

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579217号  
(P5579217)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G03F</b>	<b>7/031</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/031
<b>B41N</b>	<b>1/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B41N 1/14
<b>G03F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/00 503
<b>G03F</b>	<b>7/029</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/029

請求項の数 10 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2012-72539 (P2012-72539)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成24年3月27日(2012.3.27)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2013-205519 (P2013-205519A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成25年10月7日(2013.10.7)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成25年7月9日(2013.7.9)	(72) 発明者	藤木 優壮 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、及び(D)増感色素を含有し、且つ、露光後に印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して未露光部分を除去することにより画像形成可能な画像記録層であることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】

支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、(D)増感色素、及び(E)有機ボレート化合物を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

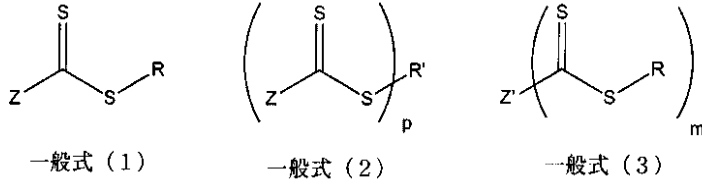
【請求項3】

前記(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤がチオカルボニルチオ基を有する化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

前記チオカルボニルチオ基を有する化合物が、一般式(1)、一般式(2)、及び一般式(3)のいずれかで表されることを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。

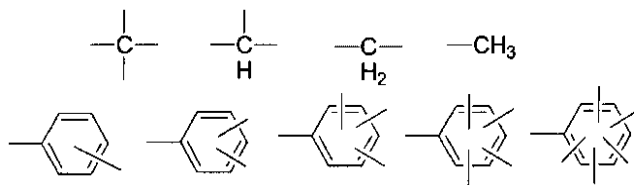
## 【化 1】



(式中、Zは、アルキル基、アリアル基、及びアルキルチオ基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。Rは、アルキル基を表し、アルキル基はさらに置換基を有していてもよい。pは2以上、6以下の整数を表し、mは2以上、4以下の整数を表す。R'は、下記構造単位の組み合わせからなるp価の連結基を表し、Z'は、ベンゼン環からなるm価の連結基を表す。

10

## 【化 2】



20

## 【請求項 5】

前記(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤の分子量が1200以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

## 【請求項 6】

前記画像記録層が、(E)有機ボレート化合物を含有することを特徴とする請求項1、3~5のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

## 【請求項 7】

前記(E)有機ボレート化合物が、テトラアリアルボレートであることを特徴とする請求項2又は6に記載の平版印刷版原版。

## 【請求項 8】

前記平版印刷版原版が、保護層を有することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

30

## 【請求項 9】

前記(D)増感色素が、350~450nmの波長域に吸収極大を有することを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

## 【請求項 10】

前記(D)増感色素が、750~1400nmの波長域に吸収極大を有することを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、レーザーによる画像露光により直接製版可能なガム現像型又は機上現像型の平版印刷版原版に関し、特に、得られる平版印刷版の耐刷性及び調子再現性に優れた平版印刷版原版に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部(インキ非受容部)として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画

50

像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

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

#### 【0003】

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

10

#### 【0004】

上記進歩に伴って、平版印刷版原版に関わる課題は、CTP技術に対応した画像形成特性、印刷特性、物理特性などの改良へと変化してきている。また、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版に関わるもう一つの課題として、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

#### 【0005】

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

20

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

#### 【0006】

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

30

#### 【0007】

機上現像可能な平版印刷版原版としては、例えば特許文献1及び2には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像記録層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献3には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。さらに、特許文献4には、支持体上に、重合性化合物と、ポリエチレンオキシド鎖を側鎖に有するグラフトポリマー又はポリエチレンオキシドブロックを有するブロックポリマーを含有する画像記録層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が記載されている。

40

#### 【0008】

ラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像記録層を用いた上記平版印刷版原版では、高感度及び得られる平版印刷版の高耐刷性のために、共増感剤又は連鎖移動剤と呼ばれるヘテロ環チオール化合物、例えば、2-メルカプトベンゾイミダゾール類、2-メルカプトベンゾチアゾール類、3-メルカプトトリアゾール類等を画像記録層に添加することが知られている（例えば、特許文献5及び6参照。）。

しかしながら、これらの技術では、得られる平版印刷版の高耐刷性と調子再現性とを両立させることが困難だった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

50

【特許文献1】特開2001-277740号公報

【特許文献2】特開2001-277742号公報

【特許文献3】特開2002-287334号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2003/0064318号明細書

【特許文献5】特開2006-91479号公報

【特許文献6】特開2011-051350号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、得られる平版印刷版の耐刷性及び調子再現性が共に優れた平版印刷版原版を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

< 1 > 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、及び(D)増感色素を含有し、且つ、露光後に印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して未露光部分を除去することにより画像形成可能な画像記録層であることを特徴とする平版印刷版原版。

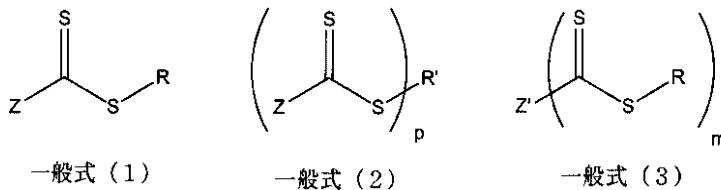
< 2 > 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、(D)増感色素、及び(E)有機ポレート化合物を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

20

< 3 > 前記(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤がチオカルボニルチオ基を有する化合物であることを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の平版印刷版原版。

< 4 > 前記チオカルボニルチオ基を有する化合物が、一般式(1)、一般式(2)、及び一般式(3)のいずれかで表されることを特徴とする< 3 >に記載の平版印刷版原版。

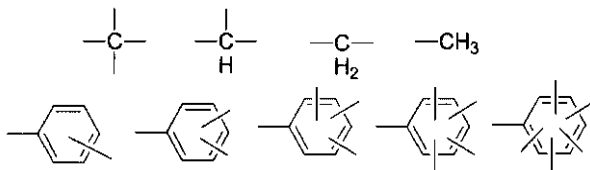
【化101】



30

(式中、Zは、アルキル基、アリアル基、及びアルキルチオ基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。Rは、アルキル基を表し、アルキル基はさらに置換基を有していてもよい。pは2以上、6以下の整数を表し、mは2以上、4以下の整数を表す。R'は、下記構造単位の組み合わせからなるp価の連結基を表し、Z'は、ベンゼン環からなるm価の連結基を表す。)

【化102】



40

< 5 > 前記(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤の分子量が1200以下であることを特徴とする< 1 > ~ < 4 >のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

< 6 > 前記画像記録層が、(E)有機ポレート化合物を含有することを特徴とする< 1 >、< 3 > ~ < 5 >のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

50

< 7 > 前記 ( E ) 有機ボレート化合物が、テトラアリアルボレートであることを特徴とする < 2 > 又は < 6 > に記載の平版印刷版原版。

< 8 > 前記平版印刷版原版が、保護層を有することを特徴とする < 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

< 9 > 前記 ( D ) 増感色素が、350 ~ 450 nm の波長域に吸収極大を有することを特徴とする < 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

< 10 > 前記 ( D ) 増感色素が、750 ~ 1400 nm の波長域に吸収極大を有することを特徴とする < 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

本発明は、上記 < 1 > ~ < 10 > に記載の平版印刷版原版に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

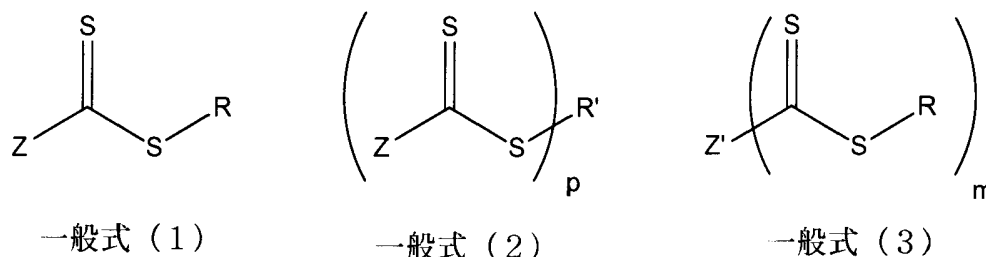
1. 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層が、( A ) ラジカル発生剤、( B ) 重合性化合物、( C ) 可逆的付加開裂連鎖移動剤、及び ( D ) 増感色素を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

2. ( C ) 可逆的付加開裂連鎖移動剤がチオカルボニルチオ基を有する化合物であることを特徴とする 1 に記載の平版印刷版原版。

3. チオカルボニルチオ基を有する化合物が、一般式 ( 1 )、一般式 ( 2 )、及び一般式 ( 3 ) のいずれかで表されることを特徴とする 2 に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】

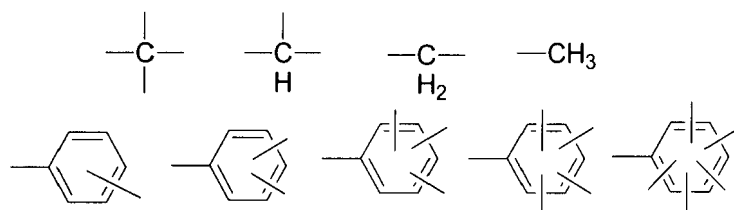


【 0 0 1 3 】

( 式中、Z は、アルキル基、アリアル基、及びアルキルチオ基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。R は、アルキル基、及びアルキルチオ基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。p は 2 以上、6 以下の整数を表し、m は 2 以上、4 以下の整数を表す。R' は、下記構造単位の組み合わせからなる p 個の連結基を表し、Z' は、下記構造単位又はこれらの組み合わせからなる m 個の連結基を表す。

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



【 0 0 1 5 】

4. ( C ) 可逆的付加開裂連鎖移動剤の分子量が 1200 以下であることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

5. 画像記録層が、( E ) 有機ボレート化合物を含有することを特徴とする 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

6. ( E ) 有機ボレート化合物が、テトラアリアルボレートであることを特徴とする 5

10

20

30

40

50

に記載の平版印刷版原版。

7. 平版印刷版原版が、保護層を有することを特徴とする1~6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

8. (D)増感色素が、350~450nmの波長域に吸収極大を有することを特徴とする1~7のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

9. (D)増感色素が、750~1400nmの波長域に吸収極大を有することを特徴とする1~7のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

10. 画像記録層が、露光後に印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給して未露光部分を除去することにより画像形成可能な画像記録層であることを特徴とする1~9のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、得られる平版印刷版の耐刷性及び調子再現性が共に優れた平版印刷版原版を提供できる。また、本発明によれば、レーザーによる画像露光により直接製版可能なガム現像型又は機上現像型の平版印刷版原版であって、得られる平版印刷版の耐刷性及び調子再現性が共に優れた平版印刷版原版を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】自動現像処理機の概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0018】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層を有し、画像記録層が、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、及び(D)増感色素を含有することを特徴とする。本発明の平版印刷版原版は、必要に応じて、支持体と画像記録層の間に下塗り層を有することができる。また、本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層を有することができる。

以下、本発明の平版印刷版原版の構成要素について説明する。

【0019】

〔画像記録層〕

本発明の画像記録層は、(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤、及び(D)増感色素(特に、350~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素又は750~1400nmの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤)を含有することを特徴とする。(A)ラジカル発生剤、(B)重合性化合物、及び(D)増感色素を含有する画像記録層は機上現像又はガム現像可能な画像記録層であることが知られており、本発明では、さらに(C)可逆的付加開裂連鎖移動剤を含有させることを特徴としており、これによって、得られる平版印刷版の優れた耐刷性と調子再現性の両立が得られる。

30

本発明の画像記録層は、上記成分の他に、必要に応じて(E)有機ボレート化合物、ポリマー微粒子、(G)バインダーポリマーなどの成分を含有させることができる。

以下に、画像記録層に含有できる各成分について、順次説明する。

40

【0020】

(A)ラジカル発生剤

本発明に用いられる(A)ラジカル発生剤としては、(B)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明において使用しうるラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明におけるラジカル発生剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化合物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ化合物、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリーールビイミダゾール化合物、(h)有機ホウ酸塩化合物、(i)ジスルホン化合物、(j)オキシムエステル化合物、(k)オニウム塩化合

50

物、が挙げられる。

【0021】

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

【0022】

(b) カルボニル化合物としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0024]に記載の化合物が好ましい。

【0023】

(c) アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

10

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

【0024】

(e) メタロセン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0026]に記載の化合物が好ましい。

(f) アジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

【0025】

(g) ヘキサアールピイミダゾール化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0027]に記載の化合物が好ましい。

20

【0026】

(h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。

【0027】

(i) ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2002-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0028】

(j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]～[0030]に記載の化合物が好ましい。

【0029】

(k) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

30

40

【0030】

上記の中でもより好ましいものとして、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホ

50

ニウム塩及びアジニウム塩、及びヘキサアリアルピイミダゾール化合物が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

【0031】

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシ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、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - メトキシフェニル - 4 - (2 - メチルプロピル) フェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - (2 - メチルプロピル) フェニル - p - トリルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - ヘキシルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - ヘキシルオキシフェニル - 2, 4 - ジエトキシフェニルヨードニウム = テトラフルオロボラート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = 1 - ペルフルオロブタンスルホナート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム = テトラフェニルボラートが挙げられる。

10

【0032】

スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル)フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル) - 4 - メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラート、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = 3, 5 - ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナートが挙げられる。

20

【0033】

アジニウム塩の例としては、1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、4 - クロロ - 1 - シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - エトキシ - 4 - シアノピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、3, 4 - ジクロロ - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ)ピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - ベンジルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - フェネチルオキシ - 4 - フェニルピリジニウム = ヘキサフルオロホスファート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = p - トルエンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = ペルフルオロブタンスルホナート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = プロミド、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 4 - フェニルピリジニウム = テトラフルオロボラートが挙げられる。

30

【0034】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(m - メトキシフェニル)ピイミダゾール、2, 2' - ビス(o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

40

【0035】

50



ラジカル発生剤は、画像記録層の全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは0.8~20質量%の割合で添加することができる。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

【0036】

(B) 重合性化合物

本発明に用いることができる(B)重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの(共)重合体などの化学的形態をもつ。

【0037】

具体例としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0089]~[0098]に記載の化合物が挙げられる。なかでも好ましいものとして、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)とのエステルが挙げられる。別の好ましいラジカル重合性化合物としては特開2005-329708号公報に記載のイソシアヌル酸構造を有する重合性化合物が挙げられる。

【0038】

上記の中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

【0039】

本発明において、(B)重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは15~75質量%の範囲で使用される。

【0040】

(C) 可逆的付加開裂連鎖移動剤(RAFT剤)

本発明で用いる可逆的付加開裂連鎖移動(Reversible addition fragmentation chain transfer)剤は、可逆的付加開裂連鎖移動重合を起こすことができる連鎖移動剤である。RAFT剤は、ラジカル重合にリビング性を与え、重合過程において不可逆的連鎖移動反応あるいは停止反応などの成長末端を失活させる副反応を伴わない。(例えば、Macromolecules, Vol. 36, No. 7, 2256-2272(2003)参照)

本発明では上記の可逆的付加開裂連鎖移動剤(以下ではRAFT剤と称する。)を用いることを特徴とする。このようなRAFT剤を画像記録層に含有させることにより、従来では困難であった高耐刷性と調子再現性との両立が達成されることを、本発明者らは見出した。これは、RAFT剤により、露光工程において高い耐刷性を発現可能な程度に重合反応を行うことができるとともに、重合反応により得られるポリマーの分子量分布を狭く

できることに起因しているものと推測される。

RAFT剤の中でもチオカルボニルチオ基を有するRAFT剤がより好ましい。特に好ましいものとしては、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるチオカルボニルチオ基を有するRAFT剤が挙げられる。

また、RAFT剤は画像記録層中での拡散性の観点から、高分子でなく低分子が好ましく、Mw1200以下が好ましい。

【0041】

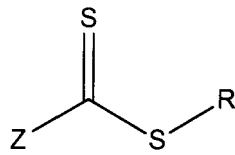
10

20

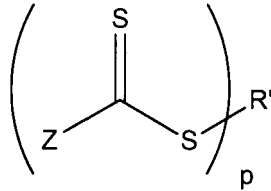
30

40

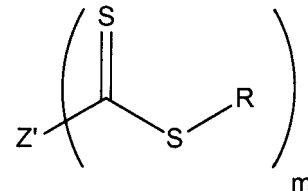
## 【化3】



一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)

## 【0042】

上式中、Zは、アルキル基、アリール基、及びアルキルチオ基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、フェニル基、ナフチル基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、ビニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルデヒド基、プロモ基、クロロ基、ヨード基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、メトキシカルボニル基、メトキシ基などが挙げられる。

また、前記アルキル基は、炭素原子数1~18が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基などが挙げられる。前記アリール基としての具体例としては、フェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基が挙げられる。前記アルキルチオ基は、炭素原子数1~18が好ましく、具体例としては、エチルチオ基、プロピルチオ基、t-ブチルチオ基、ドデシルチオ基などが挙げられる。

Zとしては、アルキル基(炭素原子数1~18)及びアルキルチオ基(炭素原子数1~18)、フェニル基、4-クロロフェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基、4-クロロフェニル基、ナフチル基がより好ましい。これらの基を有するRAFT剤を使用すると耐刷性と調子再現性が良好な平版印刷版原版を得ることができる。

## 【0043】

Rは、アルキル基、アルキルチオ基、及びアリール基から選択されるいずれかの基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

Rで表されるアルキル基としては、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましい。より好ましくは炭素原子数1~8である。

また、アルキル基としては第2級、及び第3級アルキル基が好ましく、第2級アルキル基として好ましい炭素原子数は、3~8であり、第3級アルキル基として好ましい炭素原子数は、4~8である。

アルキル基の置換基としては、アリール基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルボキシ基、ビニル基が挙げられる。

また、アルキル基の位の炭素に置換基として、アリール基、シアノ基、ビニル基、アルコキシカルボニル基を有する化合物が好ましい。特に位の炭素原子に、2つのアルキル基を有し、さらにアリール基、シアノ基、ビニル基、アルコキシカルボニル基が置換している化合物が好ましい。

## 【0044】

Rで示されるアルキル基の好ましい具体例として、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{Ph}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOEt}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PhCl}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OAc}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOEt}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、が挙げられる。またアルキルチオ基の具体例としては $-\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ が挙げられる。

上記の中でも、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{Ph}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOEt}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PhCl}$ が好ましい。これらの

10

20

30

40

50

基を有する R A F T 剤を使用すると耐刷性と調子再現性が良好な平版印刷版原版を得ることができる。

Z と R の組み合わせでは、Z がフェニル基、4 - クロロフェニル基、ナフチル基のいずれかで、R が  $-C(CH_3)_2CN$ 、 $-C(CH_3)_2Ph$ 、 $-C(CH_3)(CN)Ph$ 、 $-C(CH_3)_2COOEt$ 、 $-C(CH_3)_2PhCl$  のいずれかである組み合わせがより好ましい。

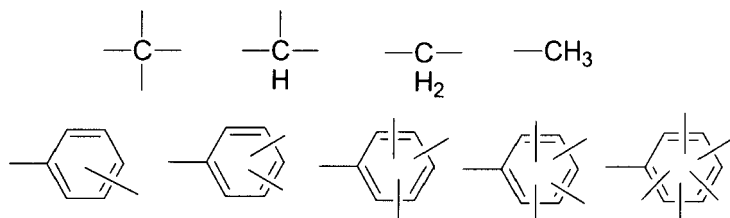
【0045】

Z' は、ベンゼン環からなる m 個の連結基である。

R' は、下記構造単位の組み合わせからなる p 個の連結基である。

【0046】

【化4】



【0047】

p は 2 以上、6 以下の整数であり、m は 2 以上、4 以下の整数である。p は 4 以上、6 以下の整数、m は 2 であることが好ましい。

【0048】

Z' としては、ベンゼン環を有する m 個の連結基が好ましい。連結基は置換基を有していてもよい。

置換基としては、フェニル基、ナフチル基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、ビニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルデヒド基、プロモ基、クロロ基、ヨード基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、メトキシカルボニル基、メトキシ基などが挙げられる。

R' としては、ベンゼン環を有する p 個の連結基が好ましい。特にベンゼン環がベンジル構造として存在するものが好ましい。連結基は置換基を有していてもよい。

置換基としては、フェニル基、ナフチル基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、ビニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルデヒド基、プロモ基、クロロ基、ヨード基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、メトキシカルボニル基、メトキシ基などが挙げられる。

【0049】

以下に、(C) R A F T 剤の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

なお、化合物名のかっこ内の数字は化合物番号を示す。

【0050】

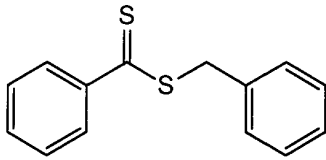
10

20

30

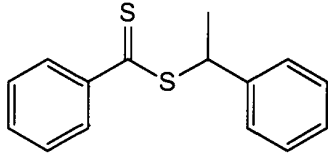
## 【化5】

- (1) ベンジル=ジチオベンゾアート (Mw 244.38)



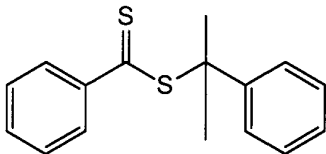
- (2) 1-フェニルエチル=ジチオベンゾアート (Mw 258.40)

10

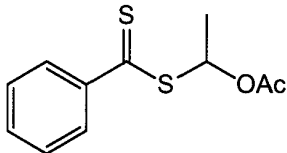


- (3) 2-フェニルプロプ-2-イル=ジチオベンゾアート (Mw 272.43)

20



- (4) 1-アセトキシルエチル=ジチオベンゾアート (Mw 240.34)

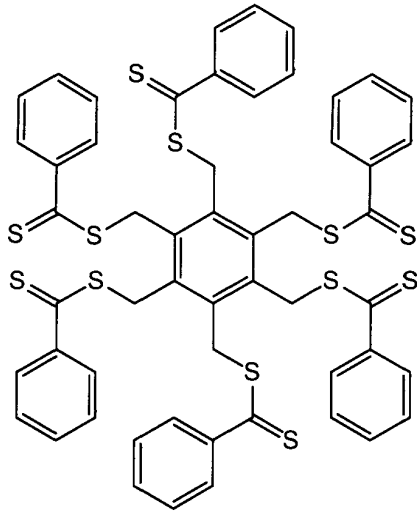


30

## 【0051】

## 【化6】

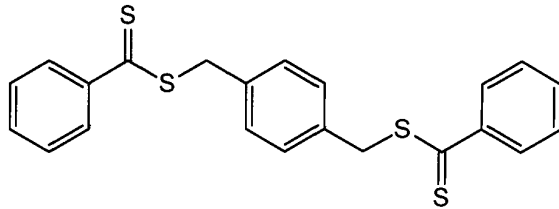
(5) ヘキサキス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン (Mw 1075.70)



10

(6) 1,4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン (Mw 410.64)

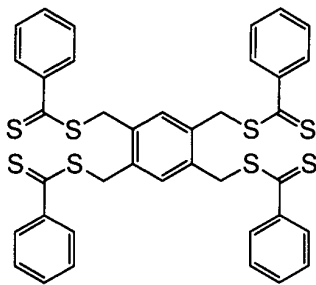
20



(7) 1,2,4,5-テトラキス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン

(Mw 743.17)

30

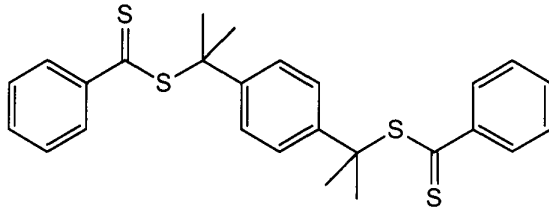


【0052】

## 【化7】

(8) 1, 4-ビス-(2-(チオベンゾイルチオ)プロプ-2-イル)ベンゼン

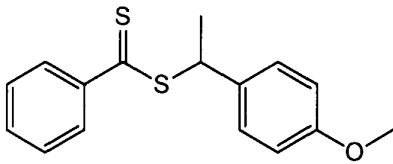
(Mw 466.75)



10

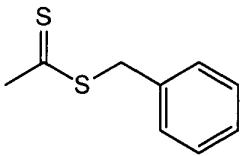
(9) 1-(4-メトキシフェニル)エチル=ジチオベンゾアート

(Mw 288.43)

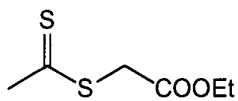


20

(10) ベンジル=ジチオアセタート (Mw 182.31)



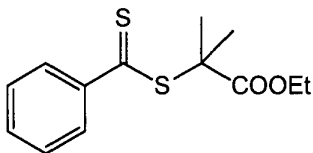
(11) エトキシカルボニルメチル=ジチオアセタート (Mw 178.27)



30

(12) 2-(エトキシカルボニル)プロプ-2-イル=ジチオベンゾアート

(Mw 268.40)

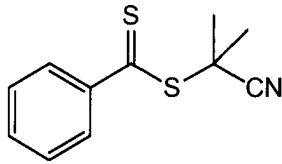


40

## 【0053】

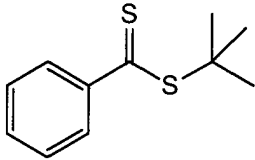
## 【化8】

(13) 2-シアノプロペ-2-イル=ジチオベンゾアート (Mw 221.34)



(14) t-ブチル=ジチオベンゾアート (Mw 210.36)

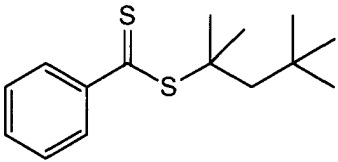
10



(15) 2,4,4-トリメチルペント-2-イル=ジチオベンゾアート

(Mw 266.47)

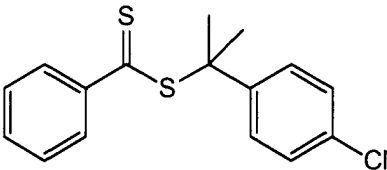
20



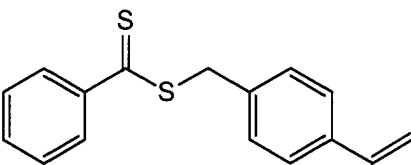
(16) 2-(4-クロロフェニル)プロペ-2-イル=ジチオベンゾアート

(Mw 306.88)

30



(17) 4-ビニルベンジル=ジチオベンゾアート (Mw 270.41)

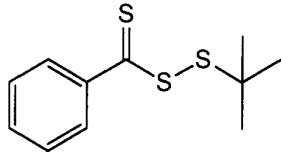


40

## 【0054】

## 【化9】

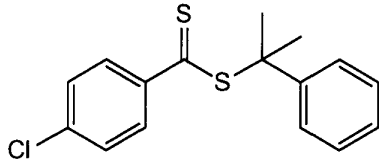
(18) t-ブチル=トリチオベンゾアート (Mw 242.43)



(19) 2-フェニルプロップ-2-イル=4-クロロジチオベンゾアート

(Mw 306.88)

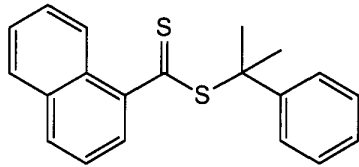
10



(20) 2-フェニルプロップ-2-イル=1-ジチオナフトアート

(Mw 322.49)

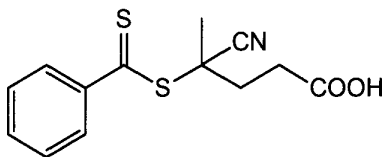
20



(21) 4-カルボキシ-2-シアノプロップ-2-イル=ジチオベンゾアート

(Mw 279.38)

30

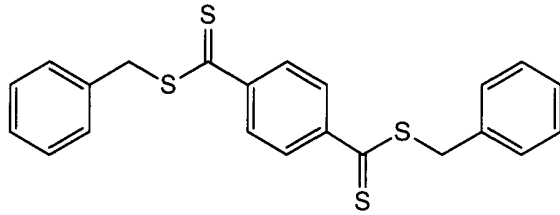


## 【0055】

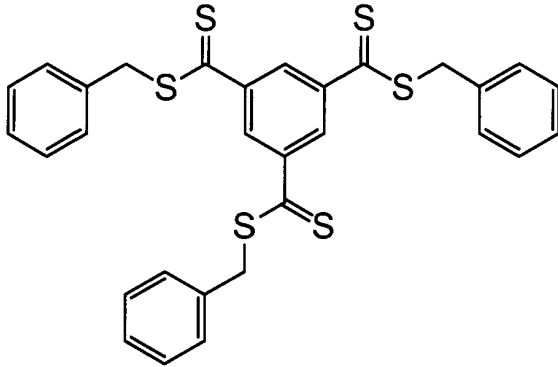


## 【化10】

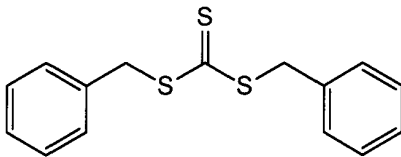
(22) ジベンジル=テトラチオテレフタレート (Mw 410.64)



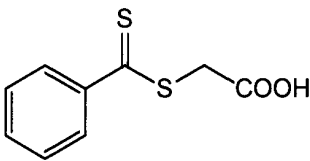
(23) トリベンジル=ヘキサチオテレフタレート (Mw 576.91)



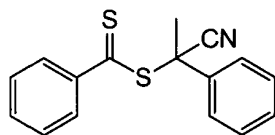
(24) ジベンジル=トリチオカルボナート (Mw 290.47)



(25) カルボキシメチル=ジチオベンゾアート (Mw 212.29)



(26) 1-フェニル-1-シアノエチル=ジチオベンゾアート (Mw 283.41)



## 【0056】

上記の中でも好ましいものは、次の化合物番号のものである；

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、  
(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(19)、(20)、  
(21)、(25)、(26)

## 【0057】

中でもより好ましいものは、次の化合物番号のものである；

(3)、(8)、(12)、(13)、(16)、(19)、(20)、(21)、  
(26)

10

20

30

40

50

## 【0058】

本発明のRAFT剤は、公知の方法で合成できる。また、Aldrich(株)等からの市販品を用いることができる。

## 【0059】

RAFT剤の添加量は、(A)ラジカル発生剤に対し、0.01~30質量%が好ましい。0.5~20質量%がより好ましく、1~10質量%が最も好ましい。上記添加量の範囲内で、高耐刷を維持しつつ、良好な調子再現性を得ることができる。

## 【0060】

## (D)増感色素

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

10

## 【0061】

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

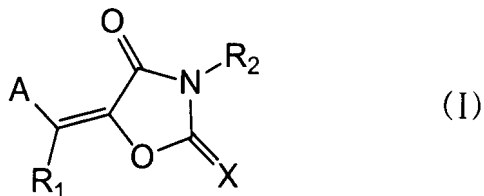
## 【0062】

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

20

## 【0063】

## 【化11】



## 【0064】

(一般式(I)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN-(R<sub>3</sub>)をあらわす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表し、AとR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

30

## 【0065】

一般式(I)について更に詳しく説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

40

## 【0066】

次に、一般式(I)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基又はヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環の具体例としては、一般式(I)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>に記載した置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基と同様のものが挙げられる。

## 【0067】

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

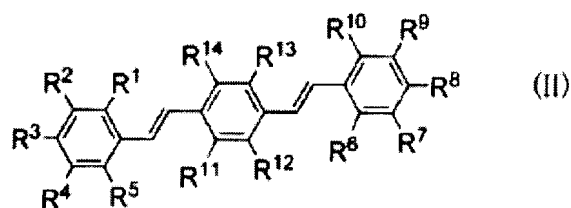
## 【0068】

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

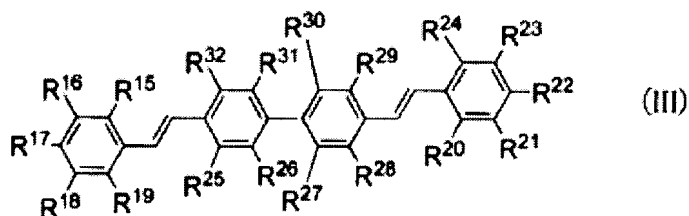
50

【 0 0 6 9 】

【 化 1 2 】



10



【 0 0 7 0 】

式 (II) 中、 $R^1 \sim R^{14}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$  の少なくとも一つは炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

20

式 (III) 中、 $R^{15} \sim R^{32}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$  の少なくとも一つは炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

【 0 0 7 1 】

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

【 0 0 7 2 】

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

30

【 0 0 7 3 】

7 5 0 ~ 1 4 0 0 nm の波長域に極大吸収を有する増感色素としては、赤外線吸収剤が挙げられる。赤外線吸収剤としては、特開 2 0 0 8 - 1 9 5 0 1 8 号公報の段落番号 [ 0 0 5 8 ] ~ [ 0 0 8 7 ] に記載されている化合物を用いることができる。

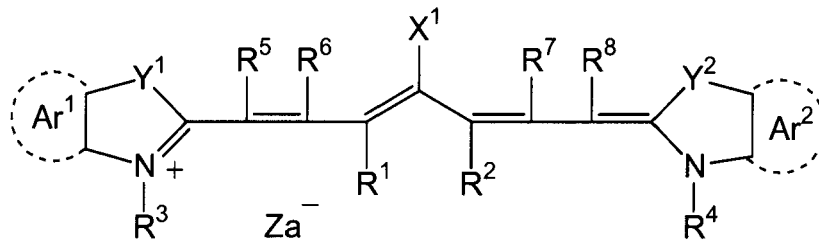
これらの化合物のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。特に好ましい例として下記一般式 (a) で示されるシアニン色素が挙げられる。

40

【 0 0 7 4 】

## 【化13】

一般式(a)



10

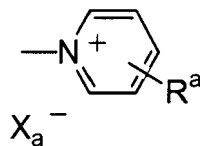
## 【0075】

一般式(a)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は下記式(b)に示す基を表す。ここで、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数6~10の芳香族炭化水素基、炭素原子数1~8のアルキル基、又は水素原子を表し、また $R^9$ と $R^{10}$ とが互いに結合して環を形成してもよい。なかでもフェニル基が好ましい。 $X^2$ は酸素原子又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。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。式(b)に示す基において、 $Xa^-$ は後述する $Za^-$ と同様に定義され、 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

20

## 【0076】

【化14】



(b)

30

## 【0077】

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 $R^1$ と $R^2$ 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。

## 【0078】

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

40

50

ンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

【0079】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]~[0019]、特開2002-023360号公報の段落番号[0012]~[0021]、特開2002-040638号公報の段落番号[0012]~[0037]に記載されたものを挙げることができる。

【0080】

また、これらの赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報[0072]~[0076]に記載の化合物が好ましい。

10

【0081】

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

【0082】

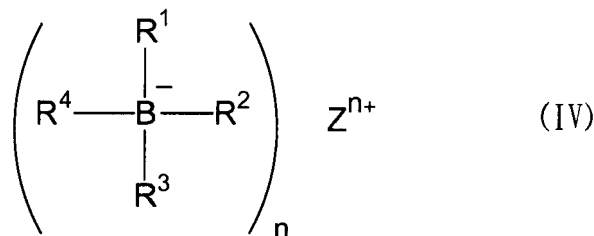
(E)有機ボレート化合物

本発明の画像記録層には有機ボレート化合物を含ませることが好ましい。有機ボレート化合物を含有させることにより、本発明の効果が促進される。本発明に使用することができる(E)有機ボレート化合物は、硼素アニオン構造を有する化合物であれば、特に制限無く使用することができるが、下記一般式(IV)に示す構造を有するボレート化合物が好ましい。

20

【0083】

【化15】



30

【0084】

一般式(IV)中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に1価の有機基を表し、 $Z^{n+}$ はn価のカチオンを表す。nは1~6の整数を表す。

$R^1 \sim R^4$ で表される1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられ、なかでもアリール基が好ましい。これらの有機基は、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、スルホ基、チオアルコキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

40

なかでも、好ましくは $R^1 \sim R^4$ がそれぞれアリール基である化合物であり、更に好ましくは置換基として電子吸引性基を有するアリール基が好ましい。ここで、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよい。

アリール基に導入される好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、フルオロアルキル基が好ましく、中でもフッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0085】

$Z^{n+}$ は前記硼素アニオンを中和しうるカチオンであれば、制限無く使用できるが、好ましい例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アジニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオ

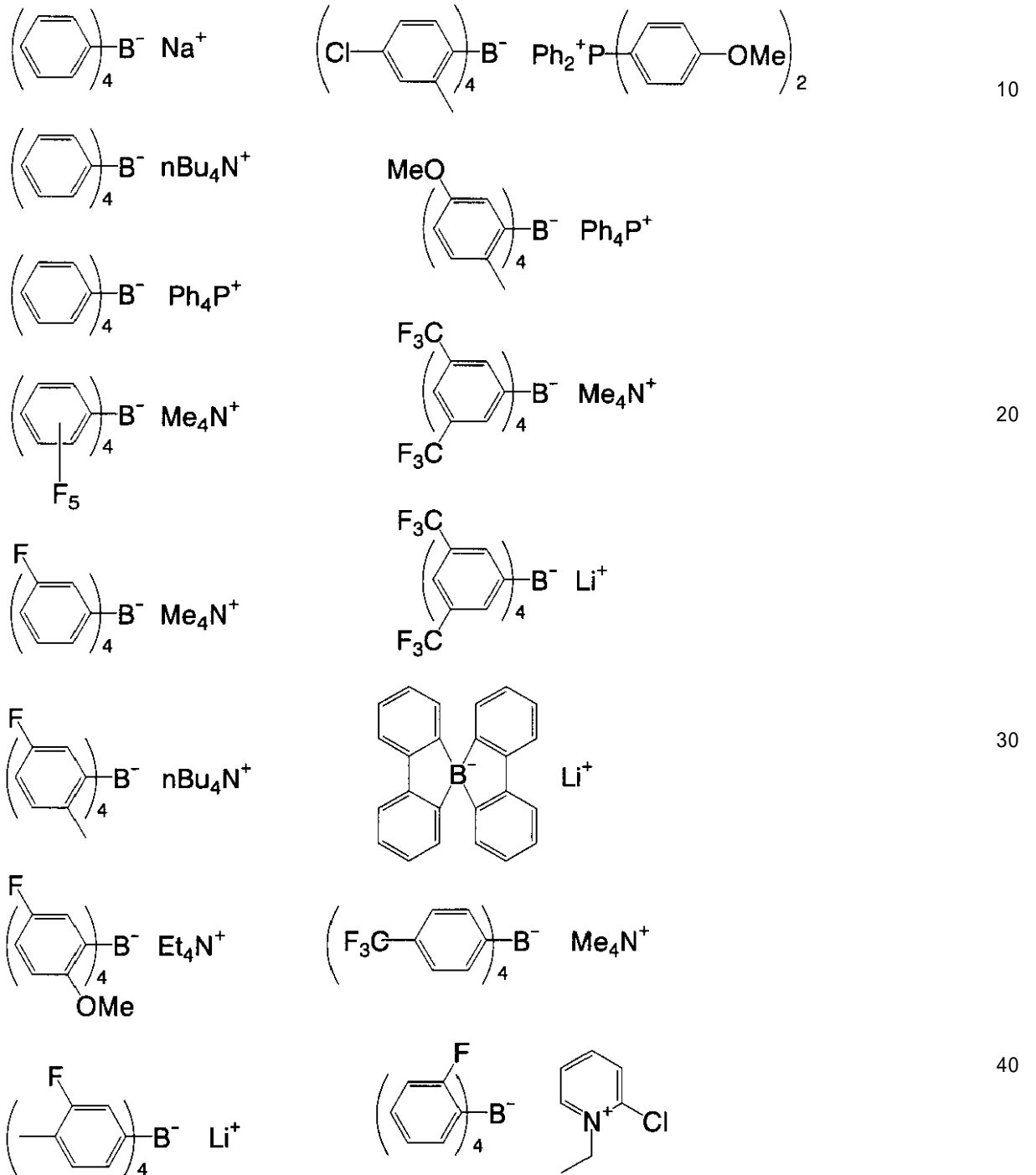
50

ニウム塩などを使用することができるが、現像性の観点から、Li、Na、Kなどのアルカリ金属のイオンが好ましい。

下記に本発明に用いられる好ましい(E)有機ボレート化合物の例を示すが、本発明は下記に制限されるものではない。

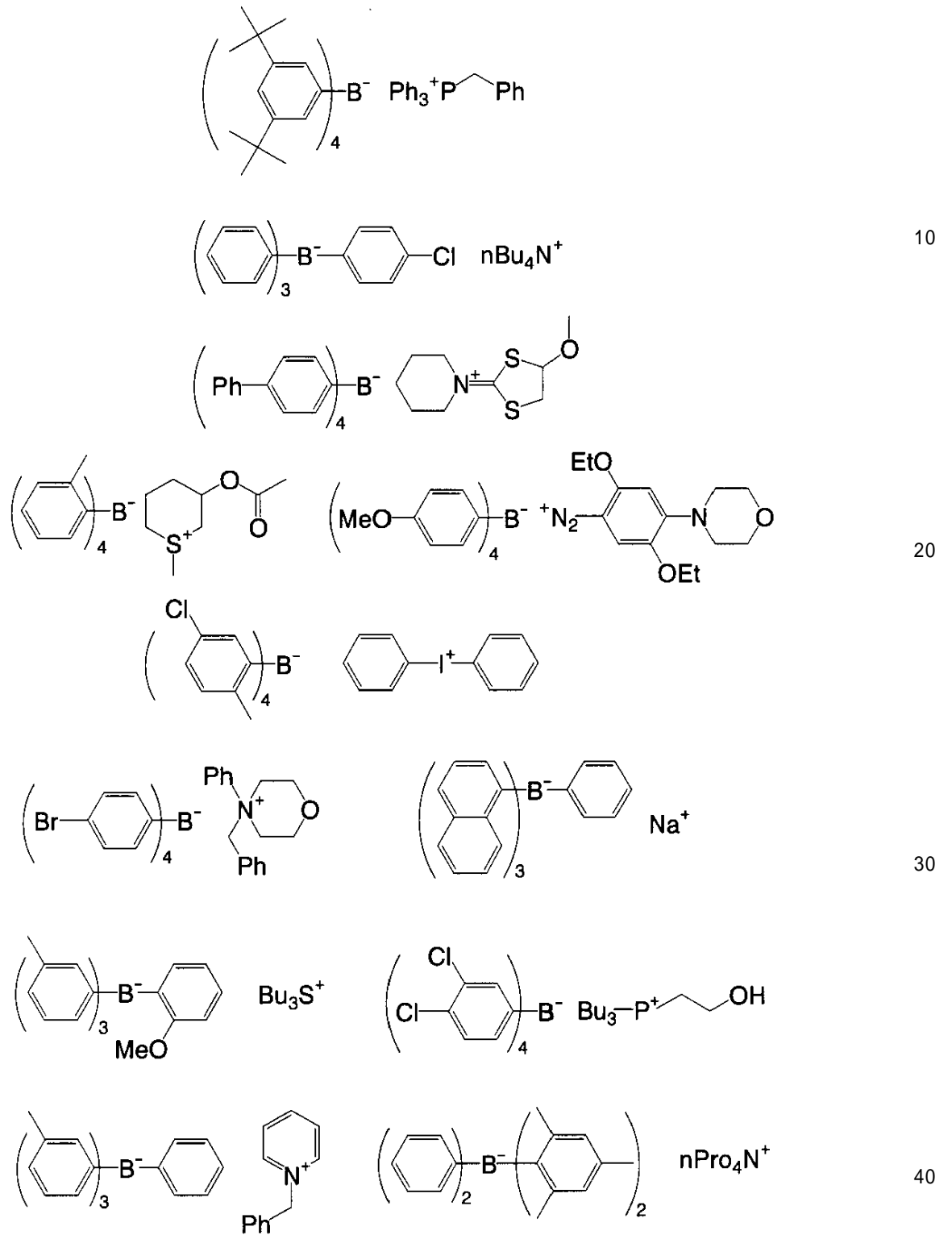
【0086】

【化16】



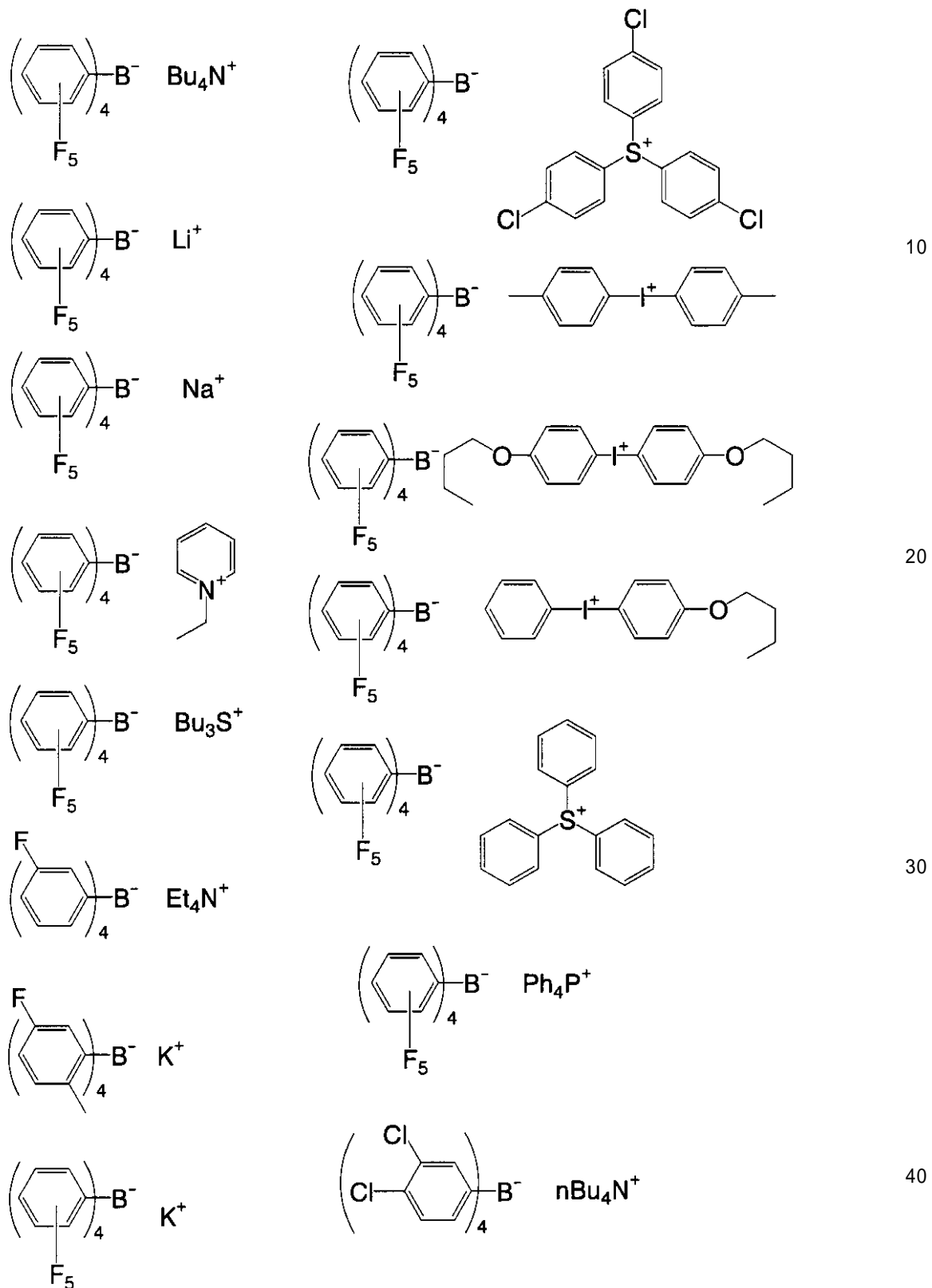
【0087】

【化 17】



【0088】

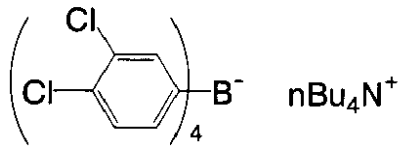
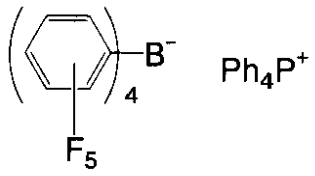
【化 1 8】



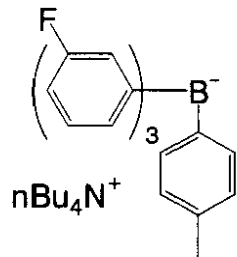
【 0 0 8 9 】



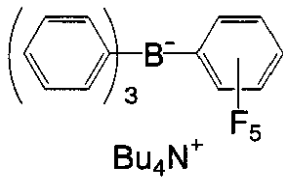
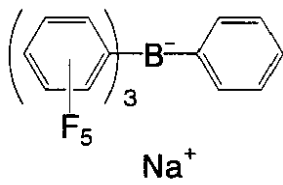
【化 1 9】



10



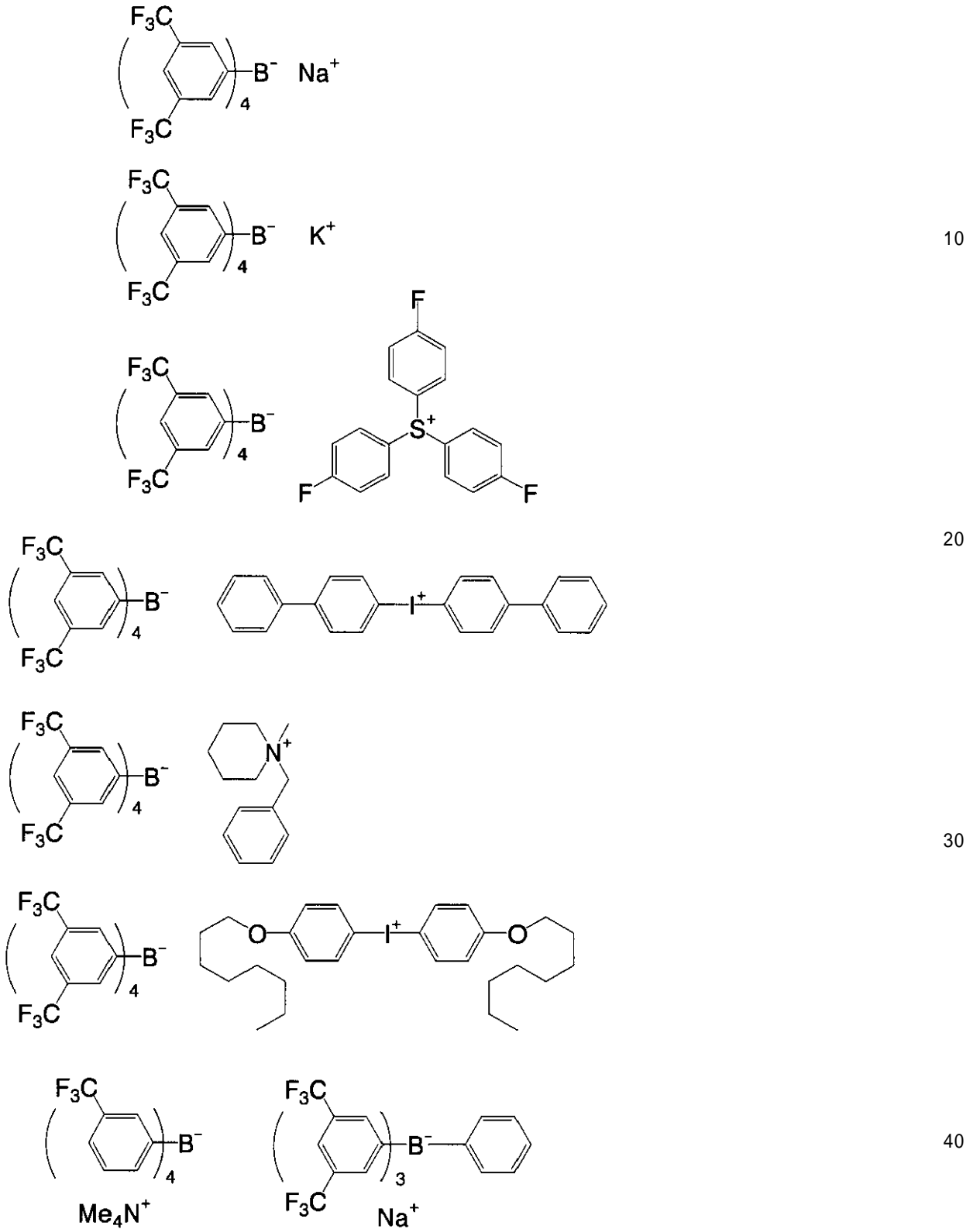
20



30

【 0 0 9 0 】

【化20】



【0091】

本発明の画像記録層における(E)有機ボレート化合物の好ましい含有量としては、皮膜製の観点から、固形分換算で0.1~20質量%であることが好ましく、さらに好ましくは、1~10質量%の範囲である。

【0092】

50

### (F) バインダーポリマー

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いることができる。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

#### 【0093】

なかでも本発明に好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

#### 【0094】

架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

#### 【0095】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

#### 【0096】

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

#### 【0097】

親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド結合、スルホ基、リン酸基等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1~9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。特にエチレンオキシド単位を2~8個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。これにより、着肉性が向上する。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

#### 【0098】

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

#### 【0099】

以下に本発明に用いられる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。なお繰り返し単位の比はモル比である。

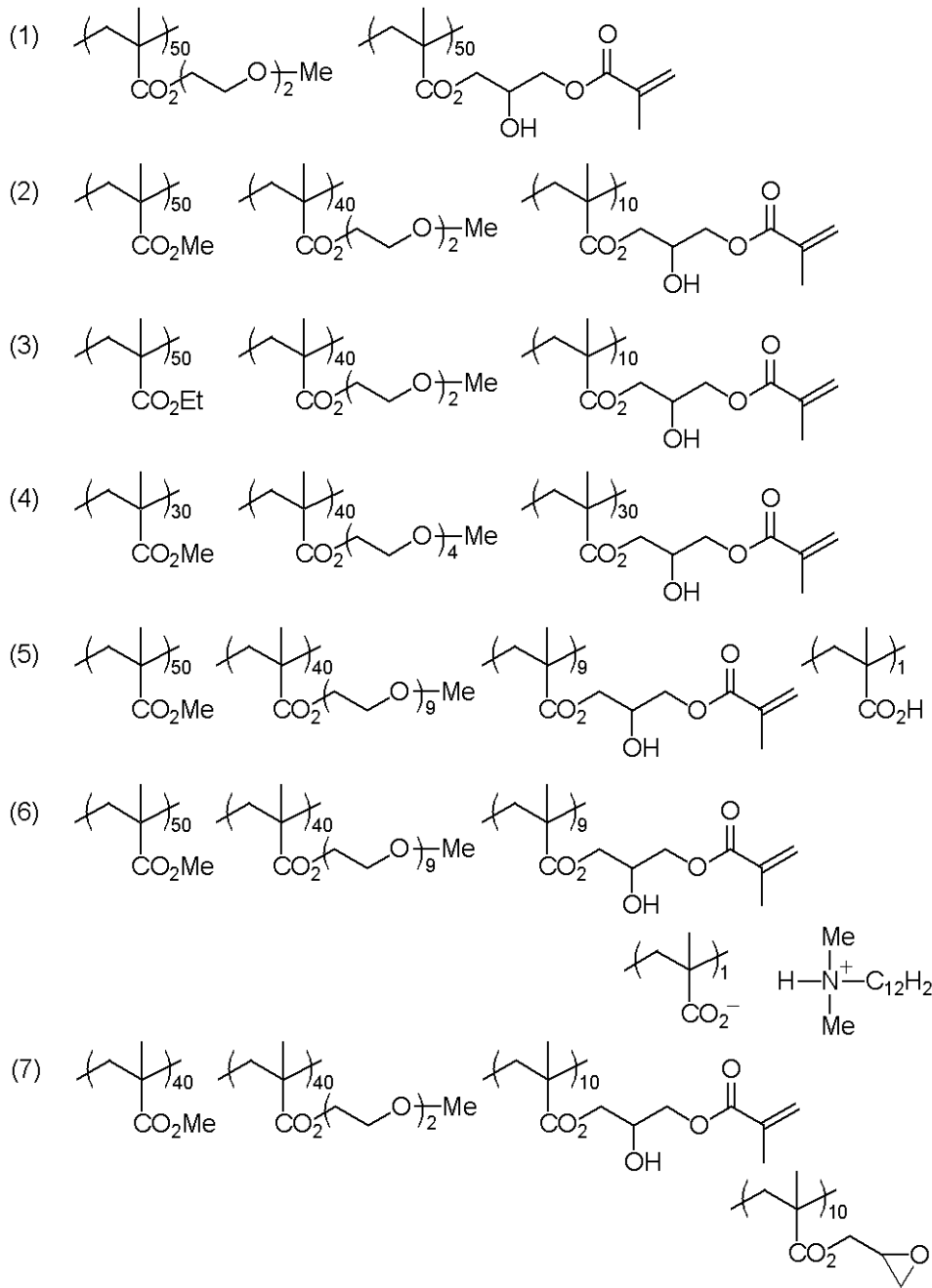
#### 【0100】

10

20

30

【化 2 1】



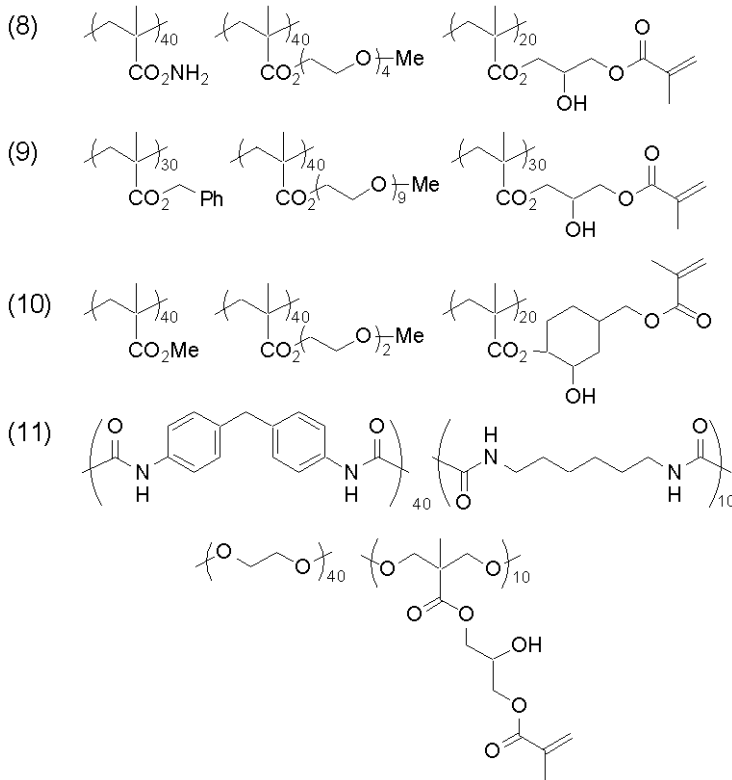
10

20

30

【 0 1 0 1 】

## 【化 2 2】



10

20

## 【 0 1 0 2】

なお、本発明におけるバインダーポリマーは質量平均モル質量 (Mw) が 2000 以上であることが好ましく、5000 以上であるのがより好ましく、1万~30万であるのが更に好ましい。

## 【 0 1 0 3】

本発明では必要に応じて、特開 2008 - 195018 号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを用いることができる。また、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することもできる。

30

## 【 0 1 0 4】

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、通常、5~90 質量%であり、5~80 質量%であるのが好ましく、10~70 質量%であるのがより好ましい。

## 【 0 1 0 5】

## (G) ポリマー微粒子

本発明では、現像性を向上させるため、ポリマー微粒子を用いることができる。特に、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子が好ましい。なかでも側鎖にポリアルキレンオキシド基を有するポリマー微粒子が好ましい。

これらにより、湿し水の浸透性が向上し、現像性が良好となる。ポリアルキレンオキシド構造としては、炭素数 2 又は 3 のアルキレンオキシド単位を 2~120 個有するアルキレンオキシド構造が好ましく、エチレンオキシド単位を 2~120 個有するポリエチレンオキシド構造がより好ましい。特にエチレンオキシド単位を 20~100 個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。このようなポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子によって、耐刷性と現像性を両立することができる。また、着肉性を向上させることができる。

40

## 【 0 1 0 6】

本発明におけるポリマー微粒子は、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疎水化前駆体であることが好ましい。疎水化前駆体ポリマー微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイク

50

ロカプセル、及びマイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつの粒子が好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。現像性を向上させるためには、上記の如く、ポリアルキレンオキシド構造を有することが好ましい。

【0107】

疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 333003、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げる  
10

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げる  
10

【0108】

本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0µm  
20

【0109】

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

【0110】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、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、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げる  
30

【0111】

本発明で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。  
40

【0112】

本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中及び/又は表面に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができ、特に、(B)重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

【0113】

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

【0114】

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

【0115】

ポリマー微粒子の含有量としては、画像記録層全固形分の $5 \sim 90$ 質量%の範囲であることが好ましい。

【0116】

(H) その他の成分

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

【0117】

(1) 低分子親水性化合物

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

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のポリヒドロキシ類、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。

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

【0118】

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

【0119】

有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位は1~4であるのが好ましく、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。

【0120】

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

10

20

30

40

50

リメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

【0121】

上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部(画像部)へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

【0122】

これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上10質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以上10質量%以下である。この範囲で良好な現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0123】

(2) 感脂化剤

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

【0124】

好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナートなどが挙げられる。

【0125】

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

【0126】

上記アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すれば如何なるものでもよいが、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレート共重合成分として5~80モル%含有するポリマーが好ましい。

【0127】

上記アンモニウム基含有ポリマーは、特開2009-208458号公報記載の測定方法で求められる還元比粘度(単位: ml/g)の値で、5~120の範囲のものが好ましく、10~110の範囲のものがより好ましく、15~100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を質量平均モル質量(Mw)に換算すると、10000~150000が好ましく、17000~140000がより好ましく、20000~130000が特に好ましい。

【0128】

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)
- (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)
- (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)
- (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)
- (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)
- (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 20 / 80)
- (7) 2 - (ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスファート / 3 , 6 - ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80)
- (8) 2 - (ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = 13 - エチル - 5 , 8 , 11 - トリオキサ - 1 - ヘプタデカンスルホナート / 3 , 6 - ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体 (モル比 20 / 80)
- (9) 2 - (ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスファート / 3 , 6 - ジオキサヘプチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシ - 3 - メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体 (モル比 15 / 80 / 5)

10

## 【0129】

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

## 【0130】

## (3) その他

更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物、及び共増感剤もしくは連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開 2008 - 284817 号公報の段落番号 [0114] ~ [0159]、特開 2006 - 91479 号公報の段落番号 [0023] ~ [0027]、米国特許公開 2008 / 0311520 号明細書 [0060] に記載の化合物及び添加量が好ましい。

30

## 【0131】

## (I) 画像記録層の形成

本発明における画像記録層は、例えば、特開 2008 - 195018 号公報の段落番号 [0142] ~ [0143] に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にパーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量 (固形分) は、用途によって異なるが、一般的に 0.3 ~ 3.0 g / m<sup>2</sup> 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。

## 【0132】

## 〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層 (中間層と呼ばれることもある) を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

40

## 【0133】

下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平 10 - 282679 号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング

50

剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、更にメタクリル基、アリル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

10

**【0134】**

下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子樹脂1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましい。

**【0135】**

本発明の下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

20

**【0136】**

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/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1~30mg/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

**【0137】****〔保護層〕**

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

30

**【0138】**

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。

40

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシ基又はスルホ基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号、特開2006-259137号の公報に記載の変性ポリビニルアルコールが好適である。

**【0139】**

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

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

50

## 【 0 1 4 0 】

また、画像記録層との接着性や耐傷性も、版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーを主成分とする親水性の保護層を親油性の画像記録層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これらの2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば特昭54-12215号公報、英国特許出願公開第1303578号明細書には、保護層中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60質量%混合することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。

10

## 【 0 1 4 1 】

このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報などに記載の公知の方法で塗布される。保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

## 【 0 1 4 2 】

## 〔 支持体 〕

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

20

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

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

## 【 0 1 4 3 】

本発明の支持体には必要に応じて、裏面に、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されているケイ素のアルコキシ化合物を含むバックコート層を設けることができる。

30

## 【 0 1 4 4 】

## 〔 製版方法 〕

本発明の平版印刷版原版は、画像露光をした後、現像処理して製版される。現像処理は、機上現像又はpHが2~11の現像液を用いる現像で行うことが好ましい。以下、更に詳細に説明する。

## 【 0 1 4 5 】

## &lt; 画像露光 &gt;

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

40

光源の波長は $300 \sim 450 \text{ nm}$ 又は $750 \sim 1400 \text{ nm}$ が好ましく用いられる。 $300 \sim 450 \text{ nm}$ の光源の場合は、この波長領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられ、 $750 \sim 1400 \text{ nm}$ の光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を画像記録層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられる。 $300 \sim 450 \text{ nm}$ の光源としては、半導体レーザーが好適である。 $750 \sim 1400 \text{ nm}$ の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は $100 \text{ mW}$ 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。また、露光時間

50

を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm<sup>2</sup>であるのが好ましい。レーザーにおいては、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

#### 【0146】

##### <機上現像方法>

機上現像方法では、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着する。その後、該印刷機を用い、印刷インキと湿し水とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有するインキ受容部を形成する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

#### 【0147】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が未硬化の画像記録層に浸透するのを印刷インキが妨げない点で、最初に湿し水を供給するのが好ましい。

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

#### 【0148】

##### <pHが2～11の現像液にて現像する方法>

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

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

#### 【0149】

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

#### 【0150】

上記現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0151】

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

【0152】

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

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

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

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

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

【0159】

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

【0160】

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

【0161】

また、上記現像液には、有機溶剤を含有してもよい。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパー-E、H、G”（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化

10

20

30

40

50

水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルピノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）等が挙げられる。

10

20

現像液に含有する有機溶剤は、2種以上を併用することもできる。

#### 【0162】

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

#### 【0163】

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

30

#### 【0164】

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

#### 【0165】

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

40

#### 【0166】

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に際し、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、該画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100 ~ 500の

50

範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【実施例】

【0167】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均分子量(Mw)であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

【0168】

[実施例1~20及び比較例1~5]

【0169】

〔I〕平版印刷版原版(1)~(20)の作製

(1)支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 $\mu$ mのパミス-水懸濁液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に60で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

【0170】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、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30A/dm<sup>2</sup>、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0171】

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50C/dm<sup>2</sup>の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に15質量%硫酸(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15A/dm<sup>2</sup>で2.5g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体(1)を作製した。

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

【0172】

(2)下塗り層の形成

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

【0173】

<下塗り層塗布液(1)>

・下記構造の下塗り層用化合物(1)	0.18g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10g
・メタノール	55.24g
・水	6.15g

10

20

30

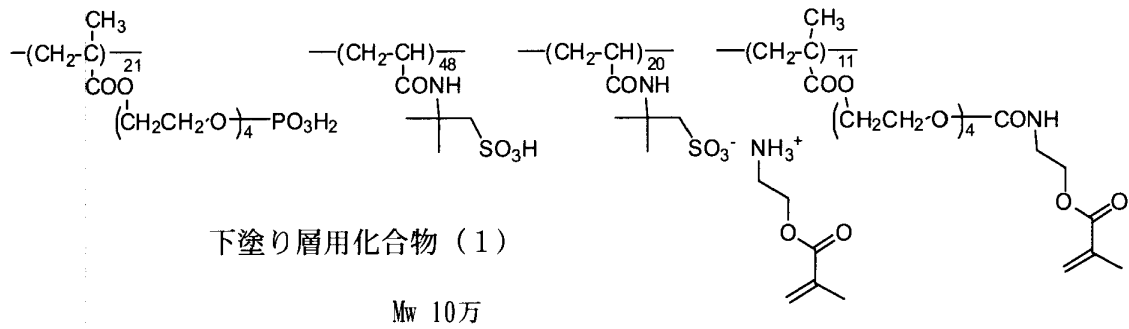
40

50



【 0 1 7 4 】

【化 2 3】



10

【 0 1 7 5 】

(3) 画像記録層の作製

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液 (A) をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.6 g / m<sup>2</sup> の画像記録層を作製し、平版印刷版原版 (1) ~ (20) を得た。

【 0 1 7 6 】

&lt; 画像記録層塗布液 (A) &gt;

・ポリマー微粒子水分分散液 (1)	20.0 g	20
・赤外線吸収剤 (1) [下記構造]	0.2 g	
・ラジカル発生剤 Irgacure 250 (BASF社製)	0.5 g	
・RAFT剤 (表1記載)	(表1記載の量)	
・重合性化合物 SR-399 (サートマー社製)	1.50 g	
・メルカプト-3-トリアゾール	0.2 g	
・Byk 336 (Byk Chimie社製)	0.4 g	
・KluceLM (Hercules社製)	4.8 g	
・ELVACITE 4026 (Ineos Acrylica社製)	2.5 g	
・n-プロパノール	55.0 g	
・2-ブタノン	17.0 g	30

【 0 1 7 7 】

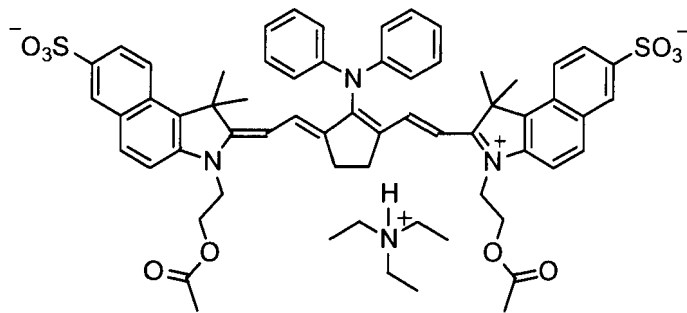
上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

- ・IRGACURE 250 : (4-メトキシフェニル) [4-(2-メチルプロピル)フェニル]ヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート (75質量%プロピレンカーボネート溶液)
- ・SR-399 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
- ・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)

なお、表1に記載のRAFT剤欄の数字は、先に例示した化合物の番号を表す。

【 0 1 7 8 】

## 【化 2 4】



赤外線吸収剤 (1)

10

## 【0179】

(ポリマー微粒子水分散液(1)の製造)

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMA エチレングリコールの平均の繰返し単位は50)10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン(St)10g、アクリロニトリル(AN)80g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0.5gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化は98%以上進行しており、質量比でPEGMA/St/AN=10/10/80のポリマー微粒子水分散液(1)が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150nmに極大値を有していた。

20

## 【0180】

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

30

## 【0181】

(II) 比較例1用平版印刷版原版の作製

上記平版印刷版作製方法において、RAFT剤を添加しないこと以外は上記平版印刷版原版の作製と同様にして比較例1用の平版印刷版原版(R1)を作製した。

## 【0182】

(III) 比較例2~5用平版印刷版原版の作製

上記画像記録層塗布液(A)において、RAFT剤の代わりに表1記載の比較化合物(公知の連鎖移動剤)を添加すること以外は、実施例1用の平版印刷版原版(1)の作製と同様にして比較例2~5用の平版印刷版原版(R2)~(R5)を作製した。

40

## 【0183】

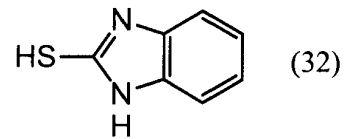
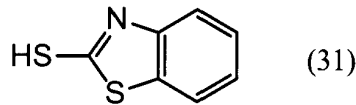
用いた比較化合物の構造を下に示す。

## 【化25】

比較化合物 (特開2007-52332号公報記載の連鎖移動剤)

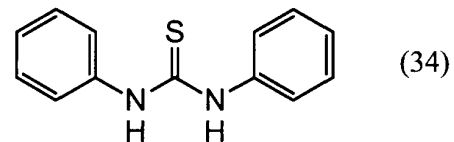
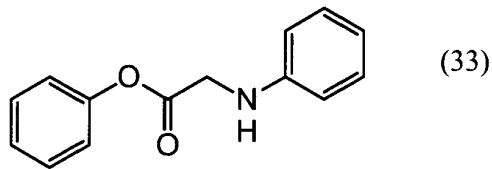
・2-メルカプトベンゾチアゾール

・2-メルカプトベンゾイミダゾール



・N-フェニルグリシンフェニルエステル

・ジフェニルチオウレア



10

## 【0184】

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム(株)製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数400rpm、レーザー出力85%(版面エネルギー300mJ/cm<sup>2</sup>)、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及びAM200線の網点チャート(50%、80%、85%、90%、92%、95%、97%、99%)を含むようにした。

20

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製)/水道水=2/98(容量比)の湿し水とFusion-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て机上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

30

シャドウ部網抜け(調子再現性)、耐刷性を下記のように評価した。

## 【0185】

(1) シャドウ部網抜け(調子再現性)

上述した100枚印刷した印刷物において、2400dpi、AM200線網点のシャドウ部(80%、85%、90%、92%、95%、97%、99%)の網点面積率を網%測定機IcplateIIにて計測した。原稿網%と印刷測定結果の網%を比較し、原稿網%=印刷測定網%である網%範囲をシャドウ部網抜け許容範囲として評価した。シャドウ部網抜け許容範囲が広いほど調子再現性がよい。

## 【0186】

(2) 耐刷性

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

40

## 【0187】

【表 1】

表 1 比較例 1～5 及び実施例 1～20

	平版 印刷版 原版	RAFT 剤			耐刷性 (枚)	シャドウ部 網抜け 許容範囲
		種類	添加量	添加量比 対ラジカル 発生剤		
比較例 1	(R1)	なし	なし	-	6 万	～85%
比較例 2	(R2)	比較化合物 31	0.025g	5%	3 万	～95%
比較例 3	(R3)	比較化合物 32	0.025g	5%	3 万	～95%
比較例 4	(R4)	比較化合物 33	0.025g	5%	3 万	～95%
比較例 5	(R5)	比較化合物 34	0.025g	5%	3 万	～95%
実施例 1	(1)	化合物 10	0.025g	5%	6 万	～92%
実施例 2	(2)	化合物 11	0.025g	5%	6 万	～92%
実施例 3	(3)	化合物 1	0.025g	5%	6 万	～95%
実施例 4	(4)	化合物 14	0.025g	5%	6 万	～95%
実施例 5	(5)	化合物 5	0.025g	5%	6 万	～95%
実施例 6	(6)	化合物 3	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 7	(7)	化合物 13	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 8	(8)	化合物 19	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 9	(9)	化合物 20	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 10	(10)	化合物 26	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 11	(11)	化合物 12	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 12	(12)	化合物 16	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 13	(13)	化合物 8	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 14	(14)	化合物 22	0.025g	5%	6 万	～99%
実施例 15	(15)	化合物 13	0.005g	1%	6 万	～99%
実施例 16	(16)	化合物 13	0.05g	10%	6 万	～99%
実施例 17	(17)	化合物 13	2.5mg	0.5%	6 万	～95%
実施例 18	(18)	化合物 13	0.1g	20%	5 万	～99%
実施例 19	(19)	化合物 13	0.05mg	0.01%	6 万	～92%
実施例 20	(20)	化合物 13	0.15g	30%	4 万	～99%

## 【 0 1 8 8 】

[ 実施例 2 1 及び比較例 6 ]

画像記録層塗布液 ( A ) の代わりに、下記画像記録層塗布液 ( B ) を使用した以外は、上記平版印刷版原版 ( 1 ) と同様に作製し、実施例 2 1 用の平版印刷版原版 ( 2 1 ) を得た。

また、画像記録層塗布液 ( B ) の R A F T 剤を無添加とした以外は平版印刷版原版 ( 2 1 ) と同様にして比較例 6 用の平版印刷版原版 ( R 6 ) を得た。

## 【 0 1 8 9 】

&lt; 画像記録層塗布液 ( B ) &gt;

- ・ポリマー微粒子水分散液 ( 1 ) 2 0 . 0 g
- ・赤外線吸収剤 ( 1 ) [ 上記構造 ] 0 . 2 g
- ・ラジカル発生剤 I r g a c u r e 2 5 0 ( B A S F 社製 ) 0 . 5 g
- ・ R A F T 剤 ( 表 2 記載 ) 0 . 0 2 5 g
- ・重合性化合物 S R - 3 9 9 ( サートマー社製 ) 1 . 5 0 g
- ・メルカプト - 3 - トリアゾール 0 . 2 g
- ・ B y k 3 3 6 ( B y k C h i m i e 社製 ) 0 . 4 g
- ・ K l u c e l M ( H e r c u l e s 社製 ) 4 . 8 g

- ・ ELVACITE 4026 (Ineos Acrylica 社製) 2.5 g
- ・ n - プロパノール 55.0 g
- ・ 2 - ブタノン 17.0 g
- ・ テトラフェニルボレート 0.25 g

## 【0190】

得られた平版印刷版原版は、実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2 に示した。表 2 には、実施例 7 と比較例 1 を比較のため再掲した。

## 【0191】

## 【表 2】

表 2 実施例 21 及び比較例 6

	平版 印刷版 原版	RAFT 剤	ボレート化合物 の有無	耐刷性 (枚)	シャドウ部 網抜け許容範囲
比較例 1	(R1)	なし	なし	6 万	~85%
比較例 6	(R6)	なし	あり	10 万	~80%
実施例 7	(7)	化合物 13	なし	6 万	~99%
実施例 21	(21)	化合物 13	あり	10 万	~99%

## 【0192】

## [ 実施例 22 ]

平版印刷版原版 ( 21 ) の画像記録層の上に、さらに下記組成の保護層塗布液 ( 1 ) をバー塗布した後、120、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g / m<sup>2</sup> の保護層を形成して平版印刷版原版 ( 22 ) を作製した。

## 【0193】

< 保護層用塗布液 ( 1 ) >

- ・ 無機質層状化合物分散液 ( 1 ) 1.5 g
- ・ ポリビニルアルコール ( 日本合成化学工業 ( 株 ) 製 CKS50、スルホン酸変性、  
けん化度 99 モル % 以上、重合度 300 ) 6 質量 % 水溶液 0.55 g
- ・ ポリビニルアルコール ( ( 株 ) クラレ製 PVA - 405、  
けん化度 81.5 モル %、重合度 500 ) 6 質量 % 水溶液 0.03 g
- ・ 日本エマルジョン ( 株 ) 製界面活性剤  
( エマレックス 710 ) 1 質量 % 水溶液 0.86 g
- ・ イオン交換水 6.0 g

## 【0194】

( 無機質層状化合物分散液 ( 1 ) の調製 )

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

## 【0195】

得られた平版印刷版原版 ( 22 ) を、実施例 1 と同様に評価し、結果を表 3 に示した。

## 【0196】

## [ 実施例 23 ]

平版印刷版原版 ( 22 ) の画像記録層のテトラフェニルボレートを無添加にした以外は平版印刷版原版 ( 22 ) と同様にして、平版印刷版原版 ( 23 ) を作製した。

## 【0197】

得られた平版印刷版原版 ( 23 ) の調子再現性と耐刷性の評価は、実施例 1 の露光条件、Luxel PLATESETTER T - 6000 III の外面ドラム回転数 400 rpm、レーザー出力 85 % ( 300 mJ / cm<sup>2</sup> ) を、外面ドラム回転数 1000 rpm、レーザー出力 70 % ( 100 mJ / cm<sup>2</sup> ) に代えた以外は実施例 1 と同様にして行

10

20

30

40

50

った。結果を表3に示した。

【0198】

[実施例24]

実施例21と同じ平版印刷版原版(22)を用い、露光条件を外周ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%(100mJ/cm<sup>2</sup>)に代えた以外は実施例22と同様に評価したものを、実施例24とした。結果を表3に示した。

【0199】

[比較例7]

平版印刷版原版(22)の画像記録層のRAFT剤を無添加にした以外は平版印刷版原版(22)と同様にして、比較用の平版印刷版原版(R7)を作製した。

平版印刷版原版(R7)の評価を、実施例23と同様の条件で行い、結果を表3に示した。表3には比較のため、実施例7、実施例21及び比較例1を再掲した。

【0200】

【表3】

表3 実施例22~24及び比較例7

	平版印刷版原版	RAFT 剤	ポレート化合物の有無	保護層の有無	耐刷性(枚)	シャドウ部網抜け許容範囲	露光量(mJ/cm <sup>2</sup> )
比較例1	(R1)	なし	なし	なし	6万	~85%	300
比較例7	(R7)	なし	あり	あり	10万	~85%	100
実施例7	(7)	化合物 13	なし	なし	6万	~99%	300
実施例21	(21)	化合物 13	あり	なし	10万	~99%	300
実施例22	(22)	化合物 13	あり	あり	12万	~99%	300
実施例23	(23)	化合物 13	なし	あり	8万	~99%	100
実施例24	(22)	化合物 13	あり	あり	10万	~99%	100

【0201】

[実施例25~36]

【0202】

(I) 平版印刷版原版(25)~(36)の作製

(1) 画像記録層の形成

前記のようにして形成された下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液(C)をバー塗布した後、10060秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m<sup>2</sup>の画像記録層を形成した。

【0203】

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

【0204】

<感光液(1)>

- ・バインダーポリマー(1)〔下記構造〕 0.240g
- ・赤外線吸収剤(2)〔下記構造〕 0.030g
- ・ラジカル発生剤(1)〔下記構造〕 0.162g
- ・重合性化合物
  - トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(NKエステルA-9300、新中村化学(株)製) 0.192g
- ・低分子親水性化合物
  - トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 0.062g
- ・低分子親水性化合物(1)〔下記構造〕 0.050g
- ・感脂化剤 ホスホニウム化合物(1)〔下記構造〕 0.055g
- ・感脂化剤

10

20

30

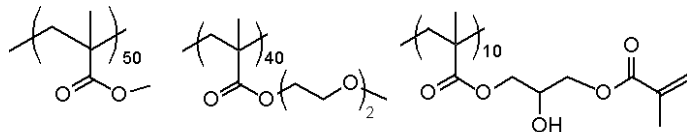
40

50

ベンジル - ジメチル - オクチルアンモニウム・PF <sub>6</sub> 塩	0.018 g	
・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー		
[ 下記構造、還元比粘度 4.4 cSt / g / ml ]	0.035 g	
・フッ素系界面活性剤 ( 1 ) [ 下記構造 ]	0.008 g	
・2 - ブタノン	1.091 g	
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8.609 g	
・RAFT 剤 ( 表 4 記載 )	0.010 g	
<b>【 0 2 0 5 】</b>		
< ミクロゲル液 ( 1 ) >		
・ミクロゲル ( 1 )	2.640 g	10
・蒸留水	2.425 g	

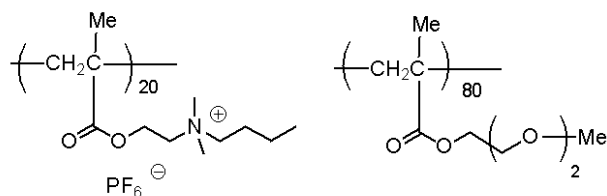
**【 0 2 0 6 】**

上記の、バインダーポリマー ( 1 )、赤外線吸収剤 ( 1 )、ラジカル発生剤 ( 1 )、ホスホニウム化合物 ( 1 )、低分子親水性化合物 ( 1 )、アンモニウム基含有ポリマー、及びフッ素系界面活性剤 ( 1 ) の構造は、以下に示すとおりである。

**【 0 2 0 7 】****【 化 2 6 】**

バインダーポリマー ( 1 )

(Mw 70,000)



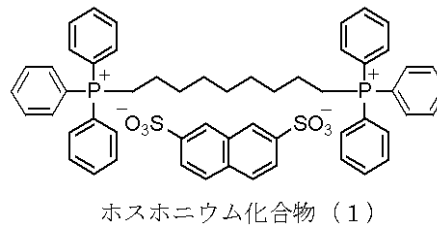
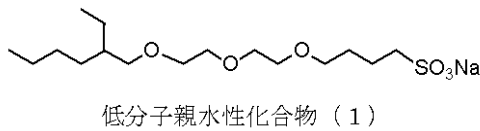
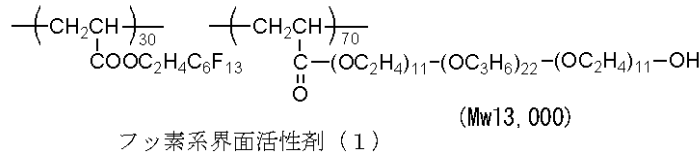
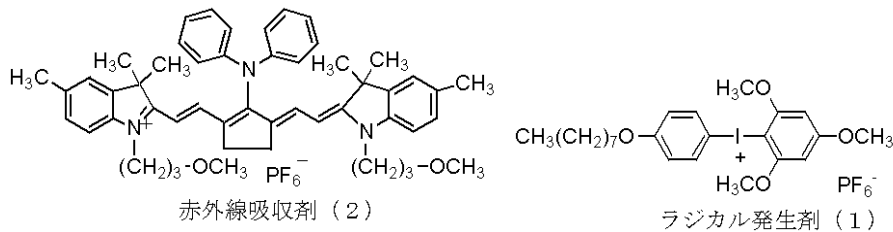
アンモニウム基含有ポリマー

**【 0 2 0 8 】**

20

30

## 【化27】



## 【0209】

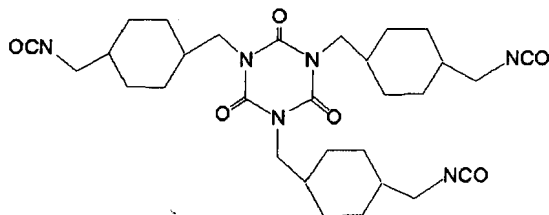
- ミクログル (1) の合成 -

油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート (三井化学ポリウレタン製 ; 75% 酢酸エチル溶液) 4.46 g、トリメチロールプロパン (6 モル) とキシレンジイソシアナート (18 モル) を付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン (1 モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90) を付加させた付加体 (三井化学ポリウレタン製 ; 50% 酢酸エチル溶液) 0.86 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (サトマー製、SR399E) 1.72 g、及びパイオニンA-41C (竹本油脂製 ; メタノール70%溶液) 0.05 g を酢酸エチル 4.46 g に溶解した。油相成分及び水相成分としての水 17.30 g を混合し、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 15 分間乳化した。得られた乳化物を、40 で 4 時間攪拌した。このようにして得られたミクログル液の固形分濃度を 21.8 質量% になるように水を用いて希釈した。平均粒径は 0.25 μm であった。

## 【0210】

## 【化28】

多官能イソシアナート



## 【0211】

(2) 保護層の形成

上記画像記録層上に、さらに前記組成の保護層塗布液 (1) をパー塗布した後、120、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g / m<sup>2</sup> の保護層を形成して平版印刷版原版 (25) ~ (36) を得た。

## 【0212】

10

20

30

40

50



## [ 比較例 8 ]

感光液 ( 1 ) の R A F T 剤を無添加にした以外は平版印刷版原版 ( 2 5 ) と同様にして比較例 8 用の平版印刷版原版 ( R 8 ) を作製した。

【 0 2 1 3 】

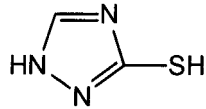
## [ 比較例 9 ]

感光液 ( 1 ) の R A F T 剤の代わりに同量の下記比較化合物 ( 3 5 ) にした以外は平版印刷版原版 ( 2 5 ) と同様にして比較例 9 用の平版印刷版原版 ( R 9 ) を作製した。

【 0 2 1 4 】

【 化 2 9 】

## 比較化合物 ( 3 5 )



【 0 2 1 5 】

## 〔 1 〕 平版印刷版原版的評価

得られた平版印刷版原版 ( 2 5 ) ~ ( 3 6 ) 及び ( R 8 ) を実施例 2 3 と同様に機上現像し、調子再現性及び耐刷性を評価した。結果を表 4 に示した。

【 0 2 1 6 】

【 表 4 】

表 4 実施例 2 5 ~ 3 6 及び比較例 9

	平版 印刷版 原版	RAFT 剤	ポレート 化合物 の有無	保護層 の有無	耐刷性 (枚)	シャドウ部 網抜けの 許容範囲	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )
比較例 8	(R8)	なし	なし	あり	8 万	~90%	100
比較例 9	(R9)	比較化合物 35	なし	あり	8 万	~90%	100
実施例 25	(25)	化合物 10	なし	あり	8 万	~92%	100
実施例 26	(26)	化合物 11	なし	あり	8 万	~92%	100
実施例 27	(27)	化合物 1	なし	あり	8 万	~95%	100
実施例 28	(28)	化合物 14	なし	あり	8 万	~95%	100
実施例 29	(29)	化合物 3	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 30	(30)	化合物 13	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 31	(31)	化合物 19	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 32	(32)	化合物 20	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 33	(33)	化合物 26	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 34	(34)	化合物 12	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 35	(35)	化合物 16	なし	あり	8 万	~99%	100
実施例 36	(36)	化合物 8	なし	あり	8 万	~99%	100

【 0 2 1 7 】

## [ 実施例 3 7 及び比較例 9 ]

## 〔 I 〕 平版印刷版原版 ( 3 7 ) の作製

厚さ 0 . 2 4 mm のアルミニウム板 ( 材質 1 0 5 0 , 調質 H 1 6 ) を 6 5 に保たれた 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、2 5 に保たれた 1 0 質量 % 塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0 . 3 質量 % の塩酸水溶液中で、2 5 、電流密度 1 0 0 A / d m <sup>2</sup> の条件下に交流電流により 6 0 秒間、電解粗面化を行った後、6 0 に保たれた 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液中で 1 0 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、1 5 質量 % 硫酸水溶液溶液中で、2 5 、電流密度 1 0 A / d m <sup>2</sup> 、電圧 1 5 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を

10

20

30

40

50

行い、更に1質量%ポリビニルホスホン酸水溶液を用いて75で親水化処理を行って支持体を作製した。その表面粗さを測定したところ、0.44μm(JIS B0601によるRa表示)であった。このようにして得られた支持体を、支持体(3)とする。

【0218】

下記組成の画像記録層塗布液(D)を支持体(3)上に乾燥塗布質量が1.4g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100で1分間乾燥して画像記録層を形成した。

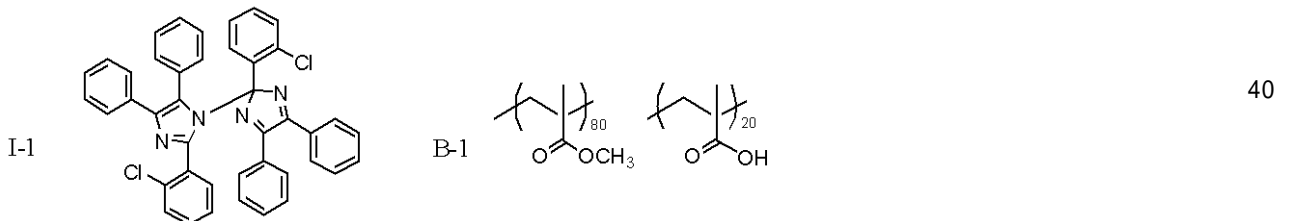
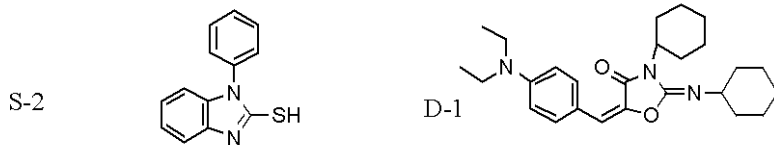
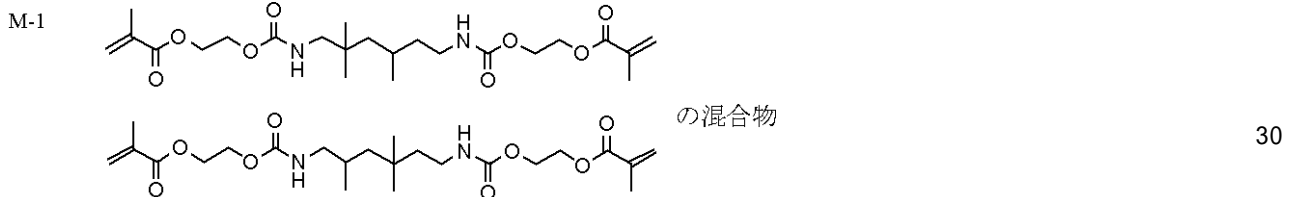
【0219】

<画像記録層塗布液(D)>

- ・重合性化合物(M-1) 3.33質量部
- ・バインダーポリマー(B-1)(Mw:47,000) 2.67質量部 10
- ・増感色素(D-1) 0.32質量部
- ・ラジカル発生剤(I-1) 0.61質量部
- ・連鎖移動剤(S-2) 0.57質量部
- ・N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0.020質量部
- ・フタロシアニン顔料の分散物 0.71質量部  
 [顔料:15質量%、分散剤としてアリルメタクリレート/メタクリル酸  
 (モル比80/20)共重合体(Mw:60,000):10質量%、  
 溶剤としてシクロヘキサノン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ  
 -2-プロパノール=15質量%/20質量%/40質量%]
- ・フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF780F,DIC(株)製) 20  
 0.016質量部
- ・RAFT剤(化合物15) 0.06質量部
- ・2-ブタノン 4.7質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5質量部

【0220】

【化30】



【0221】

つぎに、画像記録層上に、下記保護層塗布液(2)を乾燥塗布量が0.50g/m<sup>2</sup>となるようにバーを用いて塗布した後、125で70秒間乾燥して保護層を形成し、平版印刷版原版(37)を得た。

【0222】

<保護層塗布液(2)>

- ・無機質層状化合物分散液(2) 0.6g 50

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

## 【0223】

(無機質層状化合物分散液(2)の調製)

イオン交換水368gに合成雲母(ソマシフME-100、コープケミカル社製、アスペクト比:1000以上)32gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)0.5 $\mu$ mになる迄分散し、無機質層状化合物分散液(2)を得た。

10

## 【0224】

(II)平版印刷版原版(R10)の作製

平版印刷版原版(37)の画像記録層のRAFT剤を無添加にした以外は平版印刷版原版(37)と同様にして比較例10用の平版印刷版原版(R10)を作製した。

## 【0225】

(III)平版印刷版原版の露光、現像、印刷評価

## 【0226】

<露光>

上記平版印刷版原版(37)又は(R10)を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd.(FFEI社)製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600[InGaN系半導体レーザー(発光波長405nm $\pm$ 10nm/出力30mW)を搭載]により画像露光した。画像描画は、解像度2,400dpiで、露光画像にはベタ画像及びAM200線の網点チャート(50%、80%、85%、90%、92%、95%、97%、99%)を用い、網点面積率が50%となるように、版面露光量0.07mJ/cm<sup>2</sup>で行った。

20

## 【0227】

<現像>

上記露光済み平版印刷版原版を用いて、100、30秒間のプレヒートを行った後、下記組成の現像液を用い、図1に示すような構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。

30

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

40

乾燥部10は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ36、一对の串ローラ38が設けられている。また、乾燥部10には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部10には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥されたPS版4は排出されて、PS版に対する自動現像処理が完了する。実施例で使用した自動現像処理機は、ポリブチレンテレフタレート製の繊維(毛の直径200 $\mu$ m、毛の長さ17mm)を植え込んだ外径50mmのブラシローラを1本有し、搬送方向と同一方向に毎分200回転(ブラシの先端の周速0.52m/sec)させた。現像液の温度は30であった。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度100cm/minで行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は80であった。

## 【0228】

50

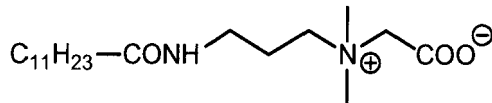
(現像液 1、pH : 9 . 8 )

・ 下記界面活性剤 ( W - 1 )	1 5 g	
( 川研ファインケミカル(株)製 : ソフトゾリン L P B - R )		
・ 下記界面活性剤 ( W - 2 )	4 g	
( 川研ファインケミカル(株)製 : ソフトゾリン L A O )		
・ キレート剤 エチレンジアミンコハク酸 三ナトリウム		
( InnoSpec specialty chemicals 社製		
: オクタクエスト E 3 0 )		
・ 2 - ブロモ - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 ジオール	0 . 0 2 5 g	
・ 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン	0 . 0 2 5 g	10
・ シリコン系消泡剤 ( G E 東芝シリコン ( 株 ) 社製 : T S A 7 3 9 )	0 . 1 5 g	
・ グルコン酸ナトリウム	1 . 5 g	
・ 炭酸ナトリウム	1 . 0 6 g	
・ 炭酸水素ナトリウム	0 . 5 2 g	
・ 水	7 7 . 0 4 g	

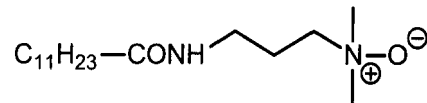
\* 上記組成の現像液に、水酸化ナトリウム、およびリン酸を添加し、pHを調整した。

【 0 2 2 9 】

【 化 3 1 】



W-1



W-2

20

【 0 2 3 0 】

< 印刷 >

次いで、得られた平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿し水 ( E U - 3 ( 富士フイルム ( 株 ) 製エッチ液 ) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 8 9 / 1 0 ( 容量比 ) ) と F u s i o n - G ( N ) 墨インキ ( D I C グラフィックス ( 株 ) 製 ) とを用い、毎時 6 0 0 0 枚の印刷速度で、特菱アート ( 7 6 . 5 k g ) 紙に印刷を行った。

30

【 0 2 3 1 】

< シャドウ部網抜け ( 調子再現性 ) の評価 >

1 0 0 枚目の印刷物において、2 4 0 0 d p i、A M 2 0 0 線網点のシャドウ部 ( 7 0 % 以上 ) の網点面積率を I C p l a t e I I にて計測した。原稿網 % と印刷測定結果の網 % を比較し、原稿網 % = 印刷測定網 % である網 % 範囲をシャドウ部網抜けの許容範囲として、調子再現性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 2 3 2 】

< 耐刷性評価 >

上述した調子再現性の評価を行った後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における A M スクリーン 5 0 % 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷 1 0 0 枚目の計測値よりも 5 % 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を表 5 に示す。

40

【 0 2 3 3 】

【表 5】

表 5 実施例 37 及び比較例 10

	平版印刷版原版	RAFT 剤	ポレート化合物の有無	保護層の有無	耐刷性 (枚)	シャドウ部網抜きの許容範囲	露光量 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
比較例 10	(R10)	なし	あり	あり	14 万	~85%	70
実施例 37	(37)	化合物 13	あり	あり	14 万	~99%	70

10

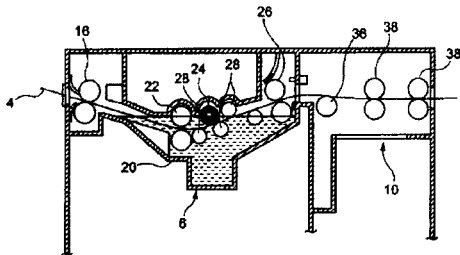
【符号の説明】

【 0 2 3 4 】

- 4 平版印刷版原版 ( P S 版 )
- 6 現像部
- 10 乾燥部
- 16 搬入口ローラ
- 20 現像槽
- 22 搬送ローラ
- 24 ブラシローラ
- 26 スクイズローラ ( 搬出口ローラ )
- 28 バックアップローラ
- 36 ガイドローラ
- 38 串ローラ

20

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-090985(JP,A)  
特開昭61-077046(JP,A)  
特開2009-210637(JP,A)  
特開2006-091479(JP,A)  
特開2004-102112(JP,A)  
特表2010-532394(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/18