキル基、炭素数12個以下のアルコキシ基、又は炭素数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} は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、スルホン酸イオン、及び、ペルフルオロアルキルスルホン酸イオン等フッ素原子を有するスルホン酸イオンよりなる群から選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、アリールスルホン酸イオン、及びペルフルオロアルキルスルホン酸である。

上記式 I V 中、 Ar^{21} は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数6～12のアリールアミノ基又は、ジアリールアミノ基（2つのアリール基の炭素数が、それぞれ独立に、6～12）が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

上記式 V 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。好まし

い置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は炭素数1～12のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{3+} は Z^{1+} と同義の対イオンを表す。

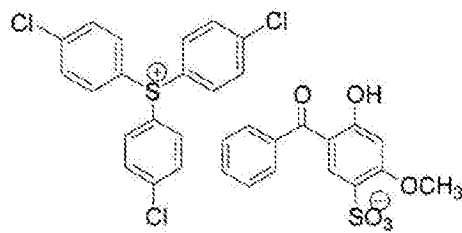
[0137] 本開示における画像記録層において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例は、国際公開第2016/047392号の段落0121～段落0124に記載された化合物と同様である。

[0138] また、上記式ⅠⅠⅠ～式Ⅴで表される化合物の別の例としては、特開2008-195018号公報の段落0036～0045において、ラジカル重合開始剤の例として記載の化合物を、本開示に係る酸発生剤として好適に用いることができる。

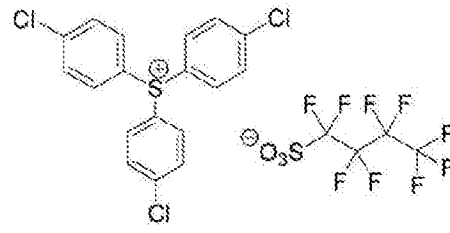
[0139] 本開示に用いる酸発生剤のより好ましい例として、下記化合物（PAG-1）～（PAG-5）が挙げられる。

[0140]

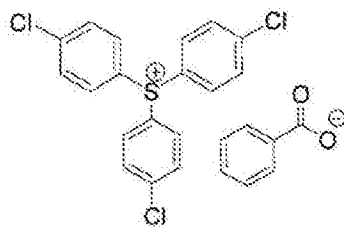
[化16]



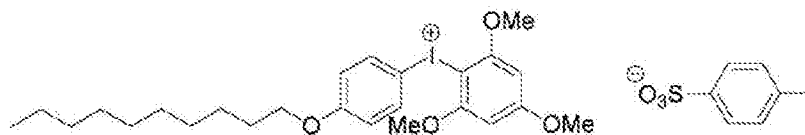
PAG-1



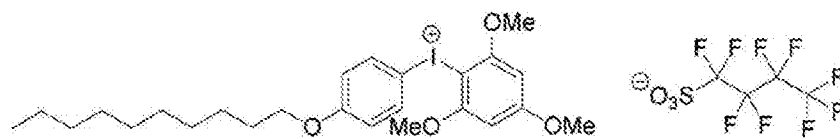
PAG-2



PAG-3



PAG-4



PAG-5

[0141] これらの酸発生剤を本開示における画像記録層に含有させる場合、これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

酸発生剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～40質量%がより好ましく、0.5質量%～30質量%が更に好ましい。含有量が上記範囲において、酸発生剤添加の効果である感度の向上が見られると共に、非画像部における残膜の発生が抑制される。

[0142] 〔酸増殖剤〕

本開示における画像記録層は、酸増殖剤を含有してもよい。本開示における酸増殖剤とは、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、酸触媒の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、酸触媒反応によって分解し、再び酸を発生する。1反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感度が向上する。この発生する酸の強度は、酸解離定数（ pK_a ）として3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。酸解離定数として3以下であれば、酸触媒による脱離反応を引き起こしやすい。

このような酸触媒に使用される酸としては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルスルホン酸等が挙げられる。

[0143] 使用可能な酸増殖剤は、国際公開第2016/047392号の段落0133から段落0135に記載されたものと同様である。

[0144] これらの酸増殖剤を画像記録層中に添加する場合の含有量としては、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～20質量%が好ましく、0.01質量%～10質量%がより好ましく、0.1質量%～5質量%が更に好ましい。酸増殖剤の含有量が上記範囲において、酸増殖剤を添加する効果が充分に得られ、感度向上が達成されるとともに、画像部の膜強度低下が抑制される。

[0145] 〔その他の添加剤〕

本開示における画像記録層は、その他の添加剤として、現像促進剤、界面活性剤、焼き出し剤、着色剤、可塑剤、ワックス剤等を含んでもよい。

[0146] ー現像促進剤ー

本開示における画像記録層には、感度を向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加してもよい。

酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物とし

ては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては、無水酢酸などが挙げられる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、2, 2'-ビスヒドロキシスルホン、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されており、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類の画像記録層の全質量に占める割合は、0.05質量%~20質量%が好ましく、0.1質量%~15質量%がより好ましく、0.1質量%~10質量%が特に好ましい。

[0147] ー界面活性剤ー

本開示における画像記録層には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載され

ているような両性界面活性剤、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特開2003-57820号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両性活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

界面活性剤の画像記録層の全質量に占める割合は、0.01質量%～15質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましく、0.05質量%～2.0質量%が更に好ましい。

[0148] ー焼出し剤／着色剤ー

本開示における画像記録層には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼出し剤及び着色剤としては、例えば、特開2009-229917号公報の段落0122～0123に詳細に記載され、ここに記載の化合物を本開示においても適用しうる。

これらの染料は、画像記録層の全質量に対し、0.01～10質量%の割合で添加することが好ましく、0.1質量%～3質量%の割合で添加することがより好ましい。

[0149] ー可塑剤ー

本開示における画像記録層には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を添加してもよい。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン

酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

これらの可塑剤は、画像記録層の全固形分に対し、0.5質量%～10質量%の割合で添加することが好ましく、1.0質量%～5質量%の割合で添加することがより好ましい。

[0150] ワックス剤

本開示における画像記録層には、傷に対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第6,117,913号明細書、特開2003-149799号公報、特開2003-302750号公報、又は、特開2004-12770号公報に記載されているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることができる。

添加量として好ましいのは、画像記録層の全質量に対する割合が0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0151] <オーバーコート層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層上に、オーバーコート層を更に有することが好ましく、上記オーバーコート層が、オモテ面の最外層であってもよい。

[0152] オーバーコートの成分としては、アルカリ可溶性のポリウレタン樹脂、アセタール樹脂等が挙げられ、ポリマー主鎖にカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂が好ましく挙げられる。

上記ポリウレタン樹脂を作製するイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが、ジオールとしては、3,5-ジヒドロキシ安息香酸又は2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸が好ましい。

アセタール樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラールPVB等が挙げられる。

[0153] 本開示に係る平版印刷版原版においては、オーバーコート層の厚さは0.2 μm ~ 10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.3 μm ~ 5 μm 、更に好ましくは0.5 μm ~ 3 μm である。

[0154] 平版印刷版原版は、各構成層の塗布液を通常の方法に従って塗布、乾燥して各構成層を形成することにより製造することができる。塗布には、ダイコート法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法など用いられる。

[0155] <重層構造の平版印刷版原版>

本開示に係る平版印刷版原版は、上記画像記録層が、上層及び下層からなる重層であってもよい。

本開示において、このような下層及び上層を有する平版印刷版原版を、「重層構造の平版印刷版原版」ともいう。

下層及び上層は、2つの層を分離して形成することが好ましい。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる成分と、上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、又は、上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去する方法等が挙げられる。後者の方法を併用することにより、層間の分離が一層良好に行われることになるため好ましい。

上記特定バインダーポリマーは、下層又は上層のいずれかに含まれていることが好ましく、下層に含まれることがより好ましい。

以下、これらの方法について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

[0156] 下層に含まれる成分と上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上層用塗布液を塗布する際に、下層に含まれる成分のいずれもが不溶な溶剤系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、下層成分として、上層成分である特定バインダーポリマーを溶解するメチルエチルケトン

や1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分を選択し、上記下層成分を溶解する溶剤系を用いて下層を塗布、乾燥し、その後、特定バインダーポリマーを含む上層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布、乾燥することにより二層化が可能になる。

[0157] 次に、2層目（上層）を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。

[0158] 本開示に係る平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分の乾燥後の塗布量は、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.6 \text{ g/m}^2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることがより好ましい。 0.5 g/m^2 以上であると、耐刷性に優れ、 4.0 g/m^2 以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

また、上層成分の乾燥後の塗布量は、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.08 \text{ g/m}^2 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。 0.05 g/m^2 以上であると、現像ラチチュード、及び、耐傷性に優れ、 1.0 g/m^2 以下であると、感度に優れる。

下層及び上層を合わせた乾燥後の塗布量としては、 $0.6 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.7 \text{ g/m}^2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることがより好ましい。 0.6 g/m^2 以上であると、耐刷性に優れ、 4.0 g/m^2 以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

[0159] <<下層>>

本開示における重層構造の平版印刷版原版の下層は、熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する赤外線感応性のポジ型記録層であることが好ましい。

下層における熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する機構には特に制限はなく、バインダー樹脂を含み、加熱された領域の溶解性が向上するも

のであれば、いずれも用いることができる。画像形成に利用される熱としては、赤外線吸収剤を含む下層が露光された場合に発生する熱が挙げられる。

熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する下層としては、例えば、ノボラック、ウレタン等の水素結合能を有するアルカリ可溶性樹脂を含む層、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層などが好ましく挙げられる。

[0160] また、下層に、更に赤外線吸収剤を添加することにより、下層で発生する熱も画像形成に利用することができる。赤外線吸収剤を含む下層の構成としては、例えば、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と酸発生剤とを含む層などが好ましく挙げられる。

[0161] ー水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂ー

下層には、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を含有することで、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂が有する極性基との間に相互作用が形成され、ポジ型の感光性を有する層が形成される。

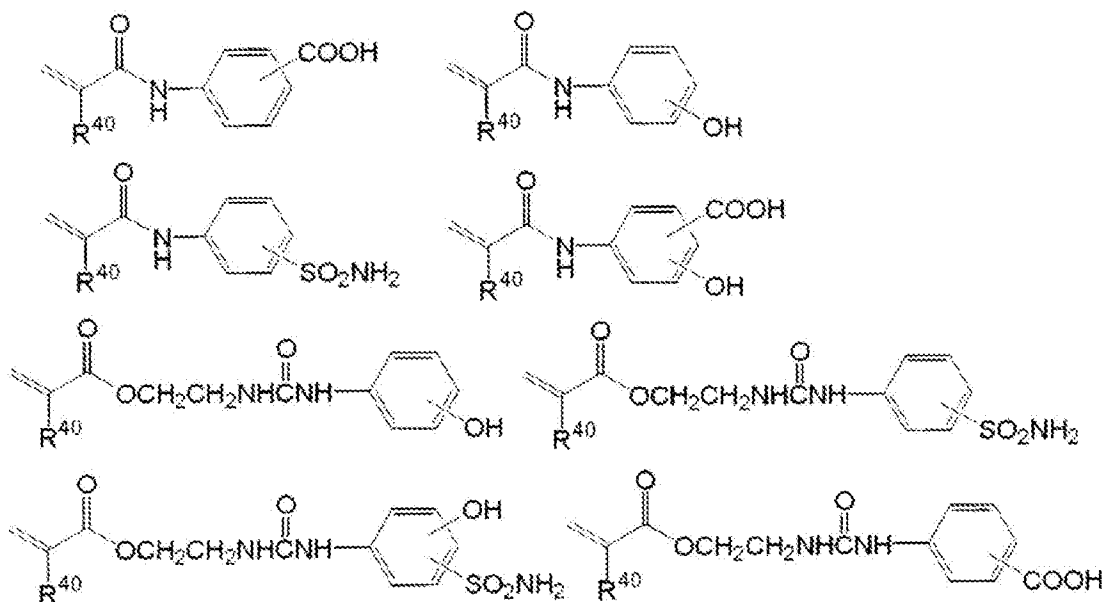
一般的な水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂については以下に詳述するが、中でも、例えば、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂等を好ましく挙げるができる。

本開示において用いることができる水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものであれば特に制限はないが、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、又は、これらの混合物であることが好ましい。

このような酸性基を有する水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の官能基を有することが好ましい。したがって、このような樹脂は、上記官能基を有するエチレン性不飽和モノマーを1つ以上含

むモノマー混合物を共重合することによって好適に生成することができる。
 上記官能基を有するエチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸の他に、下式で表される化合物及びその混合物が好ましく例示できる。なお、下式中、 R^{40} は水素原子又はメチル基を表す。

[0162] [化17]



[0163] 本開示において用いることができる水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、上記重合性モノマーの他に、他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物であることが好ましい。この場合の共重合比としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の官能基を有するモノマーのようなアルカリ可溶性を付与するモノマーを10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。アルカリ可溶性を付与するモノマーの共重合成分が10モル%以上であると、アルカリ可溶性が十分得られ、また、現像性に優れる。

[0164] 使用可能な他の重合性モノマーとしては、下記に挙げる化合物を例示することができる。

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロ

ヘキシル、メタクリル酸ベンジル、等のアルキルアクリレートやアルキルメタクリレート。2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のその他の窒素原子含有モノマー。N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2,6-ジエチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、等のマレイミド類。

これらの他のエチレン性不飽和モノマーのうち、好適に使用されるのは、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、マレイミド類、(メタ)アクリロニトリルである。

[0165] また、アルカリ可溶性樹脂としては、本開示に係る画像記録層の任意成分としてあげたその他のバインダーポリマーとして挙げたノボラック樹脂も好ましく挙げられる。

また、上記の水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を本開示における画像記録層に用いることも可能である。

[0166] 更に、本開示における下層中には、本開示に係る効果を損なわない範囲で他の樹脂を併用することができる。下層自体は、特に非画像部領域において、アルカリ可溶性を発現することを要するため、この特性を損なわない樹脂を選択する必要がある。この観点から、併用可能な樹脂としては、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂が挙げられ、中でも、例えば、ポリアミド樹脂、エ

ポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂等を好ましく挙げることができる。

また、混合する量としては、上記水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂に対して50質量%以下であることが好ましい。

[0167] 上記水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が2,000以上、かつ数平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5,000~300,000で、かつ数平均分子量が800~250,000であることがより好ましい。また、上記アルカリ可溶性樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1~10であることが好ましい。

本開示に係る下層におけるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本開示における下層の全固形分中に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、下層の全質量に対し、2.0質量%~99.5質量%であることが好ましく、10.0質量%~99.0質量%であることがより好ましく、20.0質量%~90.0質量%であることが更に好ましい。アルカリ可溶性樹脂の添加量が2.0質量%以上であると画像記録層（感光層）の耐久性に優れ、また、99.5質量%以下であると、感度、及び、耐久性の両方に優れる。

[0168] —その他の成分—

その他、重層構造の平版印刷版原版における下層は、酸発生剤、酸増殖剤、現像促進剤、界面活性剤、焼き出し剤／着色剤、可塑剤、ワックス剤等を含んでもよい。

これらの成分は、前述した、本開示における画像記録層において用いられるそれぞれの成分を同様に用いることができ、好ましい態様も同様である。

[0169] <<上層>>

平版印刷版原版が重層構造である場合、本開示における重層構造の平版印刷版原版の上層は、熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する赤外線感応性のポジ型画像記録層であることが好ましい。

上層における熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する機構には特に制限はなく、バインダー樹脂を含み、加熱された領域の溶解性が向上するものであれば、いずれも用いることができる。画像形成に利用される熱としては、赤外線吸収剤を含む下層が露光された場合に発生する熱が挙げられる。

熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する上層としては、例えば、ノボラック、ウレタン等の水素結合能を有するアルカリ可溶性樹脂を含む層、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、アブレーション抑制可能な化合物を含む層、などが好ましく挙げられる。

[0170] <下塗層>

本開示に係る平版印刷版原版は、必要に応じて、支持体と画像記録層との間に下塗層を有することができる。

下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン等のアミノ基を有するホスホン酸類、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスフィン酸、アミノ酸類、並びに、ヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等が好ましく挙げられる。また、これら下塗層成分は、1種単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。下塗層に使用される化合物の詳細、下塗層の形成方法は、特開2009-175195号公報の段落0171～0172に記載され、これらの記載は本開示にも適用される。

下塗層の被覆量は、 $2\text{ mg/m}^2 \sim 200\text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。被覆量が上記範囲であると、十分な耐刷性能が得られる。

[0171] [平版印刷版原版積層体]

本開示に係る平版印刷版原版積層体は、本開示に係る平版印刷版原版を積層してなる積層体であり、本開示に係る平版印刷版原版を複数枚積層してなり、上記平版印刷版原版の画像記録層を有する側における最外層と、他の平版印刷版原版の画像記録層を有する側とは反対側における最外層とを、直接接触させて積層させた平版印刷版原版積層体であることが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版積層体は、本開示に係る平版印刷版原版を合紙を介さずに複数枚積層してなる積層体であることが好ましい。

積層枚数としては、特に制限はないが、2枚～500枚であることが好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版積層体は、本開示に係る平版印刷版原版が有する特性の故に、多重給版の防止性、擦れ傷防止性においても優れており、また、集積ズレが生じ難いという特性を有する。

[0172] (平版印刷版の作製方法)

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程（以下、「画像露光工程」ともいう）、及び、露光された上記ポジ型平版印刷版原版をpH13.5以下の現像液を用いて現像する現像工程、をこの順で含む。

以下、本開示に係る作製方法の各工程について詳細に説明する。

[0173] <画像露光工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、画像露光工程を含む。

本開示に係る平版印刷版原版的画像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーがより好ましい。中でも、本開示においては、波長750nm～1,400nmの赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーにより画像露光されることが特に好ましい。

レーザーの出力は、100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20μ秒以内であることが好ましい。

平版印刷版原版に照射されるエネルギーは、10mJ/cm²～300mJ/cm²であることが好ましい。上記範囲であると、画像記録層のアルカリ水溶液に対する溶解性が十分に向上し、また、レーザーアブレーションを抑制し、画像の損傷を防ぐことができる。

[0174] 本開示における露光は、光源の光ビームをオーバーラップさせて露光する

ことができる。オーバーラップとは、副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表したとき、FWHM／副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本開示ではこのオーバーラップ係数が、0.1以上であることが好ましい。

[0175] 本開示において使用することができる露光装置の光源の走査方式は、特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

[0176] <現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、露光された上記平版印刷版原版をpH13.5以下の現像液を用いて現像する現像工程を含む。

現像工程に使用される現像液のpHとしては、11以下であることが好ましい。

現像工程に使用される現像液としては、13.5以下の現像液であれば特に限定されない。

上記現像液は、水溶液であることが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、pHが13.5を超える現像液を用いて現像を行ってもよい。例えば、特開2003-1956号公報の段落0270～0292に記載の現像液など、公知の現像液を用いて現像することもできる。

[0177] また、現像性の向上のため、現像液は界面活性剤を含んでもよい。

上記現像液に用いられる界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性の界面活性剤のいずれも用いることができるが、既述のように、アニオン性、ノニオン性の界面活性剤が好ましい。

本開示において現像液に用いられるアニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性界面活性剤としては、特開2013-134341号公報の段

落 0 1 2 8 ~ 0 1 3 1 に記載の物を使用することができる。

- [0178] また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、H L B 値が、6 以上であることが好ましく、8 以上であることがより好ましい。

上記現像液に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン界面活性剤が好ましく、スルホン酸又はスルホン酸塩を含有するアニオン性界面活性剤及び、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するノニオン界面活性剤が特に好ましい。

界面活性剤は、単独又は組み合わせて使用することができる。

界面活性剤の現像液中における含有量は、0. 0 1 質量% ~ 1 0 質量% が好ましく、0. 0 1 質量% ~ 5 質量% がより好ましい。

- [0179] 現像工程に使用される現像液は、p H 1 3. 5 以下の現像液であれば特に限定されないが、p H 1 1 以下の現像液であることが好ましく、p H 8. 0 ~ p H 1 0. 0 の現像液であることがより好ましく、p H 9. 0 ~ p H 9. 9 の現像液であることが更に好ましい。

p H 8. 0 ~ p H 1 0. 0 の現像液のような比較的低 p H の現像液を用いる場合、例えば p H が 1 2 前後の高 p H の現像液と比較して、例えば大気中の C O₂ の溶解等に由来する p H の低下が抑制されやすい。すなわち、低 p H であることにより現像液の使用時又は保管時における安定性に優れるといえる。

低 p H の現像液において、上記の様に現像液における p H の低下が抑制されることにより、現像性低下、現像カス発生等が抑制される。

また、上記低 p H の現像液における p H を初期値に保つために、現像液を緩衝液とすることも好ましい。緩衝液としては、特に炭酸塩緩衝系とすることが好ましい。

本開示において、炭酸塩緩衝系とは、緩衝剤として炭酸イオン及び炭酸水素イオンを含有する緩衝液をいう。

炭酸イオン及び炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後に p

Hを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0180] 炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、現像液の全質量に対して、0.3質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～10質量%がより好ましく、1質量%～5質量%が特に好ましい。総量が0.3質量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、20質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、更に現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

[0181] また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部画像記録層の溶解を補助する目的で、補足的に他のアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらの他のアルカリ剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

上記現像液には上記の他に、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。ただし、水溶性高分子化合物を添加すると、特に現像液が疲労した際に版面がベトツキやすくなるため、添加しないことが好ましい。

[0182] 湿潤剤としては、特開2013-134341号公報の段落0141に記載の湿潤剤を好適に用いることができる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。湿潤剤は、現像剤の全質量に対し、0.1質量%

～5質量%の量で使用されることが好ましい。

[0183] 防腐剤としては、特開2013-134341号公報の段落0142に記載の防腐剤を好適に用いることができる。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。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て、0.01質量%～4質量%の範囲が好ましい。

[0184] キレート化合物としては、特開2013-134341号公報の段落0143に記載のキレート化合物を好適に用いることができる。キレート剤は現像液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%～1.0質量%が好適である。

[0185] 消泡剤としては、特開2013-134341号公報の段落0144に記載の消泡剤を好適に用いることができる。消泡剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%～1.0質量%の範囲が好適である。

[0186] 有機酸としては、特開2013-134341号公報の段落0145に記載の消泡剤を好適に用いることができる。有機酸の含有量は、現像液の全質量に対して、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。

[0187] 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）、ガソリン、若しくは、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、又は、ハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

[0188] 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等）、ケトン類（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、乳酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、その他（トリエチルホス

フェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等)等が挙げられる。

[0189] また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が好ましい。

[0190] 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%が好ましい。

[0191] 現像の温度は、現像可能であれば特に制限はないが、60℃以下であることが好ましく、15℃~40℃であることがより好ましい。自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液が疲労してくることがあるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。現像及び現像後の処理の一例としては、アルカリ現像を行い、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方法が例示できる。また、他の例としては、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び界面活性剤を含有する水溶液を用いることにより、前水洗、現像及びガム引きを同時に行う方法が好ましく例示できる。よって、前水洗工程は特に行わなくともよく、一液を用いるだけで、更には一浴で前水洗、現像及びガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。現像の後には、スクイズローラ等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。

[0192] 現像工程は、擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像露光後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号公報、特開昭60-59

351号公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像露光後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許5148746号、同5568768号、英国特許2297719号の各明細書に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

[0193] 本開示において使用する回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、更には、平版印刷版原版の支持体における腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報、特開平3-100554号公報に記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン6、6、ナイロン6、10等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は $20\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ 、毛の長さは 5mm ～ 30mm のものが好適に使用できる。

回転ブラシロールの外径は 30mm ～ 200mm が好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は $0.1\text{m}/\text{sec}$ ～ $5\text{m}/\text{sec}$ が好ましい。回転ブラシロールは、複数本用いることが好ましい。

[0194] 回転ブラシロールの回転方向は、平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが逆方向に回転することが好ましい。こ

れにより、非画像部の画像記録層の除去が更に確実となる。更に、回転ブラシロールをブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

[0195] 現像工程の後、連続的又は不連続的に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線等によって行う。

本開示に係る平版印刷版の作製方法において好適に用いられる自動処理機としては、現像部と乾燥部とを有する装置が用いられ、平版印刷版原版に対して、現像槽で、現像とガム引きとが行われ、その後、乾燥部で乾燥されて平版印刷版が得られる。

[0196] また、耐刷性等の向上を目的として、現像後の印刷版を非常に強い条件で加熱することもできる。加熱温度は、 200°C ～ 500°C の範囲である事が好ましい。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる恐れがある。

このようにして得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に好適に用いられる。

実施例

[0197] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均分子量（ M_w ）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。質量平均分子量（ M_w ）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て測定した値である。

[0198] （実施例1～30、並びに、比較例1及び2）

<支持体の作製>

国際公開第2015/152209号の段落0224～0297と同様の方法により支持体を製造した。全ての実施例と比較例にてこの支持体を使用した。

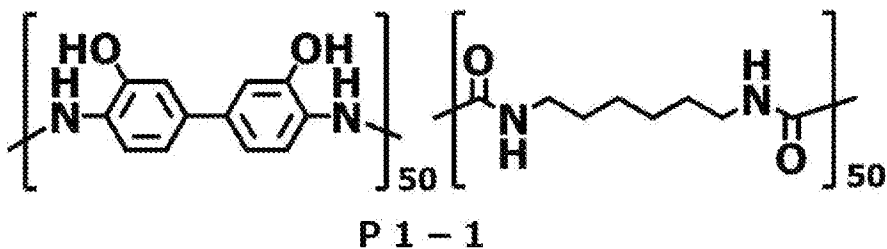
[0199] <特定バインダーポリマーの合成>

〔バインダーポリマーP 1－1〕

バインダーポリマーP 1－1は、特許6 2 4 3 0 1 0号公報の段落0 2 2 1に記載された方法と同様の方法により合成し、下記に示す構成単位を有するバインダーポリマーP 1－1を得た。

なお、下記構成単位中、括弧の添字は各構成単位の含有量（モル比）を表す。以下同様である。

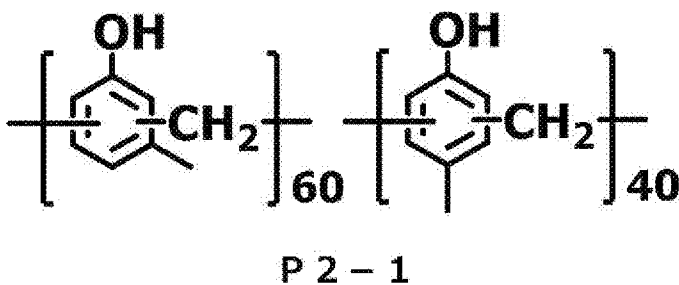
[0200] [化18]



[0201] 〔バインダーポリマーP 2－1〕

バインダーポリマーP 2－1は、下記に示す構成単位を有するバインダーポリマー（市販品）（住友ベークライト（株）製、商品名；スミライトレジンP R 5 4 0 4 6）を使用した。

[0202] [化19]

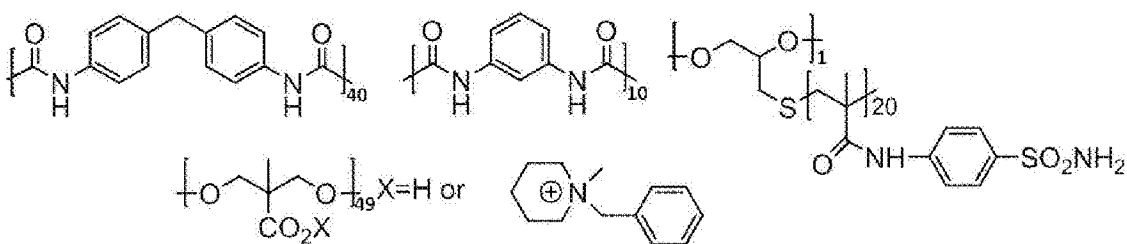


[0203] 〔バインダーポリマーP 3－1〕

バインダーポリマーP 3－1は、特開2 0 1 1－1 8 6 1 3 9号公報に記載された方法により、下記に示す構成単位を有するバインダーポリマーP 3－1を合成した。

[0204]

[化20]

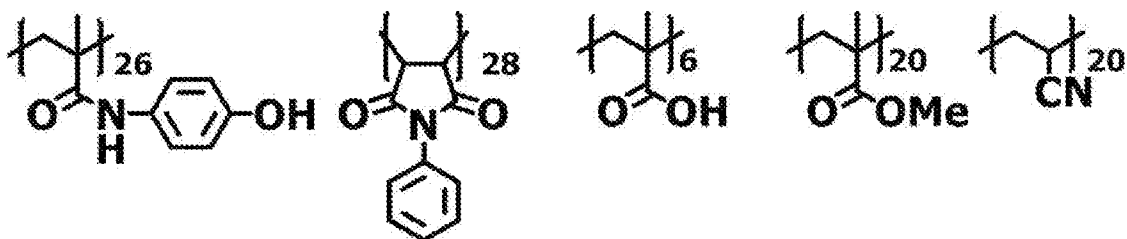


P 3 - 1

[0205] [バインダーポリマーP 4 - 1]

窒素気流下、N-フェニルマレイミド26、25g、アクリロニトリル7.95g、アクリルアミド10.65g、メタクリル酸4.3gを2-メトキシエタノール133.1gに加え、70℃に加熱した後、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.25gを加えて8時間重合反応を行った。反応液を精製したのち、重量平均分子量43,000下記に示す構成単位を有するバインダーポリマーP 4 - 1を得た。

[0206] [化21]



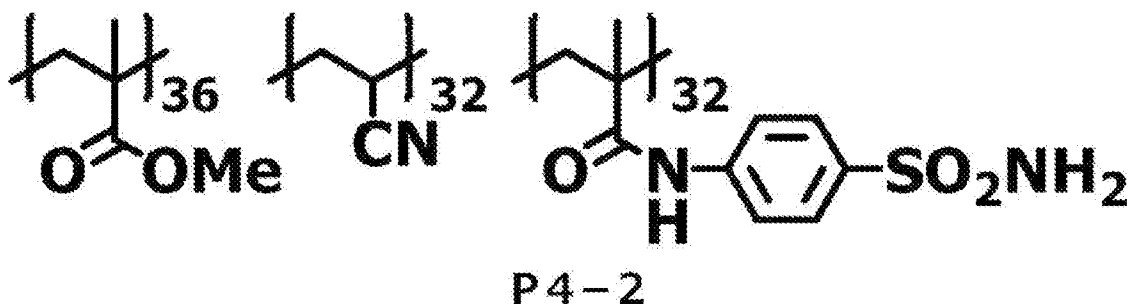
P 4 - 1

[0207] [バインダーポリマーP 4 - 2]

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、N,N'-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬（株）製）5.80gを秤量し、窒素フローしながら65℃で30分攪拌した。次いで滴下ロートに4-メタクリルアミドベンゼンスルホンアミド（富士フィルムファインケミカルズ（株）製）7.21g、メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬（株）製）3.00g、アクリロニトリル（東京化成工業（株）製）2.12g、N,N'-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬（株）製）23.0g、アソビスイソブチロニトリル（富士フィルム和光純薬（株）製）0.3

24 g を秤量し、溶解させ、2時間かけてフラスコに滴下した。更に65℃で3時間攪拌した。反応液を純水0.5 L、メタノール0.5 Lの混合液に滴下し、ポリマーを析出させた。これを濾取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量50,000の下記構成単位を有するバインダーポリマーP4-2:11.2 gを得た。

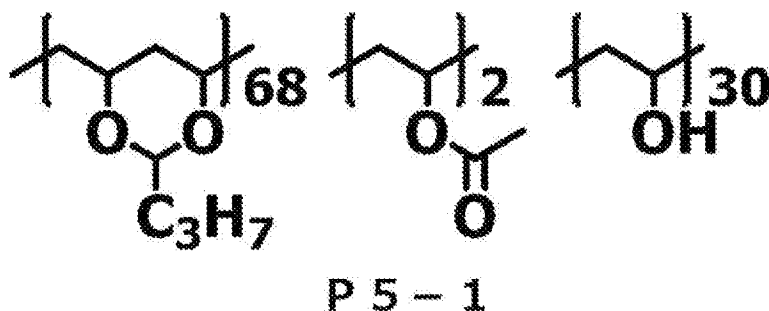
[0208] [化22]



[0209] [バインダーポリマーP5-1]

バインダーポリマーP5-1は、下記に示す構成単位を有するバインダーポリマー（市販品）（積水化学工業（株）社製、商品名；エスレックBLE-1H）を使用した。

[0210] [化23]



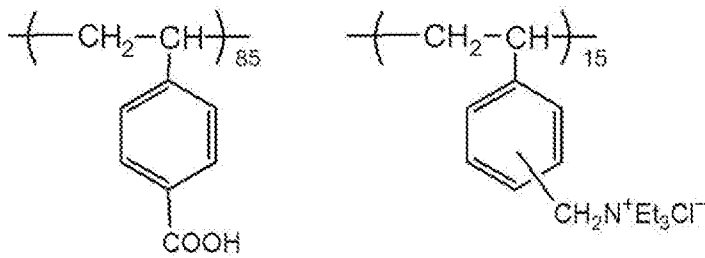
[0211] <下塗層の形成>

上記支持体上に、以下に示す下塗層塗布液1を塗布した後、80℃で15秒間乾燥し、下塗層を設けた。乾燥後の被覆量は、15 mg/m²であった。

[0212] [下塗層塗布液1]

- ・重量平均分子量2.8万の下記共重合体：0.3部
- ・メタノール：100部
- ・水：1部

[0213] [化24]



[0214] 上記化学式中、括弧の添字は各構成単位の含有量（質量％）を表す。また、Etはエチル基を表す。

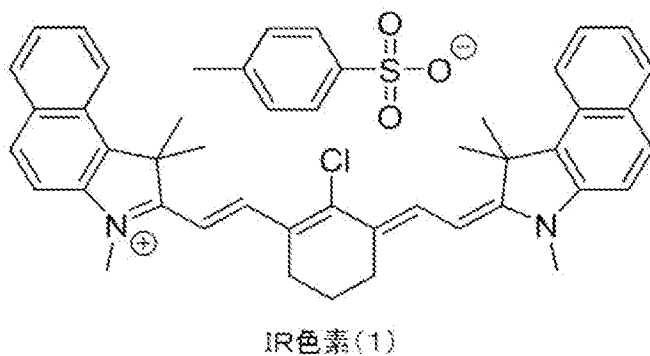
[0215] <感光性樹脂組成物の調製>

下記組成に記載した各成分を混合し、感光性樹脂組成物（I）を調製した。感光性樹脂組成物（I）はポジ型の感光性樹脂組成物である。

[0216] [感光性樹脂組成物（I）]

- ・表1又は表2に記載の特定バインダーポリマー：表1又は表2に記載の量
- ・赤外線吸収剤（IR色素（1）：下記構造）：0.045部
- ・メガファックF-780：0.03部
- ・メチルエチルケトン：13.0部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：30.0部
- ・1-（4-メチルベンジル）-1-フェニルペリジニウムの5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩：0.01部

[0217] [化25]



[0218] <画像記録層（単層）の形成>

各実施例又は比較例において、得られた下塗り層付きの支持体に、上記感

光性樹脂組成物（１）を、ワイヤーバーで塗布した後、１５０℃の乾燥オーブンで４０秒間乾燥して、表に示す特定バインダーポリマーの塗布量になるように塗工し、画像記録層を設け平版印刷版原版を得た。

[0219] ＜非感光層の形成＞

平版印刷版原版支持体の画像記録層とは反対側の面に対し、下記組成の非感光層用塗布液（１）をバー塗布した後、１２０℃で６０秒オーブン乾燥し、乾燥後の膜厚が１μmとなるように非感光層を形成した。

[0220] 〔非感光層用塗布液（１）〕

- ・PMMA（スミペックス（登録商標） HT、住友化学（株）製）：５．０質量部
- ・メチルエチルケトン（MEK）：９４．９質量部
- ・フッ素系界面活性剤（メガファックF-780-F、DIC（株）製、MEKの３０質量％溶液）：０．１質量部
- ・表１又は表２に記載の粒子：表１又は表２に記載の面内密度となる量。

[0221] （実施例３１）

＜画像記録層（重層）の形成＞

上記実施例１～３０並びに比較例１及び２と同様の支持体上に、下記下層形成用組成物（１）を、ワイヤーバーで塗布したのち、１５０℃の乾燥オーブンで４０秒間乾燥して特定バインダーポリマーが表３に記載の量になるように塗布し、下層を設けた後、下記組成の上層形成用塗布液組成物（１）が０．２２ｇ／ｍ²になるようワイヤーバーで塗布したのち、塗布後１５０℃、４０秒間の乾燥を行い、実施例３１の下層と上層を有する平版印刷版原版を得た。

[0222] 〔下層形成用塗布液組成物（１）〕

- ・表３に記載の特定バインダーポリマー：表３に記載の量
- ・赤外線吸収剤（IR色素（１）：上記構造）：０．０４５部
- ・メガファックF-780：０．０３部
- ・メチルエチルケトン：１３．０部

- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：30.0部
- ・ 1-(4-メチルベンジル)-1-フェニルピペリジニウムの5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩：0.01部

[0223] [上層形成用塗布液組成物 (1)]

- ・ ノボラック樹脂 (m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール=3/2/5、重量平均分子量8,000)：0.34部
- ・ 赤外線吸収剤 (IR色素 (1)：上記構造)：0.023部
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-780、DIC (株) 製)：0.02部
- ・ メチルエチルケトン：15.0部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール：30.0部
- ・ 1-(4-メチルベンジル)-1-フェニルピペリジニウムの5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩：0.01部

[0224] <非感光層の形成>

支持体の画像記録層とは反対側の面に対し、下記組成の非感光層用塗布液 (2) をバー塗布した後、120℃で60秒オープン乾燥し、乾燥後の膜厚が1 μmとなるように非感光層を形成した。

[0225] [非感光層用塗布液 (2)]

- ・ PMMA (スミペックス (登録商標) HT 住友化学 (株) 製)：5.0質量部
- ・ メチルエチルケトン (MEK)：94.9質量部
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-780-F、DIC (株) 製、MEKの30質量%溶液)：0.1質量部
- ・ 表3に記載の粒子：表3に記載の面内密度となる量

[0226] 得られた平版印刷版原版を用いて、以下の評価を行った。結果は表1又は表2に記載した。

実施例1～31並びに比較例1及び2の平版印刷版原版において、画像記

録層を有する側と反対側における最外層表面のB e k k平滑度は及び、算術平均高さS aを表に示す。

[0227] <平版印刷版原版の評価>

—露光条件—

上記で得られた平版印刷版原版をC r e o s社製T r e n d s e t t e rにてビーム強度9 W、ドラム回転速度1 5 0 r p m (revolutions per minute) で全面露光した。

[0228] —現像条件—

露光後の平版印刷版原版を、富士フイルム（株）製現像液X P - D（希釈して、電導度を4 3 m S / c mとしたもの）を仕込んだ富士フイルム（株）製P S版プロセッサ—L P 9 4 0 Hを用い、現像液温度3 0 °C、現像時間2 0秒で現像を行った。

[0229] —耐傷性の評価—

平版印刷版原版を2 5 °C 6 0 % R Hの環境下で2時間調湿後、2 . 5 c m × 2 . 5 c mに打ち抜き、新東科学（株）製の連続加重式引掻強度試験機T Y P E - 1 8に取り付け、打ち抜いていない平版印刷版原版の表面の上に、打ち抜いた平版印刷版原版の裏面が接触するようにセットし、0 g f ~ 1 , 5 0 0 g f (0 N ~ 1 4 . 7 N) の圧力で平版印刷版原版の数箇所に擦れ傷をつけた。擦れ傷をつけた平版印刷版原版をC r e o社製T r e n d s e t t e r 3 2 4 4にセットし、解像度2 , 4 0 0 d p i (dot per inch、1 inchは2 . 5 4 c m) で出力7 W、外面ドラム回転数1 5 0 r p m (revolution s per minute)、版面エネルギー1 1 0 m J / c m²で画像露光した。画像露光後の平版印刷版原版を、（株）東京機械製作所製オフセット輪転印刷機に装着し、新聞用印刷インキとしてインクテック（株）製ソイビーK K S T - S（紅）、湿し水としてサカタインクス（株）製エコセブンN - 1を用い、新聞用紙に1 0 0 , 0 0 0枚／時のスピードで印刷した。印刷過程において、1 , 0 0 0枚目の印刷物をサンプリングし、擦れ傷に起因するキズ汚れの程度を目視で観察した。

耐傷性の評価は1～5の官能評価で行い、3以上が実用上好ましいレベルである。

5：キズ汚れが認められなかった。

4：視認ではキズ汚れが確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能なキズ汚れが1か所認められた。

3：視認ではキズ汚れが確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能なキズ汚れが数か所認められた。

2：視認で確認可能なキズ汚れが複数個所で認められた。

1：視認で確認可能なキズ汚れが全面に認められた。

[0230] 一膜抜け抑制性の評価一

上記条件で現像した平版印刷版を5.0cm×5.0cmにカットし、画像部の抜けの有無及び程度を目視により観察した。膜抜け抑制性の評価は、下記1～5の官能評価で行い、4以上が実用上好ましいレベルである。

5：画像部に抜けが認められなかった。

4：画像部の抜けが視認では確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能な膜抜けが1か所確認された。

3：画像部の抜けが視認では確認はできないが、6倍率のルーペで確認可能な膜抜けが数か所あり認められた。

2：目視で確認可能な画像部の抜けが、複数個所に確認された。

1：目視で確認可能な画像部の抜けが、全面に認められた。

[0231] 一現像カス抑制性一

上記条件で露光した平版印刷版原版（露光版）を用い、下記（1）～（3）の手順に従って現像カス抑制性の評価を行った。

（1）18cm×10cmにカットした露光版2枚を、バットに入れた上記現像液：150mLに浸漬させた。

（2）露光版を溶解させた現像液を樹脂製容器に移して、1晩静置した。

（3）静置した現像液のカス状態を目視により、下記評価基準に従って評価した。

評価が5又は4であれば現像カスの抑制性に優れるといえ、評価が5であれば現像カスの抑制性に更に優れるといえる。

〔評価基準〕

- 5：上記（1）における溶解時（現像時）にもカスが認められなかった。
- 4：現像時はカスが見られたが、一晩静置後カスが見られなかった。
- 3：一晩静置してもカスが残っていた。

[0232]

[表1]

	画像記録層を有する側				画像記録層を有する側と反対の側					評価		
	特定バインダーポリマー				粒子					耐傷性	膜抜け 抑制性	現像カス 抑制性
	種類	MW	Tg (°C)	添加量 (g/m ²)	粒子種類	弾性率 (GPa)	粒子径 (μm)	粒子面内 密度 (個/mm ²)	Bekk 平滑度(s)	Sa (μm)		
実施例1	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	350	4.0	5	5
実施例2	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	280	4.2	5	5
実施例3	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-7PY	1.40	5.8	1,000	15	4.0	5	5
実施例4	P1-1	45,000	120	0.64	オプトビーズ6500M	2.44	6.5	1,000	12	4.0	5	5
実施例5	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-4P	0.55	1.9	1,000	840	0.6	3	5
実施例6	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-5P	0.55	3.2	1,000	650	1.4	3	5
実施例7	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-6P	0.55	5.3	1,000	500	3.1	4	5
実施例8	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールGR600	0.55	10.0	1,000	240	8.0	5	5
実施例9	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールP-800T	0.01	6.0	1,000	440	3.7	4	5
実施例10	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールCE-800T	0.18	6.0	1,000	310	4.1	5	5
実施例11	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	100	970	3.4	3	5
実施例12	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	500	570	3.9	4	5
実施例13	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	5,000	150	4.8	5	4
実施例14	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールC-800/ アトパールJ-7PS	0.03/ 0.55	6.0/ 6.5	1,000	340	4.2	5	5
実施例15	P2-1	4,100	99	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	420	4.0	5	5

[0233] [表2]

	画像記録層を有する側				画像記録層を有する側と反対の側							評価		
	特定バインダーポリマー				粒子									
	種類	MW	Tg (°C)	添加量 (g/m ²)	粒子種類	弾性率 (GPa)	粒子径 (μm)	粒子面内 密度 (個/mm ²)	Bekk 平滑度(s)	Sa (μm)	耐傷性	膜抜け 抑制性	現像ガス 抑制性	
実施例16	P2-1	4,100	99	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	280	4.2	5	5	5	
実施例17	P2-1	4,100	99	0.64	アトパールJ-7PY	1.40	5.8	1,000	12	4.0	5	5	5	
実施例18	P2-1	4,100	99	0.64	オプティーズ6500M	2.44	6.5	1,000	11	4.0	4	4	5	
実施例19	P3-1	40,000	130	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	500	4.0	5	5	5	
実施例20	P3-1	40,000	130	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	410	4.2	5	5	5	
実施例21	P3-1	40,000	130	0.64	アトパールJ-7PY	1.40	5.8	1,000	20	4.0	5	5	5	
実施例22	P3-1	40,000	130	0.64	オプティーズ6500M	2.44	6.5	1,000	15	4.0	4	4	5	
実施例23	P4-1	43,000	216	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	600	4.0	5	5	5	
実施例24	P4-1	43,000	216	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	500	4.2	5	5	5	
実施例25	P4-1	43,000	216	0.64	アトパールJ-7PY	1.40	5.8	1,000	20	4.0	4	4	5	
実施例26	P4-1	50,000	184	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	630	4.0	5	5	5	
実施例27	P4-1	50,000	184	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	480	4.2	5	5	5	
実施例28	P4-1	50,000	184	0.64	アトパールJ-7PY	1.40	5.8	1,000	30	4.0	4	4	5	
実施例29	P5-1	20,000	71	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	810	4.0	4	4	5	
実施例30	P5-1	20,000	71	0.64	アトパールJ-7PS	0.55	6.5	1,000	570	4.2	4	4	5	
比較例1	P1-1	45,000	120	0.64	-	-	-	-	1,100	0.1	2	5	3	
比較例2	P4-2	50,000	184	0.64	-	-	-	-	1,200	0.1	2	5	3	

[0234] [表3]

	画像記録層を有する側				画像記録層を有する側と反対の側						評価		
	特定バインダーホリマー(下層)				粒子								
	種類	MW	Tg (°C)	添加量 (g/m ²)	粒子種類	弾性率 (GPa)	粒子径 (μm)	粒子面内 密度 (個/mm ²)	Bekk平滑度(s)	Sa (μm)	耐腐性	剥抜け 抑制性	現像ガス 抑制性
	実施例31	P1-1	45,000	120	0.64	アトパールC-800	0.03	6.0	1,000	350	4.0	5	4

[0235] 上記表1～表3において、種類に欄の記載は、使用した特定バインダーポリマー又は粒子の種類を示している。例えば、実施例14では、アートパールC-800及びアートパールJ-7PYを50:50（モル比）の割合で含み、アートパールC-800の弾性率（GPa）が0.03GPaであり、粒子径（ μm ）が6.0 μm であり、アートパールJ-7PYの弾性率（GPa）が0.55GPaであり、粒子径（ μm ）が6.5 μm であることを示している。

表2中、粒子の欄に「-」と記載した例については、粒子の添加を行わなかったことを示している。

[0236] なお、表1～表3中の略語の詳細は下記の通りである。

アートパールC-800；ウレタン樹脂、根上工業（株）製

アートパールJ-7PS；中架橋アクリル樹脂、根上工業（株）製

アートパールJ-7PY；高架橋アクリル樹脂、根上工業（株）製

オプトビーズ6500M；メラミン樹脂とシリカからなる複合球状粒子、日産化学工業（株）製

アートパールJ-4P；中架橋アクリル樹脂、根上工業（株）製

アートパールJ-5P；中架橋アクリル樹脂、根上工業（株）製

アートパールJ-6P；中架橋アクリル樹脂、根上工業（株）製

アートパールGR600；中架橋アクリル架橋（PMMA）樹脂、根上工業（株）製

アートパールP-800T；ウレタン樹脂、根上工業（株）製

アートパールCE-800T；ウレタン樹脂、根上工業（株）製

[0237] 表1～表3に記載の結果から、本開示に係る平版印刷版原版は、合紙レスであっても、耐傷性に優れることがわかる。また、本開示に係る平版印刷版原版は、現像カス抑制性及び膜抜けの抑制にも優れていることがわかる。

[0238] 2018年10月25日に出願された日本国特許出願第2018-200691号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の

文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム支持体上に、ポジ型画像記録層を有し、
前記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面のB e k
k 平滑度が1， 0 0 0 秒以下であり、
前記最外層が粒子を含み、
前記粒子の弾性率が3． 0 G P a 以下である、
平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記画像記録層を有する側と反対の側における最外層表面の算術平
均高さS a が、0． 3 μ m 以上2 0 μ m 以下である、請求項1 に記載
の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記粒子が、アクリル樹脂粒子、及びウレタン樹脂粒子よりなる群
から選ばれる少なくとも1 種を含む、請求項1 又は請求項2 に記載の
平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記画像記録層が、ガラス転移温度が6 0℃～2 3 0℃の樹脂を含
む、請求項1 ～請求項3 のいずれか1 項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記画像記録層が、アセタール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹
脂、及び、ウレア結合、ウレタン結合又はアミド結合を主鎖に有する
樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1 つの樹脂を含む、請求項1
～請求項4 のいずれか1 項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記画像記録層が、マレイミド構造を有するアクリル樹脂を含む、
請求項5 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記最外層と前記支持体との間に、非感光層を更に有する、請求項
1 ～請求項6 のいずれか1 項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記画像記録層が、単層である、請求項1 ～請求項7 のいずれか1
項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項9] 前記画像記録層が、上層及び下層からなる重層である、請求項1 ～
請求項7 のいずれか1 項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項10] 前記画像記録層上にオーバーコート層を更に有し、前記オーバーコ

ート層が前記最外層である、請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項11] 請求項 1 ～請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、
画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程と、
p H 1 3 . 5 以下のアルカリ水溶液を用いて現像する工程と、
を含む、
平版印刷版の作製方法。

[請求項12] 前記アルカリ水溶液の p H が 1 1 以下である、請求項 1 1 に記載の
平版印刷版の作製方法。

[請求項13] 請求項 1 ～請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を積
層した、平版印刷版原版積層体。

[請求項14] 前記平版印刷版原版の画像記録層を有する側における最外層と、他
の平版印刷版原版の画像記録層を有する側とは反対側における最外層
とを、直接接触させて積層させた、請求項 1 3 に記載の平版印刷版原
版積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/041990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41C 1/10(2006.01)i; B41N 1/14(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/09(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/32(2006.01)i

FI: G03F7/09; G03F7/004 501; G03F7/00 503; G03F7/32; G03F7/039; G03F7/11 502; G03F7/11 501; B41N1/14; B41C1/10

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)

B41C1/10; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/09; G03F7/11; G03F7/32

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	WO 2017/002641 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05.01.2017 (2017-01-05) claims, each example,	1-4, 13-14
Y	claims, each example	5-12
Y	JP 2012-73567 A (FUJIFILM CORPORATION) 12.04.2012 (2012-04-12) claims	5-6, 9, 11-12
Y	JP 2004-341344 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02.12.2004 (2004-12-02) examples	7
Y	JP 2005-25119 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 27.01.2005 (2005-01-27) claims, examples	8
Y	JP 2009-204829 A (FUJIFILM CORPORATION) 10.09.2009 (2009-09-10) claims	10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January 2020 (16.01.2020)

Date of mailing of the international search report
28 January 2020 (28.01.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/041990

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/002641 A1	05 Jan. 2017	US 2018/0117942 A1 claims, examples EP 3318414 A1 CN 107709029 A BR 112018000045 A	
JP 2012-73567 A	12 Apr. 2012	US 2012/0052445 A1 claims EP 2439070 A2 CN 102385245 A	
JP 2004-341344 A	02 Dec. 2004	US 2004/0229163 A1 examples EP 1477309 A2	
JP 2005-25119 A	27 Jan. 2005	(Family: none)	
JP 2009-204829 A	10 Sep. 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41C 1/10(2006.01)i; B41N 1/14(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/09(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/32(2006.01)i FI: G03F7/09; G03F7/004 501; G03F7/00 503; G03F7/32; G03F7/039; G03F7/11 502; G03F7/11 501; B41N1/14; B41C1/10										
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）） B41C1/10; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/09; G03F7/11; G03F7/32										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020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								
X	WO 2017/002641 A1（富士フイルム株式会社）05.01.2017（2017-01-05） 請求の範囲、各実施例	1-4, 13-14								
Y	請求の範囲、各実施例	5-12								
Y	JP 2012-73567 A（富士フイルム株式会社）12.04.2012（2012-04-12） 特許請求の範囲	5-6, 9, 11-12								
Y	JP 2004-341344 A（富士写真フイルム株式会社）02.12.2004（2004-12-02） 実施例	7								
Y	JP 2005-25119 A（富士写真フイルム株式会社）27.01.2005（2005-01-27） 特許請求の範囲、実施例	8								
Y	JP 2009-204829 A（富士フイルム株式会社）10.09.2009（2009-09-10） 特許請求の範囲	10								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 16.01.2020		国際調査報告の発送日 28.01.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2H 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3231								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/041990

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/002641	A1	05.01.2017	US 2018/0117942 A1 Claims, Examples EP 3318414 A1 CN 107709029 A BR 112018000045 A	
JP	2012-73567	A	12.04.2012	US 2012/0052445 A1 Claims EP 2439070 A2 CN 102385245 A	
JP	2004-341344	A	02.12.2004	US 2004/0229163 A1 Examples EP 1477309 A2	
JP	2005-25119	A	27.01.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-204829	A	10.09.2009	(ファミリーなし)	