

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6408191号
(P6408191)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日(2018.9.28)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 4 1 N 1/08 (2006.01)	B 4 1 N	1/08
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/09 (2006.01)	G 0 3 F	7/09 5 0 1
G 0 3 F 7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11 5 0 3
請求項の数 9 (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-508372 (P2018-508372)	(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
(86) (22) 出願日	平成28年11月28日(2016.11.28)	(74) 代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/085242	(72) 発明者	高梨 元気 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
(87) 国際公開番号	W02017/168831	(72) 発明者	渡辺 則章 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
(87) 国際公開日	平成29年10月5日(2017.10.5)	審査官	亀田 宏之
審査請求日	平成30年4月26日(2018.4.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-67914 (P2016-67914)		
(32) 優先日	平成28年3月30日(2016.3.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機上現像用平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム支持体上に、
支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層と、
赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、スチレン共重合体からなるポリマー
粒子を含有する画像記録層と、を有し、

前記アルミニウム支持体が、前記中間層と接する面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板であり、かつ前記陽極酸化皮膜中に前記中間層と接する表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、

前記マイクロポアの前記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径が、20～40nmであり、

前記スチレン共重合体が、スチレン - (メタ)アクリロニトリル - ポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の共重合体である

機上現像用平版印刷版原版。

【請求項2】

前記親水性基が、ベタイン構造である、請求項1に記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項3】

前記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物が、重合性基を更に有する、請求項1又は2に記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項4】

前記ポリマー粒子の数平均粒子径が、100～300nmである、請求項1～3のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項5】

前記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の重量平均分子量が、5,000～40万である、請求項1～4のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項6】

前記支持体吸着性基が、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造である、請求項1～5のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項7】

前記支持体吸着性基が、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造である、請求項1～6のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1つに記載の機上現像用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露光工程、及び、

印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して前記未露光部を除去する機上現像工程をこの順で含む平版印刷版の作製方法。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1つに記載の機上現像用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露光工程、

印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して前記未露光部を除去する機上現像工程、及び、

前記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、機上現像用平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷版原版的分野では、波長300～1,200nmの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー、半導体レーザー、ガスレーザーは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザーはコンピューター等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザー光に感応する記録材料については種々研究されており、代表的なものとして、第一に、画像記録波長760nm以上の赤外線レーザーで記録可能な材料としてポジ型記録材料、及びネガ型記録材料等がある。第二に、波長300～700nmの紫外光又は可視光レーザー対応型の記録材料としてラジカル重合型のネガ型記録材料等がある。

【0003】

一方、平版印刷方法の分野においては、刷り出しにおける損紙量の低減や時間の短縮による生産性の向上、印刷湿し水の均一な水上がり性、並びに印刷紙に起因するゴミや紙粉の除去などを目的として、平版印刷機の給水装置にスリップ機構を付与することが近年行われている。一例として、水着けローラーにスリップ機構を付与する方法が挙げられる。水着けローラーのスリップ機構は、水着けローラーが版胴とは異なる表面速度で回転することを可能にする機構である。この機構を作動すると、水着けローラーと版胴とが異なる表面速度で回転することにより、両者間に一時的にスリップが発生する。

【0004】

10

20

30

40

50

平版印刷版原版では、印刷版の耐刷性、耐汚れ性の両立が重要であり、これに対し、支持体表面との密着性を高めた親水性層を設け、耐刷性と耐汚れ性を共に改善しようとした平版印刷版原版が知られている。例えば、特許文献1には、支持体上に、エチレン性不飽和結合と支持体表面に相互作用する官能基とを有する化合物とエチレン性不飽和結合、支持体表面に相互作用する官能基及び親水性官能基を有する高分子化合物を含有する層と、画像形成層と、をこの順で有することを特徴とする平版印刷版原版が開示されている。

特許文献2には、支持体上に、多官能エチレン性不飽和化合物とポリアルキレンオキシ結合を側鎖に有するポリマーを有する高分子化合物を含有する層と、画像形成層と、をこの順で有することを特徴とする平版印刷版原版が開示されている。

水着けローラーと版胴とを異なる表面速度で回転させて現像処理を行う工程を含む平版印刷方法が特許文献3に記載されている。

10

【0005】

また、特許文献4には、粗面化処理されたアルミニウム支持体上に、赤外線吸収色素、重合開始剤、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含有するラジカル重合性化合物、及び酸性色素と相互作用する有機高分子化合物を含有する画像形成層を設けた平版印刷版原版を、画像様に露光した後、界面活性剤及び酸性色素を含有するpH3~10の水溶液により現像することを特徴とする、平版印刷版の製版方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-250226号公報

【特許文献2】特開2013-205569号公報

【特許文献3】特開2004-284223号公報

【特許文献4】特開2010-26006号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の実施形態が解決しようとする課題は、耐刷性、耐放置汚れ性、及び、経時後の機上現像性に優れる機上現像用平版印刷版原版、並びに、上記機上現像用平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法及び平版印刷方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、以下の<1>、<10>又は<11>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>~<9>と共に以下に記載する。

<1>アルミニウム支持体上に、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層と、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、スチレン共重合体からなるポリマー粒子を含有する画像記録層と、を有し、上記アルミニウム支持体が、上記中間層と接する面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板であり、かつ上記陽極酸化皮膜中に上記中間層と接する表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径が、20~40nmである機上現像用平版印刷版原版、

40

<2>上記親水性基が、ペタイン構造である、<1>に記載の機上現像用平版印刷版原版、

<3>上記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物が、重合性基を更に有する、<1>又は<2>に記載の機上現像用平版印刷版原版、

<4>上記ポリマー粒子の数平均粒子径が、100~300nmである、<1>~<3>のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

<5>上記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の重量平均分子量が、5,000~40万である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

<6>上記支持体吸着性基が、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構

50

造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造である、＜ 1 ＞～＜ 5 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

＜ 7 ＞上記支持体吸着性基が、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造である、＜ 1 ＞～＜ 6 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

＜ 8 ＞上記スチレン共重合体が、スチレン - (メタ) アクリロニトリル共重合体である、＜ 1 ＞～＜ 7 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

＜ 9 ＞上記スチレン共重合体が、スチレン - (メタ) アクリロニトリル - ポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の共重合体である、＜ 1 ＞～＜ 7 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用平版印刷版原版、

＜ 10 ＞＜ 1 ＞～＜ 9 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用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露光工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して上記未露光部を除去する機上現像工程をこの順で含む平版印刷版の作製方法、

＜ 11 ＞＜ 1 ＞～＜ 9 ＞のいずれか 1 つに記載の機上現像用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露光工程、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して上記未露光部を除去する機上現像工程、及び、上記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む平版印刷方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の実施形態によれば、耐刷性、耐放置汚れ性、及び、経時後の機上現像性に優れる機上現像用平版印刷版原版、並びに、上記機上現像用平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法及び平版印刷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】

【0010】

以下において、本開示の内容について詳細に説明する。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。なお、本明細書において「～」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。

本明細書中、化合物における「基」の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、上記「基」が更に置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、化学構造式において、「R はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す」との記載があれば、「R は無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基又は置換複素環基を表す」ことを意味する。また、本明細書中、(メタ)アクリルアミドは、メタクリルアミド及びアクリルアミドをいずれか一方又は共に含む概念を表す。(メタ)アクリレート等についても同様である。また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、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。

【0011】

(機上現像用平版印刷版原版)

本開示の機上現像用平版印刷版原版(以下、単に「本開示の平版印刷版原版」ともいう。)は、アルミニウム支持体上に、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層と、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、スチレン共重合体からなるポリマー粒子を含有する画像記録層と、を有し、上記アルミニウム支持体が、上記中間層と接する面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板であり、かつ上記陽極酸化皮膜中に上記中間層と接する表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径が、20～40nmである。

【0012】

本発明者らが詳細な検討を行った結果、リン酸処理したアルミニウム支持体上に画像記録層を有する機上現像用平版印刷版原版は、高い耐刷性が得られる一方で、リン酸処理した支持体のマイクロポアは他の酸を用いた場合よりポア径が広がっており、インキがはまり込み易く汚れるという問題があることを見いだした。特に、上記インキがマイクロポアへはまり込んだ汚れは、印刷を行った後、印刷を停止し、再度印刷を行った際に生じる印刷物の汚れ（放置汚れ）として顕著に現れる。

本発明者らは更に鋭意検討した結果、平均ポア径20～40nmのマイクロポアを有する陽極酸化アルミニウム支持体上に、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層と、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、スチレン共重合体からなるポリマー粒子を含有する画像記録層と、を有することにより、耐刷性に優れるだけでなく、耐放置汚れ性、及び、経時後の機上現像性に優れる機上現像用平版印刷版原版が得られることを見いだした。

10

詳細な機構は不明であるが、放置汚れについては、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層を設けることによって、現像後、非画像部上に中間層が残存し、マイクロポア内へのインキの入り込みを抑制していると推定している。また、経時後の機上現像性については、経時において、画像記録層の流動により、マイクロポア内に画像記録層、特に画像記録層中のポリマー粒子が一部はまり込むことにより、機上現像性が劣化すると推定しているが、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層を設けることによって、上記はまり込みを上記中間層が防止し、機上現像性が劣化することを抑制していると推定している。

20

以下、本開示の平版印刷版原版を構成する支持体及び構成層について順に説明し、本開示の平版印刷版原版を形成する方法を説明する。

【0013】

<アルミニウム支持体>

本開示の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体を有し、上記アルミニウム支持体が、上記中間層と接する面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板であり、かつ上記陽極酸化皮膜中に上記中間層と接する表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径が、20～40nmである。

本開示においては、アルミニウム支持体表面の親水処理を行っても、行わなくともよい。本開示の機上現像用平版印刷版原版は、機上現像後においても、中間層が残留するため、アルミニウム支持体に親水性表面が形成されると推定している。

30

アルミニウム支持体の材質としては、純アルミニウム、又は、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金が挙げられる。

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、チタン等が挙げられる。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本開示においては、純アルミニウムが好ましいが、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、わずかに異元素を含有するものでもよい。上記アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

40

アルミニウム支持体の厚さは、0.1～0.6mmであることが好ましく、0.15～0.4mmであることがより好ましい。

【0014】

上記アルミニウム支持体は、上記中間層と接する面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

陽極酸化技術は、例えば、アルミニウム支持体の硫酸陽極酸化及びリン酸陽極酸化が挙げられる。硫酸陽極酸化により形成されるマイクロポアの皮膜表面における平均ポア径は、典型的には20nm未満であるのに対して、リン酸陽極酸化により形成されるマイクロポアの皮膜表面における平均ポア径は典型的には20nm以上となる。

上記アルミニウム支持体は、リン酸を用いて陽極酸化されたアルミニウム支持体である

50

ことが好ましい。

上記アルミニウム支持体における陽極酸化皮膜の膜厚は、上記平均ポア径が上記範囲を満たせば特に制限はないが、75～2,000nmであることが好ましく、85～1,500nmであることがより好ましい。

【0015】

上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径は、20～40nmであり、22～38nmであることが好ましく、25～35nmであることがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性、耐放置汚れ性、又は、経時後の機上現像性に少なくともより優れる。

また、上記平均ポア径が20nm未満であると、耐刷性に劣り、40nmを超えると、耐放置汚れ性に劣る。

本開示におけるマイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径の測定方法は、支持体の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍に拡大して、マイクロポアの孔径(直径)であるポア径を50個以上のマイクロポアについて測定し、平均値を求めるものとする。

なお、マイクロポアの形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。上記「円相当径」とは、上記陽極酸化皮膜表面におけるマイクロポアの開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの当該円の直径である。

【0016】

また、上記アルミニウム支持体の上記中間層と接する面に対し、特に陽極酸化処理を行う前に、物理研磨、電気化学研磨、及び、化学研磨等の粗面化処理が行われることが好ましい。

上記アルミニウム支持体は、最終的に、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均ポア径が、20～40nmであればよいので、粗面化処理により支持体表面の表面粗さについては、特に制限はないが、上記粗面化処理が行われる場合には、平均粗さ(Ra)が、0.1～0.8μmであることが好ましく、0.1～0.6μmであることがより好ましい。

【0017】

上記アルミニウム支持体には、必要に応じて、背面(中間層及び画像記録層が設けられる面とは反対側の面)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や、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。

また、上記アルミニウム支持体には、必要に応じて、画像形成可能要素の取り扱い及び感触を改善するため、背面に、静電防止層、スリップ層、及び、艶消し層よりなる群から選ばれた少なくとも1種の層を有していてもよい。

【0018】

<中間層>

本開示の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体上に、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物を含有する中間層を有する。

本開示における支持体吸着性基とは、支持体吸着性基がアルミニウム支持体と相互作用することで、印刷機上での現像処理においても、支持体吸着性基を有する化合物がアルミニウム支持体上に残存しうる成分のことをいう。具体的には、後述する基及び構造が挙げられる。

また、本開示における親水性基とは、親水性基を有する化合物がアルミニウム支持体上に存在することで、アルミニウム支持体上に存在しなかった場合よりも、上記アルミニウム支持体表面の親水性を向上させうる成分のことをいう。具体的には、後述する基及び構造が挙げられる。なお、表面の親水性は、公知の空中水滴法による接触角により評価することができる。

上記支持体吸着性基としては、リン原子のオキソ酸構造、リン原子のオキソ酸塩構造、リン原子のオキソ酸エステル構造、及び、リン原子のオキソ酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造であることが好ましく、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸工

10

20

30

40

50

ステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造であることがより好ましく、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造であることが更に好ましい。

上記親水性基としては、ペタイン構造（双性イオン構造）、ポリアルキレンオキシ構造、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸基、及び、カルボン酸塩基よりなる群から選ばれた構造であることが好ましく、ペタイン構造、及び、ポリアルキレンオキシ構造よりなる群から選ばれた構造であることがより好ましく、ペタイン構造であることが特に好ましい。上記態様であると、支持体上におけるインキの残留が抑制され、耐放置汚れ性により優れる。

支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよいが、重量平均分子量が1,000以上の高分子化合物であることが好ましい。また、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、付加重合型樹脂であることが好ましい。

【0019】

また、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造と、ペタイン構造、及び、ポリアルキレンオキシ構造よりなる群から選ばれた構造とを有する化合物であることが好ましく、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造を有する構成繰り返し単位と、ペタイン構造、及び、ポリアルキレンオキシ構造よりなる群から選ばれた構造を有する構成繰り返し単位とを有する共重合体であることがより好ましく、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造を側鎖に有する構成繰り返し単位と、ペタイン構造、及び、ポリアルキレンオキシ構造を側鎖に有する構成繰り返し単位とを有する共重合体であることが特に好ましい。上記態様であると、耐刷性及び耐放置汚れ性により優れる。

なお、本開示において、「主鎖」とは樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは主鎖から枝分かれている結合鎖を表す。

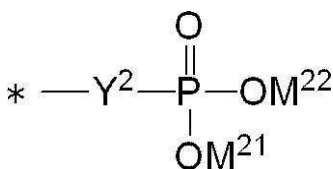
なお、本開示において、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、及び、リン酸エステル塩構造よりなる群から選ばれた構造を有する構成繰り返し単位を、構成繰り返し単位Aともいい、ペタイン構造、及び、ポリアルキレンオキシ構造よりなる群から選ばれた構造を有する構成繰り返し単位を、構成繰り返し単位Bともいう。

【0020】

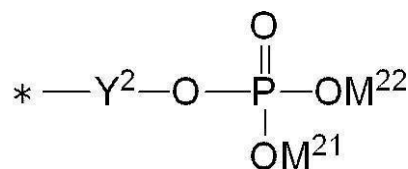
支持体吸着性基としては、下記式A-1又は式A-2で表される構造であることが好ましい。

【0021】

【化1】



A-1



A-2

【0022】

式A-1及び式A-2中、M²¹及びM²²はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子、又は、アンモニウムを表し、Y²は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、及び、それらの組み合わせよりなる群から選ばれる二価の連結基を表し、*は他の構造との結合位置を表す。

【0023】

上記の組み合わせからなるY²の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、下記例におい

10

20

30

40

50

て左側が他の構造に結合する。

L 2 0 1 : - C O - O - 二価の脂肪族基 -

L 2 0 2 : - C O - O - 二価の芳香族基 -

L 2 0 3 : - C O - N H - 二価の脂肪族基 -

L 2 0 4 : - C O - N H - 二価の芳香族基 -

【 0 0 2 4 】

Y²における二価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基又はポリアルキレンオキシ基を意味する。中でもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、及び置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基及び置換アルキレン基が更に好ましい。

10

上記二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造のほうが好ましく、更に分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造のほうが好ましい。上記二価の脂肪族基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～12であることが更に好ましく、1～10であることが特に好ましく、1～8であることが最も好ましい。

上記二価の脂肪族基における置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子 (F、C l、B r、I)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

20

また、Y²における二価の芳香族基とは、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフタレン基及び置換ナフタレン基が好ましく挙げられ、フェニレン基がより好ましい。

上記二価の芳香族基における置換基の好ましい例としては、上記二価の脂肪族基における置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

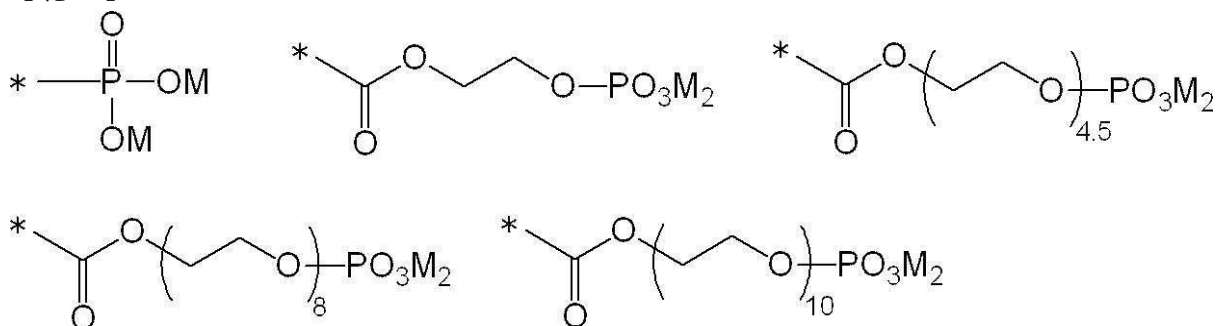
【 0 0 2 6 】

式 A - 1 及び式 A - 2 の好ましい具体例として、下記の構造を挙げるることができる。なお、本開示では下記構造に限定されるものではないことはいうまでもない。下記式中、M はそれぞれ独立に、水素原子又はアルカリ金属を表し、* は他の構造との結合位置を表す。

【 0 0 2 7 】

30

【 化 2 】



40

【 0 0 2 8 】

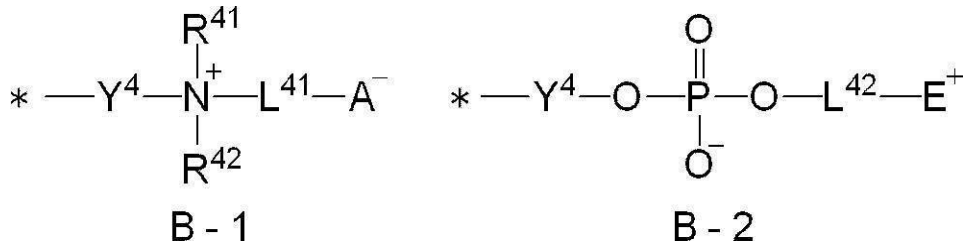
本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物における構成繰り返し単位 A の含有量は、耐刷性、耐放置汚れ性及び現像性の観点から、上記化合物の全質量に対し、1～40質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることが特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記親水性基におけるペタイン構造は、下記式 B - 1 又は式 B - 2 で表される構造であることが好ましく、下記式 B - 1 で表される構造であることがより好ましい。

【 0 0 3 0 】

【化3】



【0031】

式B-1及び式B-2中、R⁴¹及びR⁴²はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R⁴¹とR⁴²とは互いに連結し環構造を形成してもよく、L⁴¹及びL⁴²は、二価の連結基を表し、A⁻はアニオンを有する基を表し、E⁺はカチオンを有する基を表し、Y⁴は、二価の連結基を表し、*は他の構造との結合位置を表す。

10

【0032】

まず式B-1について説明する。式B-1中、R⁴¹及びR⁴²におけるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基の炭素数は、後述の置換基の炭素数を含めて、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましく、1~8が特に好ましい。

上記R⁴¹とR⁴²とが互いに連結して形成してもよい環構造は、酸素原子などのヘテロ原子を有していてもよく、5~10員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

20

R⁴¹及びR⁴²がアルキル基の場合の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、及び、シクロペンチル基等が挙げられる。

R⁴¹及びR⁴²がアルケニル基の場合の好ましい例としては、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、及び、オレイル基等が挙げられる。

R⁴¹及びR⁴²がアルキニル基の場合の好ましい例としては、エチニル基、プロパルギル基、及び、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

R⁴¹及びR⁴²がアリール基の場合の好ましい例としては、フェニル基、1-ナフチル基、及び、2-ナフチル基などが挙げられる。

30

また、R⁴¹及びR⁴²がヘテロ環基の場合の好ましい例としては、フラニル基、チオフェニル基、及び、ピリジニル基などが挙げられる。

R⁴¹及びR⁴²は更に置換基を有していてもよく、置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。

R⁴¹及びR⁴²はそれぞれ独立に、効果及び入手容易性の観点から、水素原子、メチル基、又は、エチル基が特に好ましい。

40

【0033】

式B-1中、Y⁴で表される二価の連結基は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、及び、それらの組み合わせよりなる群から選ばれる二価の連結基が好ましく、単結合、-CO-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、L401: -CO-O-二価の脂肪族基-、L402: -CO-O-二価の芳香族基-、L403: -CO-NH-二価の脂肪族基-、L404: -CO-NH-二価の芳香族基であることがより好ましい。更に耐汚れ性の観点から、Y⁴は、上記L404又はL403であることが更に好ましく、L403であることが特に好ましい。更にL403の二価の脂肪族基が、炭素数2~4の直鎖アルキレン基であることが好ましく、合成上、炭素数3の直鎖アルキレン基であることがより好ましい。

50

【 0 0 3 4 】

式 B - 1 中、 L^{41} は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、及びそれらの組み合わせからなる連結基であることが好ましく、上記連結基は後述の置換基の炭素数を含めて、炭素数 30 以下であることがより好ましい。その具体例としては、アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 10）、及び、フェニレン、キシリレンなどのアリーレン基（好ましくは炭素数 6 ~ 15、より好ましくは炭素数 6 ~ 10）が挙げられる。中でも耐汚れ性の観点から、 L^{41} は、炭素数 3 ~ 5 の直鎖アルキレン基が好ましく、炭素数 4 又は 5 の直鎖アルキレン基がより好ましく、炭素数 4 の直鎖アルキレン基が特に好ましい。

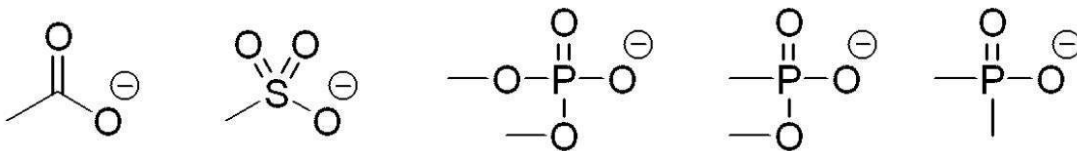
【 0 0 3 5 】

式 B - 1 において、 A^- は、カルボキシラート、スルホナート、ホスフェート、ホスホナート、又は、ホスフィナートが好ましい。

具体的には、以下の陰イオン構造を有する基が好ましく挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【化 4】



【 0 0 3 7 】

耐汚れ性の観点から、 A^- はスルホナートであることが特に好ましい。

更に、式 B - 1 において、 L^{41} が炭素数 4 又は 5 の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートである組み合わせが好ましく、 L^{41} が炭素数 4 の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートである組み合わせがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、式 B - 1 において、 Y^4 が上記 L 4 0 1 又は L 4 0 3 であり、 R^{41} 及び R^{42} がそれぞれ独立に、メチル基又はエチル基であり、 L^{41} が炭素数 4 又は 5 の直鎖アルキレン基であり、 A^- がスルホナート基である組み合わせが好ましく、 Y^4 が上記 L 4 0 3 であり、 R^{41} 及び R^{42} がメチル基であり、 L^{41} が炭素数 4 の直鎖アルキレン基であり、かつ A^- がスルホナートの組み合わせがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

式 B - 1 で表されるベタイン構造として、具体的には下記構造を好ましく挙げるができる。下記式中の * は他の構造との結合位置を表し、高分子化合物の主鎖との結合位置であることが好ましい。

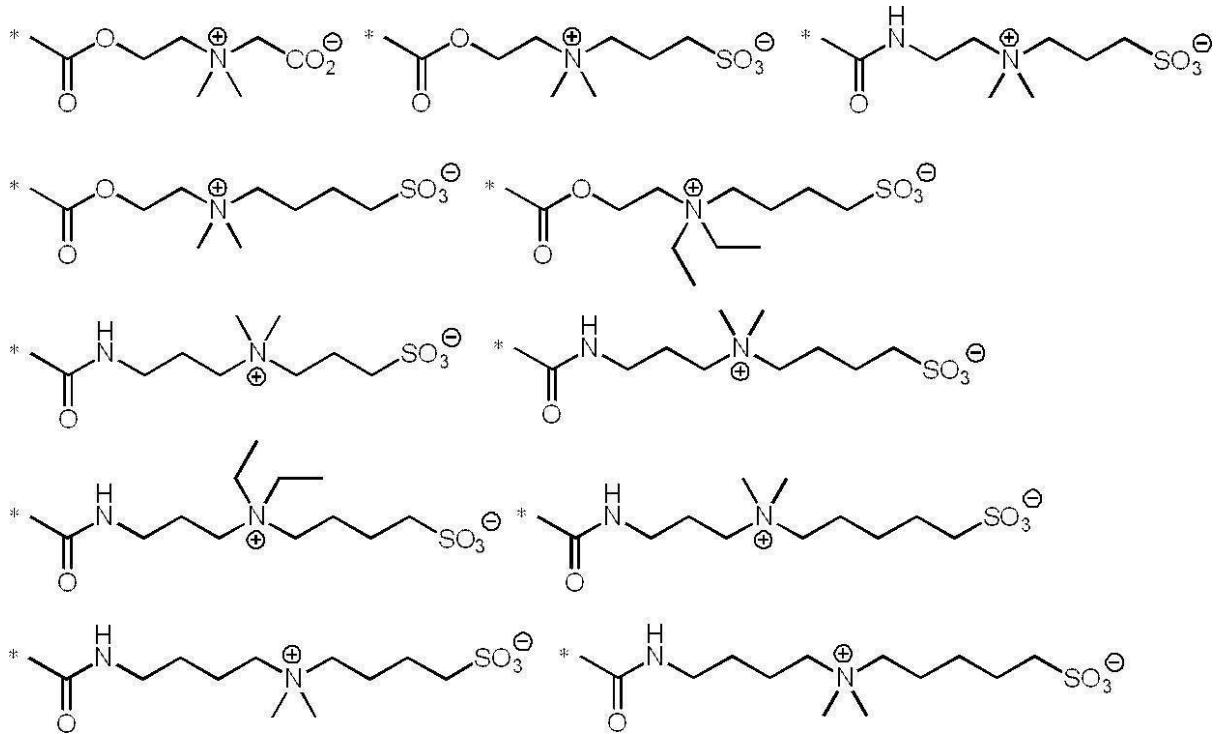
【 0 0 4 0 】

10

20

30

【化5】



10

20

【0041】

次に、式B-2で表されるベタイン構造について説明する。

式B-2における L^{42} は、上述の式B-1の L^{41} と同義であり、好ましい態様も同様である。

式B-2における Y^4 は、式B-1の Y^4 と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0042】

E^+ は、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム又はスルホニウムを有する構造であることが好ましく、アンモニウム又はホスホニウムを有する構造であることがより好ましく、アンモニウムを有する構造であることが特に好ましい。

E^+ の好ましい具体例としては、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、ベンジルジメチルアンモニオ基、ジエチルヘキシルアンモニオ基、(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニオ基、ピリジニオ基、N-メチルイミダゾリオ基、N-アクリジニオ基、トリメチルホスホニオ基、トリエチルホスホニオ基、及び、トリフェニルホスホニオ基などが挙げられる。

30

【0043】

式B-2における L^{42} 、 Y^4 、及び、 E^+ の最も好ましい組み合わせは、 L^{42} が炭素数2~4のアルキレン基であり、 Y^4 が上記L401又はL403であり、 E^+ がトリメチルアンモニオ基又はトリエチルアンモニオ基の組み合わせである。

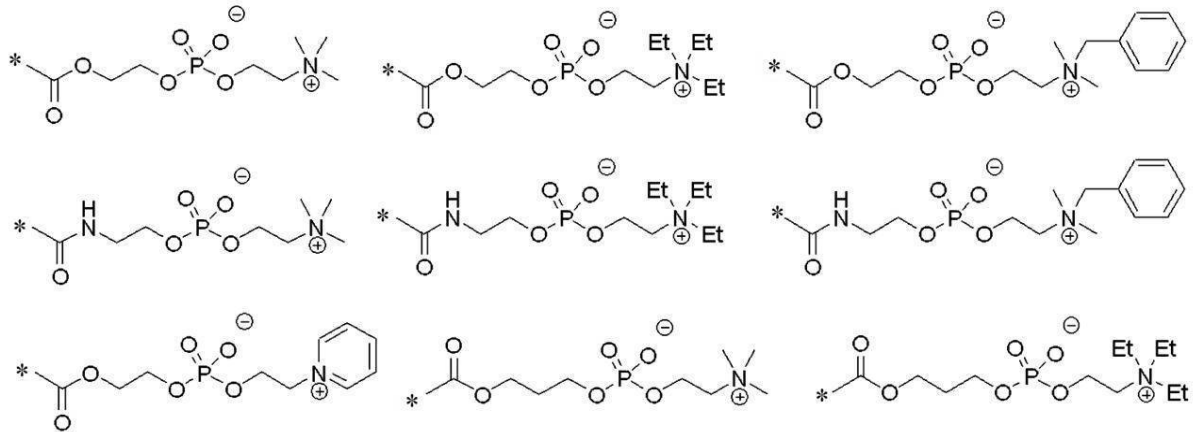
【0044】

式B-2で表されるベタイン構造の好ましい具体例として、下記の構造を挙げることができる。下記式中の*は他の構造との結合位置を表し、高分子化合物の主鎖との結合位置であることが好ましい。なお、Etはエチル基を表す。

40

【0045】

【化6】



10

【0046】

本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物における構成繰り返し単位Bの含有量は、耐放置汚れ性及び現像性の観点から、上記化合物の全質量に対し、30～95質量%の範囲であることが好ましく、40～90質量%の範囲であることがより好ましく、50～85質量%の範囲であることが更に好ましい。

【0047】

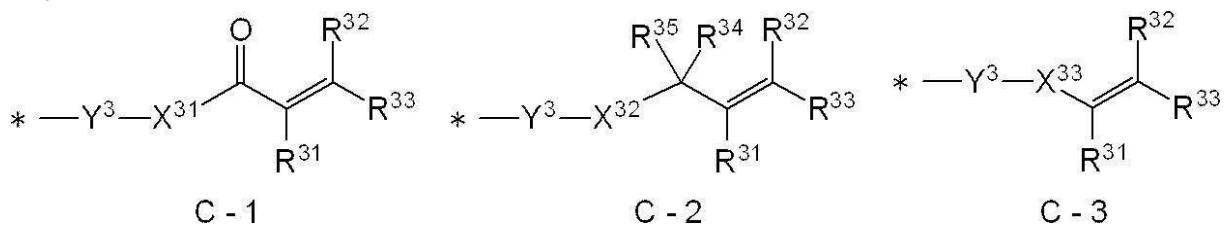
上記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、重合性基を更に有することが好ましく、エチレン性不飽和基を更に有することがより好ましく、エチレン性不飽和基を有する構成繰り返し単位(「構成繰り返し単位C」ともいう。)を有することが更に好ましく、エチレン性不飽和基を側鎖に有する構成繰り返し単位を有することが特に好ましい。

20

上記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、エチレン性不飽和基を有する構造として、式C-1～式C-3のいずれかで表される構造を有することが好ましく、式C-1～式C-3のいずれかで表される構造を有する構成繰り返し単位を有することがより好ましい。

【0048】

【化7】



30

【0049】

式C-1～式C-3中、X³¹及びX³²は、酸素原子、硫黄原子又は-N(R³⁶)-を表し、X³³は酸素原子、硫黄原子、-N(R³⁷)-又はフェニレン基を表し、Y³は、単結合、又は、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせよりなる群から選ばれる二価の連結基を表し、R³¹～R³⁷はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、*は他の構造との結合位置を表す。

40

【0050】

式C-1～式C-3中、X³¹及びX³²は、酸素原子、硫黄原子又は-N(R³⁶)-であり、酸素原子又は-N(R³⁶)-であることが好ましい。X³³は、酸素原子又は-N(R³⁷)-であることが好ましい。

式C-1～式C-3のY³における-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、又は、二価の芳香族基の組み合わせである二価の連結基の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が他の構造との結合位置である。

L301: -CO-O- 二価の脂肪族基 -

L302: -CO-O- 二価の芳香族基 -

50

- L 3 0 3 : - C O - N H - 二価の脂肪族基 -
 L 3 0 4 : - C O - N H - 二価の芳香族基 -
 L 3 0 5 : - C O - O - 二価の脂肪族基 - O - C O - N H - 二価の脂肪族基 -
 L 3 0 6 : - C O - O - 二価の脂肪族基 - O - C O - N H - 二価の芳香族基 -
 L 3 0 7 : - C O - O - 二価の芳香族基 - O - C O - N H - 二価の脂肪族基 -
 L 3 0 8 : - C O - O - 二価の芳香族基 - O - C O - N H - 二価の芳香族基 -
 L 3 0 9 : - C O - N H - 二価の脂肪族基 - N H - C O - N H - 二価の脂肪族基 -
 L 3 1 0 : - C O - N H - 二価の脂肪族基 - N H - C O - N H - 二価の芳香族基 -
 L 3 1 1 : - C O - N H - 二価の芳香族基 - N H - C O - N H - 二価の脂肪族基 -
 L 3 1 2 : - C O - N H - 二価の芳香族基 - N H - C O - N H - 二価の芳香族基 -

10

【 0 0 5 1 】

L 3 0 1 ~ L 3 1 2 中の二価の脂肪族基は、L 2 0 1 ~ L 2 0 4 中の二価の脂肪族基と同義であり、好ましい態様も同様である。また、L 3 0 1 ~ L 3 1 2 中の二価の芳香族基は、L 2 0 1 ~ L 2 0 4 中の二価の芳香族基と同義であり、好ましい態様も同様である。

【 0 0 5 2 】

式 C - 1 ~ 式 C - 3 中、 Y^3 は、単結合、- C O -、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、又は、上記 L 3 0 1 ~ L 3 1 2 であることが好ましい。更に耐汚れ性の観点から、 Y^3 は、上記 L 3 0 1、L 3 0 3、L 3 0 5 又は L 3 0 9 であることがより好ましい。また、L 3 0 1、L 3 0 3、L 3 0 5 又は L 3 0 9 の二価の脂肪族基が、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基、又は、2 以上のアルキレン基が酸素原子連結基を介して連結している炭素数 1 ~ 1 0 の二価の連結基であること(ただし、上記アルキレン基はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい。)が更に好ましい。上記 2 以上のアルキレン基が酸素原子連結基を介して連結している二価の連結基は、エチレンオキシド鎖、プロピレンオキシド鎖、又は、これらの組み合わせであることが特に好ましい。

20

式 C - 1 ~ 式 C - 3 のいずれかで表される構造の中では、耐汚れ性及び耐刷性の観点から、上記エチレン性不飽和基を有する構造は、式 C - 1 で表される構造であることが好ましい。

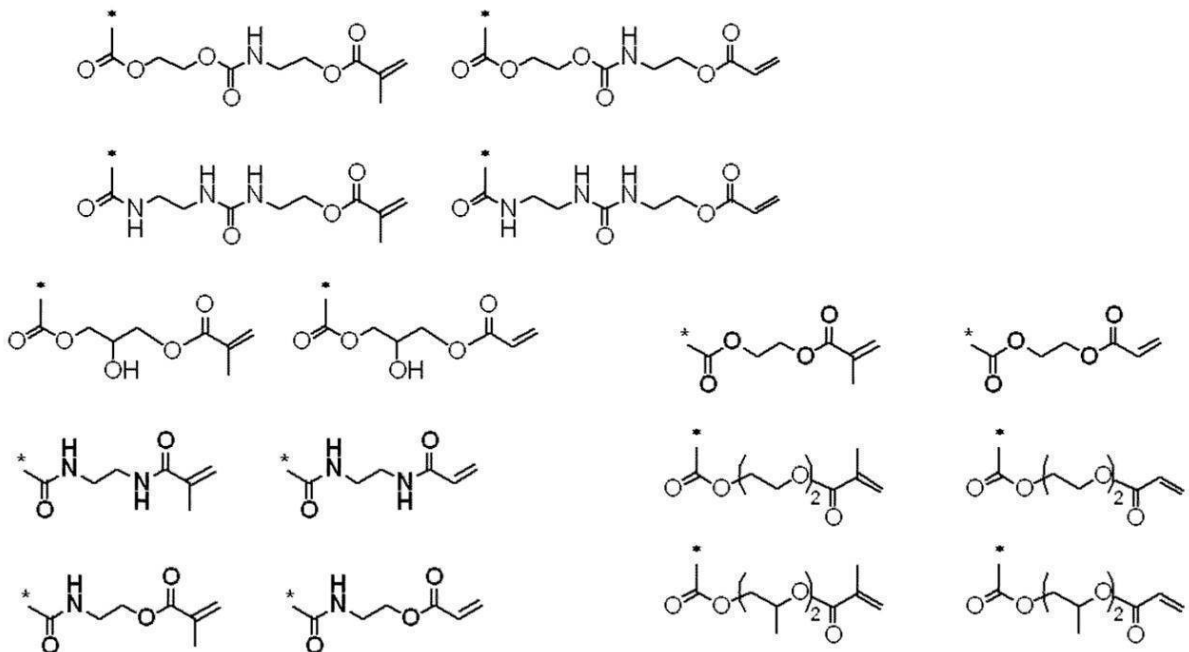
【 0 0 5 3 】

式 C - 1 ~ 式 C - 3 の好ましい具体例として、下記の構造を挙げることができる。なお、本開示では下記構造に限定されるものではないことは言うまでもない。下記式中、* は他の構造との結合位置を表し、高分子化合物の主鎖との結合位置であることが好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

【 化 8 】

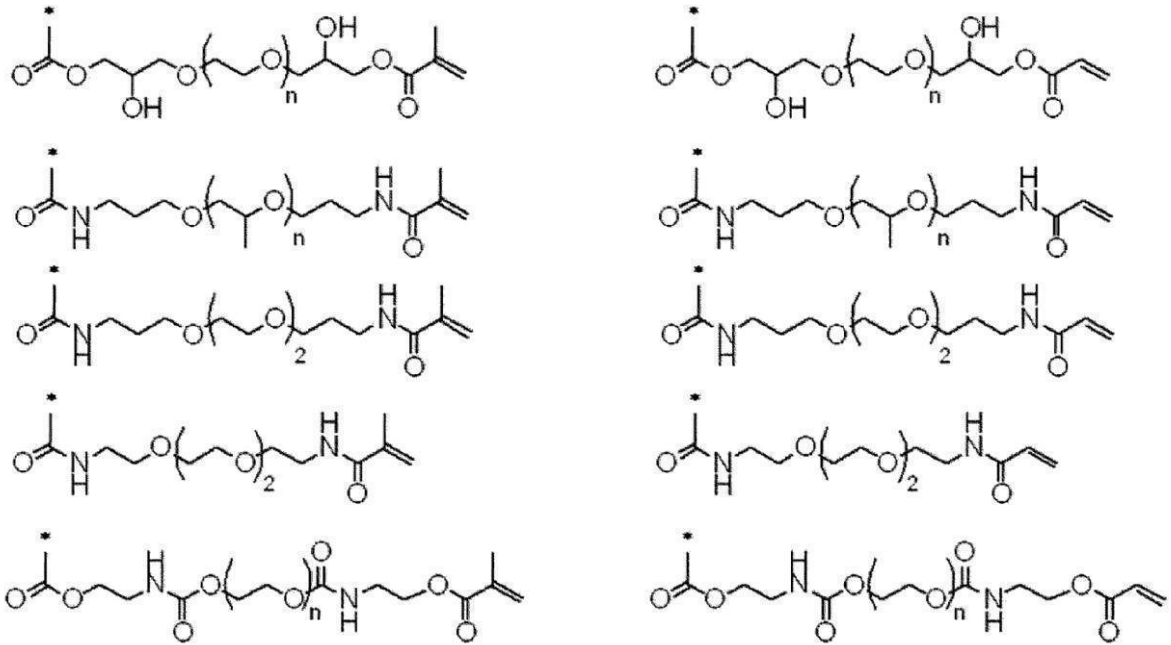


40

50

【 0 0 5 5 】

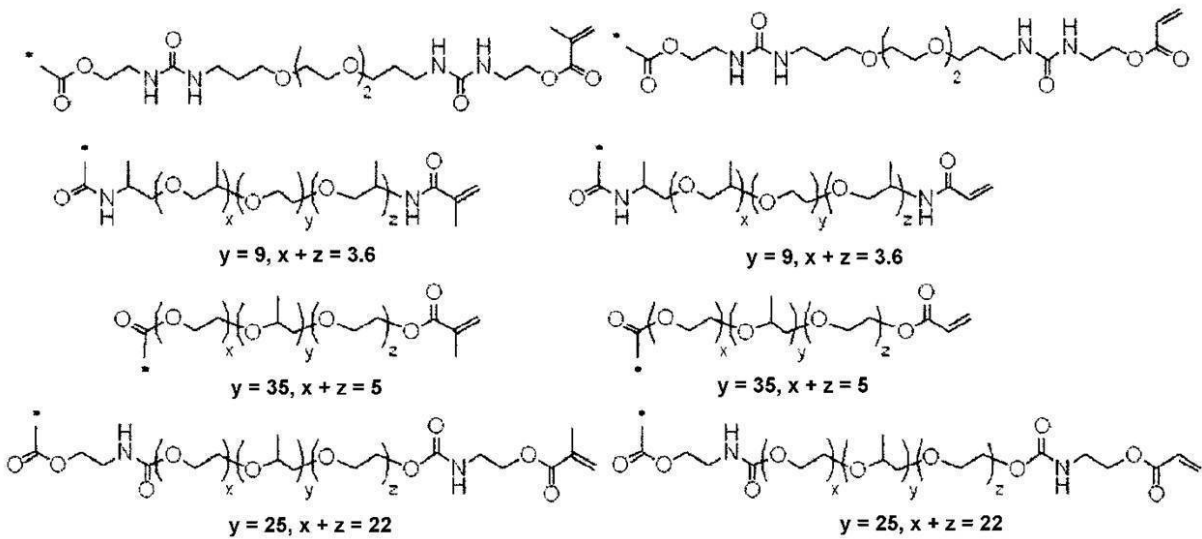
【 化 9 】



10

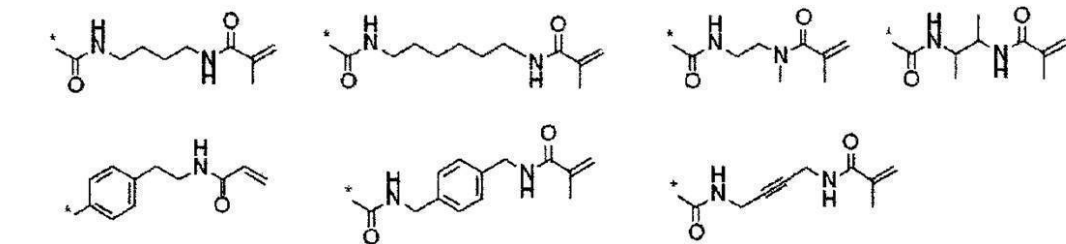
【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】



20

30



40

【 0 0 5 7 】

本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物における構成繰り返し単位Cの含有量は、耐刷性及び耐放置汚れ性の観点から、上記化合物の全質量に対し、1～30質量%の範囲であることが好ましく、3～20質量%の範囲であることがより好ましく、5～15質量%の範囲であることが更に好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、(メタ)アクリレート化合物及

50

びノ又は(メタ)アクリルアミド化合物を重合してなるアクリル樹脂であることが好ましい。

本開示において、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物における構成繰返し単位A及び構成繰返し単位Bの合計含有量は、耐放置汚れ性及び現像性の観点から、上記化合物の全質量に対し、50～100質量%の範囲であることが好ましく、60～100質量%の範囲であることがより好ましく、70～100質量%の範囲であることが更に好ましい。

【0059】

本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の重量平均分子量(Mw)は、平版印刷版原版の性能設計により任意に設定できる。耐刷性及び耐汚れ性の観点からは、重量平均分子量として、2,000～100万が好ましく、4,000～50万であることがより好ましく、5,000～40万であることが特に好ましい。上記範囲であると、耐刷性及び耐放置汚れ性により優れる。

10

支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の重量平均分子量(Mw)は、ポリエチレングリコールを標準物質としたゲルパミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により測定することができる。

【0060】

本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、既知の方法によっても合成可能であるが、その合成には、ラジカル重合法、かつそれに続く、ポリマー側鎖のアミノ基と、ラジカル重合反応性基を有するイソシアネート類を用いたウレア化反応、若しくはポリマー側鎖のアミノ基と、ラジカル重合反応性基を有する酸無水物類を用いたアミド化反応が好ましく用いられる。

20

【0061】

一般的なラジカル重合法は、例えば、新高分子実験学3(高分子学会編、共立出版、1996年3月28日発行)、高分子の合成と反応1(高分子学会編、共立出版、1992年5月発行)、新実験化学講座19、高分子化学(I)(日本化学会編、丸善、昭和55年11月20日発行)、物質工学講座高分子合成化学(東京電気大学出版局、1995年9月発行)等に記載されており、これらを適用することができる。

【0062】

本開示に用いられる中間層中の支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

本開示に用いられる中間層中の支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の含有量は、中間層中の揮発成分を除いた全固形分の全質量に対して、50～100質量%が好ましく、60～100質量%がより好ましく、70～100質量%が更に好ましい。

【0063】

中間層の形成方法は、特に制限はなく、公知の方法により形成することができ、例えば、水や、水と水溶性有機溶媒(アルコール化合物等)との混合溶媒を使用し、アルミニウム支持体上に塗布乾燥することにより好適に形成することができる。

本開示に用いられる中間層の塗布量(全固形分質量)は、0.1～100mg/m²であることが好ましく、1～30mg/m²であることがより好ましい。

40

【0064】

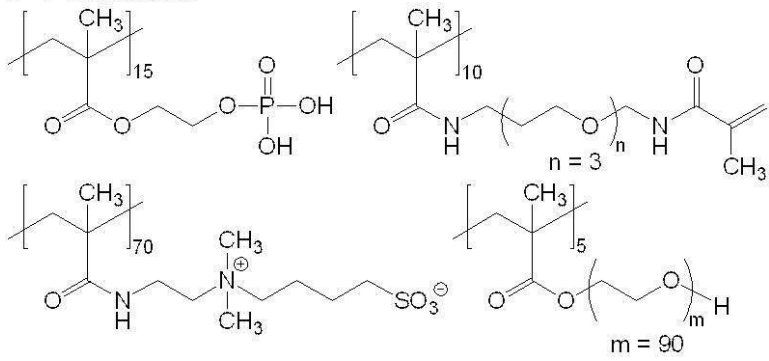
本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の好ましい具体例は、後述する下塗り化合物1～7が挙げられる。

また、本開示に用いられる支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物の他の好ましい具体例を、その重量平均分子量と共に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。また、なお、ポリマー構造の組成比(構成単位の含有比)は質量百分率を表し、n及びmはアルキレンオキシ構造の繰返し数を表す。

【0065】

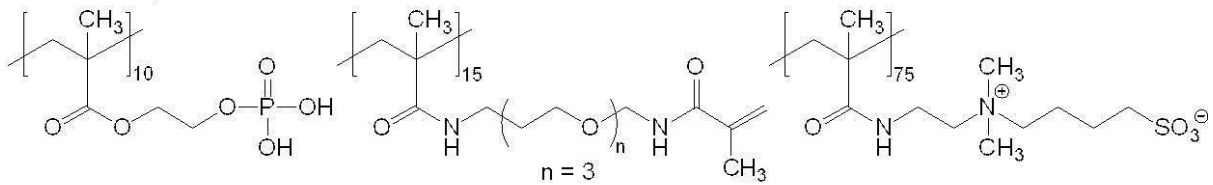
【化 1 1】

a - 1 Mw:100,000

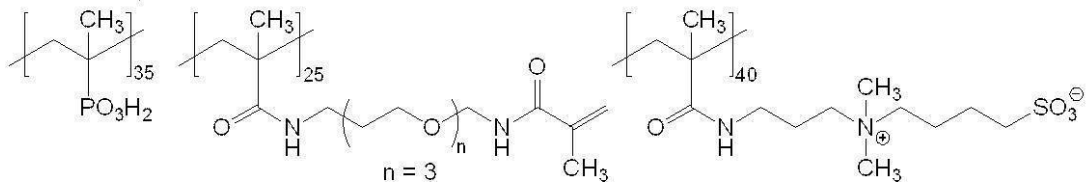


10

a - 2 Mw:200,000



a - 3 Mw:10,000

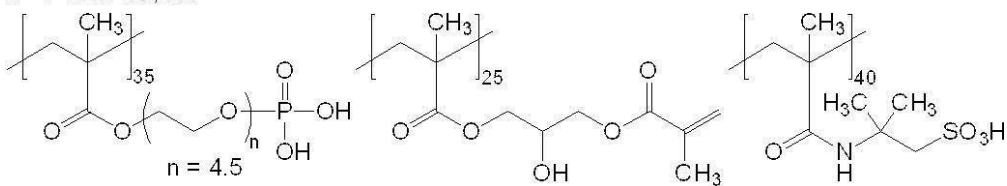


20

【 0 0 6 6 】

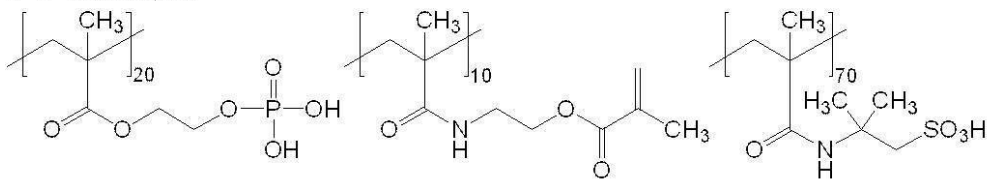
【化 1 2】

a - 4 Mw:230,000

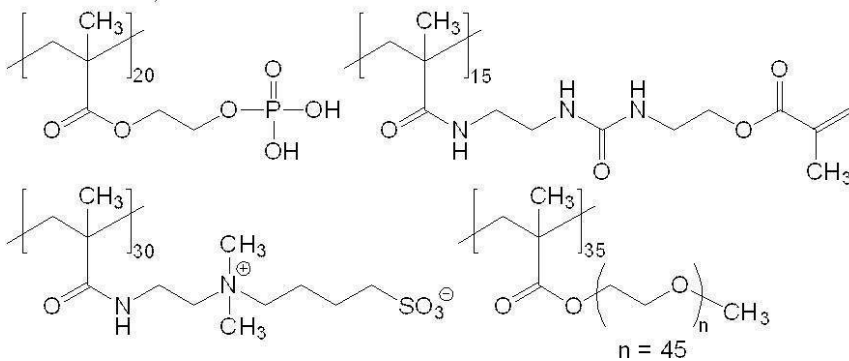


30

a - 5 Mw:100,000



a - 6 Mw:210,000

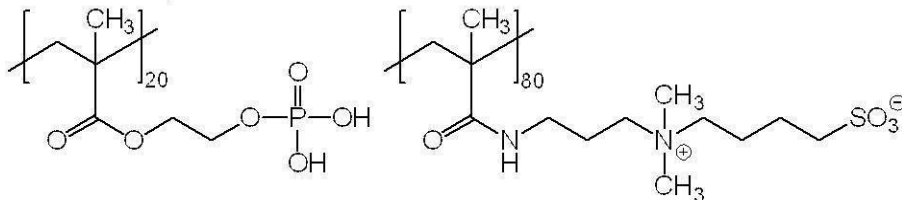


40

【 0 0 6 7 】

【化13】

a-7 Mw:150,000



【0068】

本開示では、上記支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物とは異なる、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、リン酸エステル塩構造を有さない水溶性高分子化合物を中間層又は画像記録層に含むことが好ましく、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、リン酸エステル塩構造を有さない水溶性高分子化合物を画像記録層に含むことがより好ましい。画像記録層内に上記水溶性高分子化合物が含まれる場合、上記水溶性高分子化合物が効率的に支持体界面への湿し水浸透量を増加させる働きがあるとの理由で好ましい。

10

水溶性高分子化合物とは、25 における水100gに対して1g以上溶解する高分子化合物であり、25 における水100gに対して5g以上溶解する高分子化合物であることが好ましく、25 における水100gに対して10g以上溶解する高分子化合物であることがより好ましい。

【0069】

20

上記水溶性高分子は、特に水に対して親和性のある、ヒドロキシ基を含む構造、カルボキシ基を含む構造、ピロリドン基を含む構造、及び、オキシアルキレン基を含む構造よりなる群から選ばれた、少なくとも1つを繰り返し単位として有することが好ましく、オキシアルキレン基を含む構造を構成繰り返し単位として有することがより好ましい。

【0070】

ヒドロキシ基を含む水溶性高分子の具体的な例として、アラビアガム、ソヤガム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリヒドロキシエチル化セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、グリオキザール化ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、メチルセルロース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、白色デキストリン、赤色デキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン、マルトース化シクロデキストリン、アルファー化でん粉、グラフト化でん粉、ジアルデヒドでん粉、過沃素酸変成でん粉、ヒドロキシエーテル変成でん粉、カチオンでん粉エーテル、アルカリセルロース、工業用カチオンでん粉、及び、ポリビニルアルコールが挙げられる。

30

【0071】

カルボキシ基を含む水溶性高分子の具体的な例として、ポリアクリル酸、カルボキシエチルセルロース、アルギン酸、アルギン酸ソーダ、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、キサンタンガム、アクリル酸単位を含む共重合体、ポリメタクリル酸、及び、メタクリル酸単位を含む共重合体が挙げられる。

40

【0072】

ピロリドン基を含む水溶性高分子の具体的な例として、ポリビニルピロリドン、及び、ビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体が挙げられる。

【0073】

オキシアルキレン基を含む水溶性高分子の具体的な例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物ともいう。)等のポリアルキレングリコール、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルやポリ(エチレングリコール)フェニルエーテル等の、ポリオキシアルキレンモノアルキル又はアリアルエーテルや、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリグリセリン、ポリオキシエ

50

チレングリセリン、ポリオキシプロピレングリセルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテルのような、ポリグリセリン又はそのエーテル、並びに、ポリオキシエチレンモノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレントリメチロールプロパン、ポリオキシエチレンソルビタンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、モノ脂肪酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油コハク酸、ポリオキシエチレンヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、テトライソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット及びイソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットのような、ポリオキシアルキレン構造を有するエステルが好適に用いられる。

10

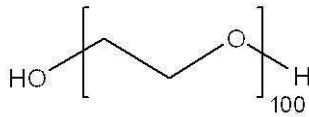
中でも、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルが好ましく、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルがより好ましい。

【0074】

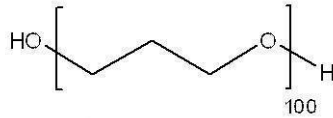
本開示に用いられる上記水溶性高分子化合物の好ましい具体例を、その重量平均分子量と共に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。また、ポリマー構造の組成比(構成単位の含有比)は質量百分率を表す。

【0075】

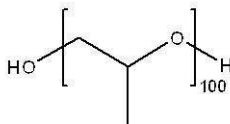
【化14】
Mw : 50000



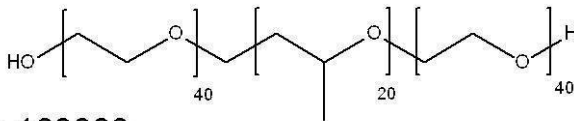
Mw : 3000



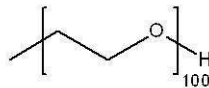
Mw : 1000



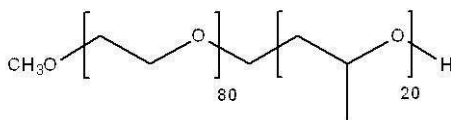
Mw : 10000



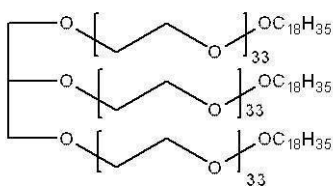
Mw : 100000



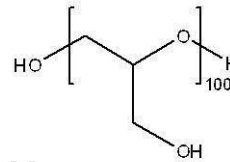
Mw : 1500



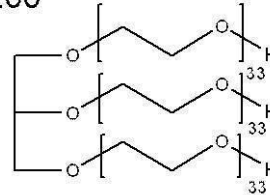
Mw : 3000



Mw : 15000

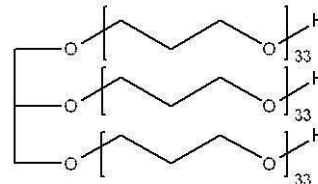


Mw : 1200

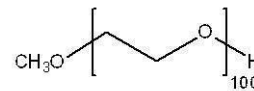


10

Mw : 1000

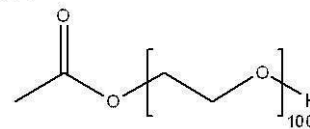


Mw : 20000

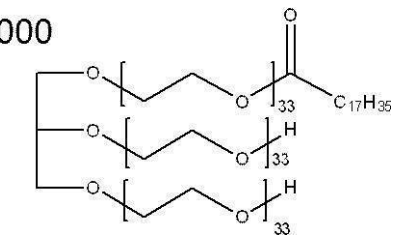


20

Mw : 3000



Mw : 3000



30

【0076】

本開示に用いられる上記水溶性高分子化合物の重量平均分子量 (Mw) は、平版印刷版原稿の性能設計により任意に設定できる。ただし、重量平均分子量 (Mw) は、1,000 ~ 200,000 が好ましく、3,000 ~ 100,000 がより好ましく、3,000 ~ 50,000 が更に好ましい。上記範囲であると、耐刷性により優れ、また、経時での現像性に優れる。上記水溶性高分子化合物の重量平均分子量 (Mw) は、ポリエチレングリコールを標準物質としたゲルパミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により測定することができる。

40

【0077】

本開示の平版印刷版原稿では、に対する上記水溶性高分子化合物の質量比が、支持体吸着性基及び親水性基を有する化合物 : 上記水溶性高分子化合物 = 1 : 0.5 ~ 1 : 5 であることが好ましく、1 : 0.7 ~ 1 : 4 であることがより好ましく、1 : 0.8 ~ 1 : 3 であることが更に好ましい。上記範囲であると、耐刷性及び現像性により優れる。

【0078】

< 画像記録層 >

本開示の平版印刷版原稿における画像記録層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化

50

合物、及び、スチレン共重合体からなるポリマー粒子を含有する。

赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.5～7質量%であることが特に好ましい。

重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.5～7質量%であることが特に好ましい。

重合性組成物の含有量は、画像記録層の全質量に対し、10～70質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましく、30～50質量%であることが特に好ましい。

スチレン共重合体からなるポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対し、5～90質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、15～50質量%であることが更に好ましく、20～40質量%であることが特に好ましい。

また、本開示の平版印刷版原版における画像記録層は、スチレン共重合体からなるポリマー粒子以外の、バインダーポリマーを含有していてもよい。

上記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、5～80質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましい。

画像記録層における上記各成分は、1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

【0079】

〔赤外線吸収剤〕

上記画像記録層は、赤外線吸収剤を含有する。

赤外線吸収剤としては、750～1,400nmの波長域に極大吸収を有する化合物であることが好ましい。

本開示に用いることができる赤外線吸収剤としては、「光熱変換材料」として知られる赤外線吸収剤を含む。

光熱変換材料は、赤外線を吸収し、そしてこれを熱に変換するものが好ましい。光熱変換材料は高温体を用いて画像形成するのに必要というわけではないが、光熱変換材料を含有する画像形成可能要素を、高温体、例えばサーマルヘッド又はサーマルヘッドアレイで画像形成することもできる。

【0080】

光熱変換材料は、赤外線を吸収し、そしてこれを熱に変換することができる任意の材料であってもよい。好適な材料としては、色素及び顔料が挙げられる。好適な顔料としては、例えば、カーボンブラック、ヘリオゲングリーン、ニグロシンベース、酸化鉄(III)、酸化マンガン、プリシンプルー、及び、パリスブルーが挙げられる。顔料粒子のサイズは、顔料を含有する層の厚さを上回るべきではない。最も好適には、粒子のサイズは、層の厚さの半分以下になる。

画像記録層内の赤外線吸収剤の量は、画像形成波長において、画像記録層の光学濃度が0.05以上となる量が好ましく、0.5～3となる量がより好ましい。

【0081】

光熱変換材料は、適切な吸収スペクトル及び溶解度を有する色素を含むことができる。

上記色素としては、特に750～1,200nmの波長域に極大吸収を有する色素が好ましい。好適な色素の例は、以下のクラス：メチン、ポリメチン、アリールメチン、シアニン、ヘミシアニン、ストレプトシアニン、スクアリリウム、ピリリウム、オキソノール、ナフトキノ、アントラキノ、ポルフィリン、アゾ、クロコニウム、トリアリールアミン、チアゾリウム、インドリウム、オキサゾリウム、インドシアニン、インドトリカルボシアニン、オキサトリカルボシアニン、フタロシアニン、チオシアニン、チアトリカルボシアニン、メロシアニン、クリプトシアニン、ナフトロシアニン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、カルコゲノピリロアリーリデン、ビス(カルコゲノピリロ)ポリメチン、オキシインドリジン、ピラゾリンアゾ、及び、オキサジンのクラスの色素を

10

20

30

40

50

含む。

赤外線吸収剤は、数多くの刊行物、例えば Nagasaka 他、欧州特許出願公開第 0823327 号明細書、米国特許第 4,973,572 号明細書 (DeBoer)、及び、同第 5,208,135 号明細書 (Patel 他) に開示されている。有用な赤外線吸収剤の他の例は、American Dye Source, Inc. (Baie D'Urfe, カナダ国 Quebec) から入手可能な ADS-830A 及び ADS-1064 を含む。

【0082】

また、赤外線吸収剤としては、水溶性光熱変換材料が好ましい。

水溶性光熱変換材料は、例えば、1つ若しくは2つ以上のスルフェート基又はスルホネート基を有するシアニン色素を含むことが好ましい。2~4つのスルホネート基を含有する赤外線吸収性シアニンアニオンが、例えば米国特許第 5,107,063 号明細書 (West 他)、同第 5,972,838 号明細書 (Pearce 他)、同第 6,187,502 号明細書 (Chapman 他)、及び、同第 5,330,884 号明細書 (Fabricius 他) に報告されている。

10

【0083】

これらの中でも、赤外線吸収剤としては、シアニン化合物、ヘミシアニン化合物、ストレプトシアニン化合物、インドシアニン化合物、インドトリカルボシアニン化合物、オキサトリカルボシアニン化合物、フタロシアニン化合物、チオシアニン化合物、チアトリカルボシアニン化合物、メロシアニン化合物、クリプトシアニン化合物、及び、ナフトロシアニン化合物等のシアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、並びに、ニッケルチオレート錯体が好ましく挙げられ、シアニン色素がより好ましく挙げられる。

20

【0084】

〔重合開始剤〕

上記画像記録層は、重合開始剤を含有する。

重合開始剤は、光重合開始剤であっても、熱重合開始剤であってもよいが、光重合開始剤を含むことが好ましい。

また、重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることが好ましく、光ラジカル重合開始剤であることがより好ましい。

重合開始剤は、波長 300~1,400 nm の光 (紫外線、可視光線及び赤外線等) により重合開始種を発生する化合物であることが好ましい。

30

本開示において、重合開始剤としては、特に制限されないが、特開 2013-205569 号公報に記載の光ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。中でもオニウム塩が好ましい。

上記オニウム塩としては、ヨードニウム塩、及び、スルホニウム塩が挙げられる。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。

【0085】

上記ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシ基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、非対称のジフェニルヨードニウム塩が更に好ましい。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ネート、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。

40

【0086】

50

上記スルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましい。

上記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、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

【0087】

この中でも、ヨードニウム塩が好ましい。オニウム塩は、750 ~ 1,400 nmの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

また、オニウム塩は、光重合開始剤として機能するだけでなく、熱重合開始剤(特に赤外線吸収剤と協奏的に作用し)として機能する場合もある。

また、上記赤外線吸収剤は、光重合開始剤の増感剤として作用してもよい。

【0088】

また、熱重合開始剤としては、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル; ヒドロペルオキシド、例えばクミルヒドロペルオキシド; アゾ化合物、例えばアゾビス-イソブチロニトリル; D u e b e r 他、米国特許第4, 565, 769号明細書に開示されているような2, 4, 5-トリアリールイミダゾリル二量体(ヘキサアリールビスイミダゾール); トリハロメチルトリアジン; ホウ酸塩; 及びこれらの混合物が挙げられる。

【0089】

また、画像記録層は、増感剤を更に含有していてもよい。

このような増感剤及び重合開始剤の併用の例としては、例えば、米国特許第4, 997, 745号明細書(Kawamura他)に記載されているような、単独での、又は別個の光増感剤と一緒に状態でのトリハロメチルトリアジン; 例えば米国特許第5, 599, 650号明細書(Bi他)に記載されているような、トリハロメチルトリアジンと一緒に状態での可視光活性化用分光増感剤; 米国特許第5, 942, 372号明細書(West他)に記載されているような、ポリカルボン酸共開始剤、例えばアニリノ-N, N-二酢酸、及び二次共開始剤、例えばジアリールヨードニウム塩、チタノセン、ハロアルキルトリアジン、ヘキサアリールビスイミジゾール、ホウ酸塩、及び、アルコキシ基又はアシルオキシ基によって置換された複素環式窒素原子を含有する光酸化剤と一緒に状態の、紫外線及び可視光の活性化のための3-ケトクマリン; 例えば米国特許第5, 368, 990号明細書(Kawabata他)に記載されているような、シアニン色素、ジアリールヨードニウム塩、及び、芳香族環に直接的に結合されたN, O又はS基に、メチレン基を介して結合されたカルボン酸基を有する共開始剤; 例えば米国特許第5, 496, 903号明細書(Watanabe他)に記載されているような、トリハロメチルトリアジン及び有機ホウ素塩と一緒に状態の赤外線活性化用シアニン色素; 赤外線吸収剤、トリクロメチルトリアジン及びアジニウム化合物を含む、開始用フリーラジカルを生成することができる化合物、並びに、例えば米国特許第6, 309, 792号明細書(Hauck他)に記載されているような、芳香族環に直接的に結合されたN, O又はS基に、メチレン基を介して結合されたカルボン酸基を有するポリカルボン酸共開始剤が挙げられる。

【0090】

〔重合性化合物〕

上記画像記録層は、重合性化合物を含有する。

重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられる。

エチレン性不飽和化合物としては、単官能及び多官能のいずれでもよいが、多官能エチレン性不飽和化合物が好ましい。

また、重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、ポリマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

多官能エチレン性不飽和化合物としては、アルコールの不飽和型エステルが好ましく、ポリオールのアクリレートエステル及びメタクリレートエステルがより好ましい。

10

20

30

40

50

オリゴマー又はプレポリマーとしては、例えば、ウレタンアクリレート及びメタクリレート、エポキシドアクリレート及びメタクリレート、ポリエステルアクリレート及びメタクリレート、ポリエーテルアクリレート及びメタクリレート、並びに、不飽和型ポリエステル樹脂を使用することもできる。

これらの中でも、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましく、多官能アクリレート化合物及び多官能メタクリレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物がより好ましい。

また、重合性化合物としては、耐刷性の観点から、ウレタン結合を有することが好ましい。

ウレタン結合を有する重合性化合物としては、ウレタン(メタ)アクリレート化合物が好ましく挙げられる。

【0091】

また、重合性化合物としては、例えば「Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists (光反応性ポリマー:レジストの科学及び技術)」A. Reiser, Wiley, New York, 1989, 第102-177頁; 「Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems (感光性ポリマー: 放射線硬化性画像形成系)」B. M. Monroe; 「Radiation Curing: Science and Technology (放射硬化: 科学及び技術)」S. P. Pappas編、Plenum, New York, 1992, 第399-440頁; 「Polymer imaging (ポリマー画像形成)」A. B. Cohen及びP. Walker; 「画像形成プロセス及び材料 (Imaging Processes and Material)」J. M. Sturge他編、Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 第226-262頁に記載されているものが挙げられる。

【0092】

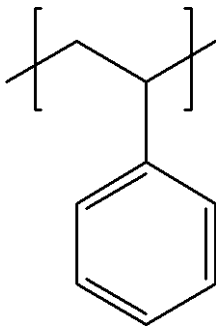
〔スチレン共重合体からなるポリマー粒子〕

上記画像記録層は、スチレン共重合体からなるポリマー粒子を含有する。

上記スチレン共重合体は、少なくともスチレン由来のモノマー単位(下記に示すモノマー単位)を有する共重合体であればよく、下記に示すモノマー単位を、共重合体全体に対し、1~95質量%有する共重合体であることが好ましく、下記に示すモノマー単位を、共重合体全体に対し、2~90質量%有する共重合体であることがより好ましく、下記に示すモノマー単位を、共重合体全体に対し、5~60質量%有する共重合体であることが更に好ましく、下記に示すモノマー単位を、共重合体全体に対し、5~40質量%有する共重合体であることが特に好ましい。

【0093】

【化15】



【0094】

上記スチレン共重合体の作製に用いるスチレン以外のモノマーとしては、エチレン性化合物であることが好ましく、(メタ)アクリロニトリル化合物、(メタ)アクリレート化合物、共役ジエン化合物、及び、スチレン以外のスチレン化合物よりなる群から選ばれた

10

20

30

40

50

化合物であることがより好ましい。

上記スチレン共重合体としては、スチレン - (メタ)アクリロニトリル共重合体、スチレン - (メタ)アクリロニトリル - (メタ)アクリレート化合物の共重合体、スチレン - ブタジエン - (メタ)アクリロニトリル共重合体、スチレン - (メタ)アクリレート化合物の共重合体などが挙げられる。これらの中でも、スチレン - (メタ)アクリロニトリル共重合体、又は、スチレン - (メタ)アクリロニトリル - ポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の共重合体が好ましく、スチレン - (メタ)アクリロニトリル - ポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の共重合体が特に好ましい。

【0095】

(メタ)アクリロニトリル化合物としては、(メタ)アクリロニトリルが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

(メタ)アクリレート化合物としては、ポリ(アルキレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート及びアルキル(メタ)アクリレートが好ましく挙げられ、ポリ(アルキレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレートがより好ましく挙げられ、ポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレートが特に好ましく挙げられる。

共役ジエン化合物としては、ブタジエン及びイソプレンが挙げられる。

スチレン以外のスチレン化合物としては、例えば、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-アセチルスチレン及びスチレンスルホン酸などが挙げられる。

【0096】

また、上記スチレン共重合体は、マクロモノマーを共重合した共重合体であることが好ましい。

マクロモノマーとは、高分子鎖及び重合性基を有するモノマーであり、例えば、単官能のマクロモノマーを共重合することにより、簡便にグラフトポリマーを形成することができる。

マクロモノマーの重量平均分子量は、300~10,000であることが好ましい。

マクロモノマーとして具体的には、例えば、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールヘキシルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールオクチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール)メチルエーテルメタクリレート、ポリ(ビニルアルコール)モノメタクリレート、ポリ(ビニルアルコール)モノアクリレート、及び、これらの混合物が好ましく挙げられる。中でも、ポリ(アルキレングリコール)アルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物が好ましく、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物がより好ましい。上記態様であると、機上現像性及び経時における機上現像性により優れる。

【0097】

ポリ(アルキレングリコール)アルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物のアルキルエーテル構造におけるアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~4であることが更に好ましい。

また、ポリ(アルキレングリコール)アルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の重量平均分子量は、300~10,000であることが好ましく、500~8,000で

10

20

30

40

50

あることがより好ましく、1,000~5,000であることが更に好ましい。

本開示において、特に断りのない限り、ポリマー成分の重量平均分子量は、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（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）である。

ポリ（アルキレングリコール）アルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物としては、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、又は、イソプロポキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートがより好ましい。

また、上記スチレン共重合体は、ポリアルキレンオキシ鎖を有することが好ましく、ポリエチレンオキシ鎖を有することがより好ましい。

更に、上記スチレン共重合体は、スチレン - （メタ）アクリロニトリル - ポリ（アルキレングリコール）アルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物の共重合体であることが好ましい。上記態様であると、機上現像性及び経時における機上現像性により優れる。

【0098】

上記スチレン共重合体を形成するモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

アルキル（メタ）アクリレート化合物は、ポリマー粒子の硬さの観点から、アルキルメタクリレート化合物であることが好ましい。

また、アルキル（メタ）アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

アルキル（メタ）アクリレート化合物としては、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレートが好ましく、メチルメタクリレートがより好ましい。

また、上記スチレン共重合体を形成するモノマーとしては、グリシジル（メタ）アクリレートも好ましく挙げられる。

【0099】

また、上記スチレン共重合体の作製に用いることができる上述した以外のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アリルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、3-メトキシプロピルメタクリレート、メタクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルブチレート、メチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、無水マレイン酸、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、及び、N-ベンジルマレイミド等が挙げられる。

【0100】

上記スチレン共重合体におけるスチレンに由来するモノマー単位の含有量は、共重合体の全質量に対し、1~50質量%であることが好ましく、2~40質量%であることがより好ましく、5~35質量%であることが更に好ましい。

上記スチレン共重合体が、（メタ）アクリロニトリルを共重合した共重合体である場合、上記スチレン共重合体における（メタ）アクリロニトリルに由来するモノマー単位の含有量は、共重合体の全質量に対し、5~98質量%であることが好ましく、10~95質量%であることがより好ましく、20~95質量%であることが更に好ましく、55~90質量%であることが特に好ましい。

上記スチレン共重合体が、ポリ（アルキレングリコール）アルキルエーテルメタクリレート化合物を共重合した共重合体である場合、上記スチレン共重合体におけるポリ（アルキレングリコール）アルキルエーテルメタクリレート化合物に由来するモノマー単位の含有量は、共重合体の全質量に対し、1~40質量%であることが好ましく、3~30質量%であることがより好ましく、5~15質量%であることが更に好ましい。

【0101】

上記スチレン共重合体の重量平均分子量は、3,000~100,000であることが

10

20

30

40

50

好ましく、5,000～80,000であることがより好ましく、10,000～60,000であることが更に好ましい。

上記ポリマー粒子の数平均粒子径は、10～1,000nmであることが好ましく、100～700nmであることがより好ましく、100～300nmであることが更に好ましく、150～250nmであることが特に好ましい。

【0102】

上記ポリマー粒子の製造方法は、特に制限はなく、公知のポリマーの製造方法、及び、公知のポリマー粒子の製造方法を用いることができる。

【0103】

〔バインダーポリマー〕

上記画像形成層は、上記ポリマー粒子以外のバインダーポリマーを1種又は2種以上含有していてもよい。

上記バインダーポリマーは、粒子状であっても、粒子状でなくともよいが、粒子状でないことが好ましい。

上記バインダーポリマーとしては、水溶性又は水分散性ポリマー、例えばセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース；ポリビニルアルコール；ポリアクリル酸；ポリメタクリル酸；ポリビニルピロリドン；ポリラクチド、ポリビニルホスホン酸；合成コポリマー、例えばアルコキシポリエチレングリコールアクリレート又はメタクリレート、例えばメトキシポリエチレングリコールアクリレート又はメタクリレートと、モノマー、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート又はアリルメタクリレートとのコポリマー；及びこれらの混合物が挙げられる。

また、上述した水溶性高分子化合物も、上記バインダーポリマーとして好適に挙げられる。

【0104】

上記画像形成層における上記ポリマー粒子以外のバインダーポリマーの含有量は、画像形成層の全質量に対し、0～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

【0105】

〔他の添加剤〕

上記画像記録層は、上述した以外の他の添加剤を含有していてもよい。

他の添加剤としては、公知の添加剤を用いることができ、例えば、特開2013-205569号公報に記載の添加剤を適宜用いることができる。

また、他の添加剤としては、例えば、界面活性剤及びコントラスト色素が挙げられる。

他の添加剤の総含有量は、画像記録層の全質量に対し、0～20質量%であることが好ましく、0～5質量%であることがより好ましい。

【0106】

また、他の添加剤としては、例えば、画像記録層の保存寿命を延ばすための添加剤が挙げられる。

保存寿命を延ばすのに効果的であり得る添加剤の例としては、メルカプト化合物、アミノ化合物、モノカルボン酸及びポリカルボン酸が挙げられる。

好適なメルカプト化合物が、例えば、T i m p e 他のも米国特許出願公開第2002/0197564号明細書に記載されている。米国特許第6,309,792号明細書(H a u c k 他)に記載された好適なポリカルボン酸は、ヘテロ原子と置換された芳香族部分を有する。M u n n e l l y 他のも米国特許出願公開第2004/0091811号明細書、及び、M u n n e l l y 他のも米国特許出願公開第2004/0259027号明細書には、好適なモノカルボン酸添加剤が記載されている。

【0107】

〔画像記録層の形成〕

10

20

30

40

50

本開示における画像記録層の形成方法は、特に制限はなく、公知の方法、例えば、塗布又はラミネーションにより、上記中間層上に形成することができる。

具体的には例えば、画像記録層の各成分は、好適な塗布用溶剤、例えば、水、又は、水と有機溶剤との混合溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びアセトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤との混合物中に分散又は溶解される。界面活性剤、例えばフッ素化界面活性剤若しくはポリエトキシ化ジメチルポリシロキサンコポリマー、又は、界面活性剤の混合物が、塗布用溶剤中に他の成分を分散させるのを助けるように存在することができる。結果として得られる混合物は、公知の方法、例えばスピン塗布、パー塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、又は、ローラー塗布によって、上記中間層上に塗布される。

10

【0108】

塗布後、画像記録層を乾燥させることにより、溶剤を蒸発させる。画像記録層は、周囲温度又は高温、例えば炉内で空気乾燥させることができる。あるいは、画像記録層上に温風を吹き付けることにより乾燥させることもできる。

上記画像記録層の乾燥塗布質量は、 $0.2 \sim 5.0 \text{ g/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.75 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ であることが特に好ましい。

本開示の平版印刷版原版に用いられる画像記録層は、湿し水組成物及び印刷インキよりなる群から選ばれた少なくとも1種により除去可能であることが好ましい。

【0109】

20

<保護層>

本開示の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、上記画像記録層上に保護層（酸素遮断層）を設けてもよい。

上記保護層の材料としては、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。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に特に良好な結果を与える。

30

【0110】

上記保護層に使用するポリビニルアルコールは、特開2013-205569号公報の段落0216～0217に記載されたものを適宜使用できる。

【0111】

更に、上記保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。具体的には、特開2005-119273号公報に記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

【0112】

上記保護層の塗布量は、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が更に好ましい。

40

【0113】

<バックコート層>

本開示の平版印刷版原版は、必要に応じて、上記アルミニウム支持体の裏面にバックコート層を設けることができる。上記バックコート層としては、例えば、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有機金属化合物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が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いることが

50

、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0114】

(平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法)

本開示の機上現像用平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

本開示の平版印刷版の作製方法は、本開示の機上現像用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露光工程、及び、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して上記未露光部を除去する機上現像工程をこの順で含む。

本開示の平版印刷方法は、本開示の機上現像用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露光工程、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して上記未露光部を除去する機上現像工程、及び、上記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程をこの順で含む。

以下、本開示の平版印刷版の作製方法、及び、本開示の平版印刷方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本開示の機上現像用平版印刷版原版は、現像液によっても現像可能である。

また、本開示の平版印刷版の作製方法における露光工程及び機上現像工程の好ましい態様と、本開示の平版印刷方法における露光工程及び機上現像工程の好ましい態様とは同様である。

【0115】

<露光工程>

本開示の平版印刷版の作製方法は、本開示の機上現像用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露光工程を含むことが好ましい。本開示の機上現像用平版印刷版原版は、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ことが好ましい。

光源の波長は750～1,400nmが好ましく用いられる。750～1,400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。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/cm²であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

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。

【0116】

<機上現像工程>

本開示の平版印刷版の作製方法は、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかを供給して上記未露光部を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

また、本開示の平版印刷版の作製方法は、現像液にて現像する方法(現像液処理方式)で行ってもよい。

以下に、機上現像方式について説明する。

【0117】

(機上現像方式)

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製されることが好ましい。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、なんらの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、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し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ又は水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部に

10

20

30

40

50

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油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層の成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は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。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が好適に用いられる。

【0118】

<印刷工程>

本開示の平版印刷方法は、上記機上現像工程において機上現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インキとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインキを用いることができる。また、印刷インキとしては、油性インキが好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

また、上記印刷工程は、印刷機を停止することなく、上記機上現像工程に連続して行われてもよい。

記録媒体としては、特に制限はなく、所望に応じ、公知の記録媒体を用いることができる。

【0119】

本開示の機上現像用平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示の平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、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等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150以下で穏やかな条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100～500の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

【実施例】

【0120】

以下、実施例を挙げて本発明の実施形態の特徴を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の実施形態の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の実施形態の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

また、以下特に断りがない場合、「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」を表す。

更に、特に断りがない場合、下塗り化合物における構成単位を表す括弧の右下の数値は、質量比を表す。

【0121】

〔I〕平版印刷版原版の作製

平版印刷版原版を以下の通り、24種類作製した。

【0122】

〔平版印刷版原版1〕

〔1〕支持体(1)の作製

粗面化処理として、下記(a)～(e)の処理を施した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施した。

【0123】

(a)アルカリエッチング処理

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS 1052)に、カセイソーダ濃度25質量%、アルミニウムイオン濃度100g/L、温度60の水溶液をスプレー管から吹き付けて、エッチング処理を行った。アルミニウム板の後に電気化学的粗面化処理を施す

10

20

30

40

50

面のエッチング量は、 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0124】

(b) デスマット処理

次いで、温度 35 の硫酸水溶液(濃度 $300 \text{ g} / \text{L}$)をスプレー管から5秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

【0125】

(c) 電解粗面化処理

その後、1質量%塩酸水溶液に塩化アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を $4.5 \text{ g} / \text{L}$ とした電解液(液温 35)を用い、 60 Hz の交流電源を用いて、フラットセル型の電解槽を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。交流電源の波形は、正弦波を用いた。電気化学的粗面化処理において、交流のピーク時におけるアルミニウム板のアノード反応時の電流密度は、 $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ であった。アルミニウム板のアノード反応時の電気量総和とカソード反応時の電気量総和との比は 0.95 であった。電気量はアルミニウム板のアノード時の電気量総和で $480 \text{ C} / \text{dm}^2$ とした。電解液はポンプを用いて液を循環させることで、電解槽内の攪拌を行った。

10

【0126】

(d) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度 $5 \text{ g} / \text{L}$ 、温度 35 の水溶液をスプレー管から吹き付けて、エッチング処理を行った。アルミニウム板の電解粗面化処理を施した面のエッチング量は、 $0.05 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

20

【0127】

(e) デスマット処理

硫酸濃度 $300 \text{ g} / \text{L}$ 、アルミニウムイオン濃度 $5 \text{ g} / \text{L}$ 、液温 35 の水溶液をスプレー管から5秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

【0128】

上記粗面化処理を行ったアルミニウム板に対し、22質量%リン酸水溶液を電解液として、処理温度 38 、電流密度 $15 \text{ A} / \text{dm}^2$ にて陽極酸化処理を実施した。

その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は $1.5 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。この基板の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍撮影して、 $n = 90$ の平均ポア径を実測すると 30 nm であった。

30

上記支持体(1)上に、下記下塗り液(1)を乾燥塗布量が $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布し、 $100 \sim 30$ 秒間オープンで乾燥し、以下の実験に用いる支持体を作製した。

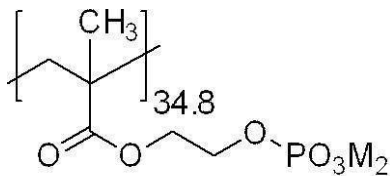
【0129】

<下塗り液(1)>

- ・下記の下塗り化合物1 : 0.18 部
- ・メタノール : 55.24 部
- ・蒸留水 : 6.15 部

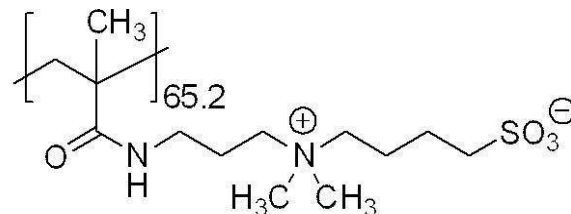
【0130】

【化16】



$M = \text{H or Na}$

下塗り化合物1



$M_w = 17$ 万

40

【0131】

(2) 画像形成層の形成

下塗り層を有する上記支持体に、下記組成の画像形成層塗布液(1)をバー塗布した後

50

、 9 4 6 0 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.85 g/m^2 の画像形成層を形成した。

【 0 1 3 2 】

< 画像形成層塗布液 (1) >

- ・重合性化合物 1 * 1 : 0 . 3 2 5 部
- ・グラフトコポリマー 1 * 2 : 0 . 0 6 0 部
- ・グラフトコポリマー 2 * 3 : 0 . 1 9 8 部
- ・メルカプト - 3 - トリアゾール * 4 : 0 . 1 8 0 部
- ・I r g a c u r e 2 5 0 * 5 : 0 . 0 3 2 部
- ・赤外線吸収剤 1 (下記構造) : 0 . 0 0 7 部
- ・テトラフェニルホウ酸ナトリウム (下記構造) : 0 . 0 4 部
- ・K l u c e l 9 9 M * 6 : 0 . 0 0 7 部
- ・B y k 3 3 6 * 7 : 0 . 0 1 5 部
- ・n - プロパノール : 7 . 4 7 0 部
- ・水 : 1 . 8 6 8 部

* 1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学工業 (株) 製)

* 2 : グラフトコポリマー 1 は、ポリ (オキシ - 1 , 2 - エタンジイル) , - (2 - メチル - 1 - オキシ - 2 - プロペニル) - - メトキシ - , エテニルベンゼンでグラフトされたポリマーであり、これを、80% n - プロパノール / 20% 水の溶剤中 25% の分散体である。

* 3 : グラフトコポリマー 2 は、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 / スチレン / アクリロニトリル = 10 : 9 : 81 のグラフトコポリマーのポリマー粒子であり、これを、n - プロパノール / 水の質量比が 80 / 20 である溶媒中に、24 質量% 含有している分散体である。また、その体積平均粒径は 193 nm である。

* 4 : メルカプト - 3 - トリアゾールは、P C A S 社 (フランス国) から入手可能なメルカプト - 3 - トリアゾール - 1 H , 2 , 4 , を意味する。

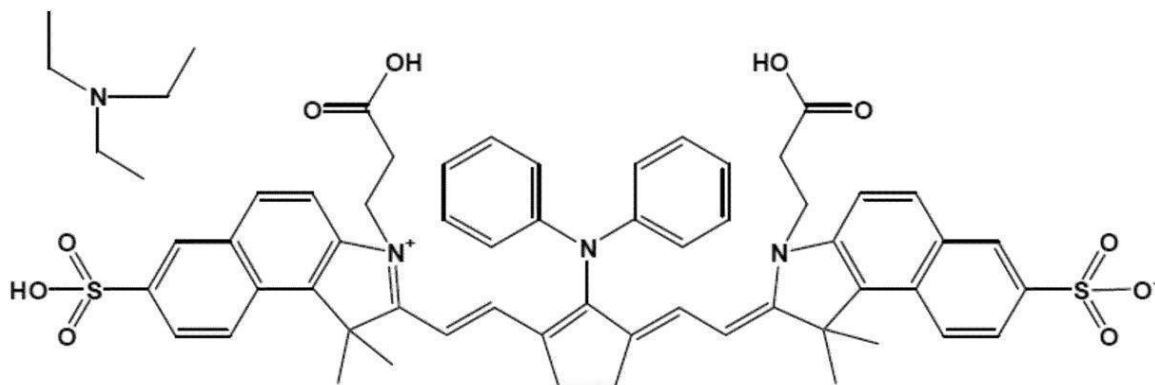
* 5 : I r g a c u r e 2 5 0 は、75% プロピレンカーボネート溶液として、C i b a s p e c i a l t y C h e m i c a l s 社から入手可能なヨードニウム塩であり、そしてヨードニウム , (4 - メチルフェニル) [4 - (2 - メチルプロピル) フェニル] , - ヘキサフルオロホスフェートを有する。

* 6 : K l u c e l 9 9 M は、H e r c u l e s (ベルギー国 H e v e r l e e) から入手可能な、1% 水溶液として使用されるヒドロキシプロピルセルロース増粘剤である。

* 7 : B y k 3 3 6 は、25% キシレン / メトキシプロピルアセテート溶液中の、B y k C h e m i e 社から入手可能な改質ジメチルポリシロキサンコポリマーである。

【 0 1 3 3 】

【 化 1 7 】



赤外線吸収剤 1

【 0 1 3 4 】

10

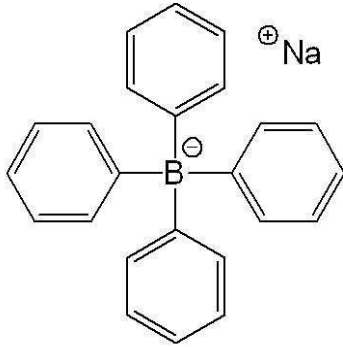
20

30

40

50

【化18】



テトラフェニルホウ酸ナトリウム

10

【0135】

<下塗り化合物1の合成>

- モノマーM-1の精製 -

ライトエステル P-1M (2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、共栄社化学(株)製) 420部、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部及び蒸留水1,050部を分液ロートに加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄した後、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部を加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄してモノマーM-1の水溶液(固形分換算10.5質量%)を1,300部得た。

20

【0136】

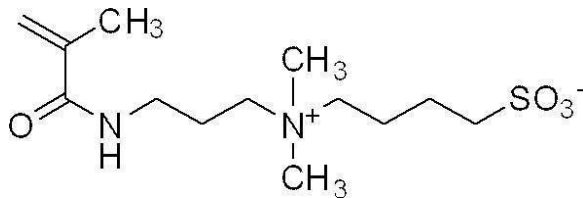
- 下塗り化合物1の合成 -

三口フラスコに、蒸留水を53.73部、以下に示すモノマーM-2を3.66部加え、窒素雰囲気下で55に昇温した。次に、以下に示す滴下液1を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B(和光純薬工業(株)製)0.386部を加え、80に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温(25)に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(4-OH-TEMPO)を0.005部加えた。以上の操作により、下塗り化合物1の水溶液を180部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量(Mw)は17万であった。

30

【0137】

【化19】



モノマーM-2

40

【0138】

<滴下液1>

- ・上記モノマーM-1水溶液：87.59部
- ・上記モノマーM-2：14.63部
- ・VA-046B(2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジハイドレート、和光純薬工業(株)製)：0.386部
- ・蒸留水：20.95部

【0139】

<グラフトコポリマー2の合成>

50

50.5部の脱イオン水と242.2部のn-プロパノールとの混合物中に溶解された20部の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)の溶液を、四首フラスコ内に装入し、そしてN₂雰囲気下でわずかに還流するまで(〜73)ゆっくりと加熱した。スチレン(9部)、アクリロニトリル(81部)、及び、VAZO-64(0.7部)の予混合物を、2時間にわたって添加した。6時間後、VAZO-64を更に0.5部添加した。温度を80まで上昇させた。続いて、VAZO-640.7部を12時間にわたって添加した。全部で20時間にわたる反応後、グラフトコポリマーへの変換率は、不揮発分パーセントの測定に基づいて、>98%であった。PEGMA/スチレン/アクリロニトリルの質量比は、10:9:81であり、そしてn-プロパノール/水の比は、80:20であった。このポリマー粒子の数平均粒子径は200nmであった。

10

ここで、平均粒子径は、ポリマー粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、その平均の値である。

【0140】

〔平版印刷版原版2〕

上記平版印刷版原版1の支持体(1)を下記支持体(2)に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版2を作製した。

【0141】

<支持体(2)の作製>

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS 1052)に対し、上記支持体(1)の作製における粗面化処理と同様の処理を行った後、22質量%リン酸水溶液を電解液として、処理温度38、電流密度7.5A/dm²にて陽極酸化処理を実施した。

20

その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は1.5g/m²であった。この基板の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍撮影して、n=90の平均ポア径を実測すると22nmであった。

【0142】

〔平版印刷版原版3〕

上記平版印刷版原版1の支持体(1)を下記支持体(3)に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版3を作製した。

【0143】

<支持体(3)の作製>

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質JIS 1052)をコンベンショナルな方法によりブラシ研磨した後、22質量%リン酸水溶液を電解液として、処理温度38、電流密度15A/dm²にて陽極酸化処理を実施した。

30

その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は1.5g/m²であった。酸化皮膜を設けた後、NaOH5%水溶液を用い30〜2秒間アルカリ処理して支持体(3)を作製した。この基板の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍撮影して、n=90の平均ポア径を実測すると38nmであった。

【0144】

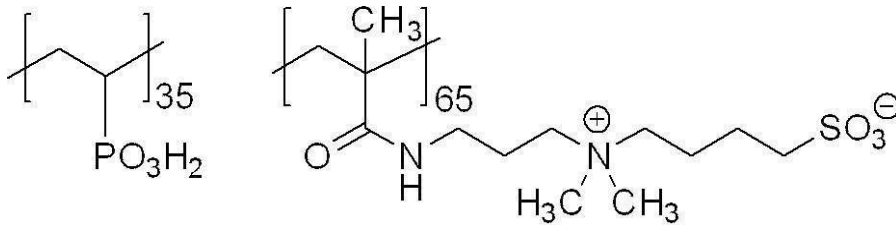
〔平版印刷版原版4〕

上記下塗り液(1)の下塗り化合物1を下塗り化合物2(下記構造)に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版4を作製した。

40

【0145】

【化20】

下塗り化合物2 $M_w = 1.2$ 万

【0146】

10

< 下塗り化合物2の合成 >

三口フラスコに、蒸留水を57.12部、ビニルホスホン酸を45.71部加え、窒素雰囲気下で55 に昇温した。次に、以下に示す滴下液2を5時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B（和光純薬工業（株）製）2.702部を加え、80 に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、4-OH-TEMPOを0.010部加えた。以上の操作により、下塗り化合物2の水溶液を300部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量（ M_w ）は1.2万であった。

【0147】

< 滴下液2 >

20

- ・上記モノマーM-2：90.02部
- ・VA-046B（和光純薬工業（株）製）：2.702部
- ・蒸留水：103.88部

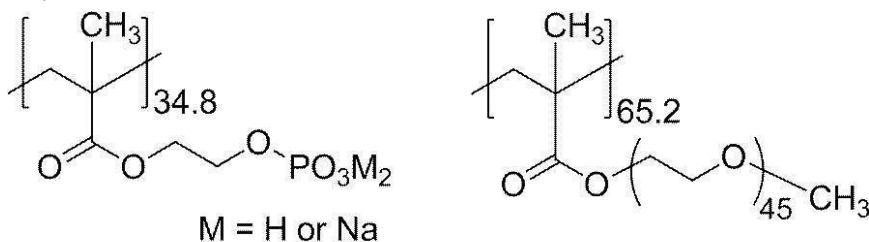
【0148】

〔平版印刷版原版5〕

上記下塗り液（1）の下塗り化合物1を下塗り化合物3（下記構造）に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版5を作製した。

【0149】

【化21】

下塗り化合物3 $M_w = 23$ 万

30

【0150】

< 下塗り化合物3の合成 >

三口フラスコに、蒸留水を110.71部加え、窒素雰囲気下で55 に昇温した。次に、以下に示す滴下液3を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B（和光純薬工業（株）製）0.386部を加え、80 に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-OH-TEMPOを0.005部加えた。以上の操作により、下塗り化合物3の水溶液を370部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量（ M_w ）は23万であった。

40

【0151】

< 滴下液3 >

- ・上記モノマーM-1水溶液：182.44部
- ・ブレンマー PME4000（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、オキ

50

シエチレン単位の繰り返し数：90、日油（株）製）：35.89部

・VA-046B（和光純薬工業（株）製）：0.386部

・蒸留水：42.32部

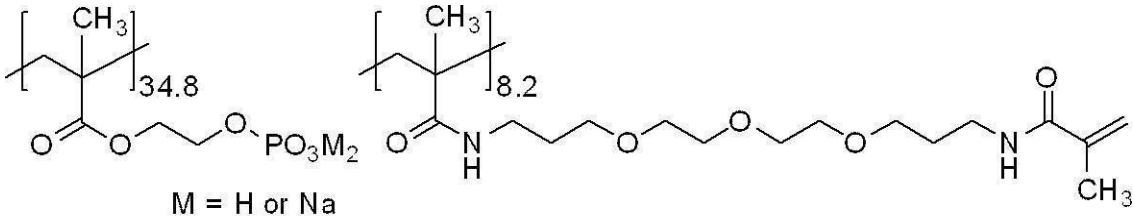
【0152】

〔平版印刷版原版6〕

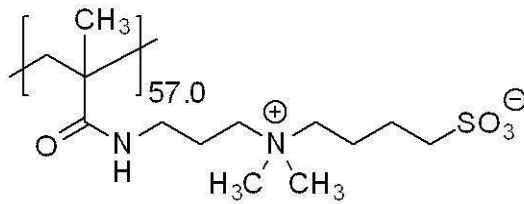
上記下塗り液（1）の下塗り化合物1を下塗り化合物4（下記構造）に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版6を作製した。

【0153】

【化22】



10



下塗り化合物4

Mw=17.5万

20

【0154】

<下塗り化合物4の合成>

-モノマーM-3の合成-

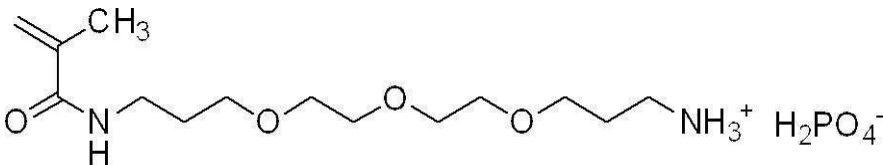
3つ口フラスコに、アンカミン 1922A（ジエチレングリコールジ（アミノプロピル）エーテル、エアープロダクツ社製）200部（0.91モル当量）、蒸留水435部及びメタノール410部を加え、5まで冷却した。次に安息香酸222.5部（1.82モル当量）及び4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド（4-OH-TEMPO）0.025部（0.00015モル当量）を加え、メタクリル酸無水物280部（1.82モル当量）を、反応液の内温が10以下となる様に滴下した。反応液を5で6時間攪拌、次いで25にて12時間攪拌した後、リン酸70部を加えpHを3.3に調整した。反応液をステンレスピーカーに移し、酢酸エチル3,340部、メチル-tertブチルエーテル（MTBE）1,110部及び蒸留水650部を加え、激しく攪拌した後静置した。上層（有機層）を廃棄した後、酢酸エチル1,620部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。更に、酢酸エチル1,350部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。次いで、MTBE1,180部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。得られた水溶液に4-OH-TEMPO 0.0625部（0.00036モル当量）を加えてモノマーM-3の水溶液（固形分換算20.1質量%）を1,200部得た。

30

40

【0155】

【化23】



モノマーM-3

【0156】

-下塗り化合物4の合成-

50

三口フラスコに、蒸留水を52.92部、モノマーM-3水溶液を2.21部及びモノマーM-2を3.23部加え、窒素雰囲気下で55に昇温した。次に、以下に示す滴下液4を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B(和光純薬工業(株)製)0.386部を加え、80に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.3に調整した。次に、4-OH-TEMPO 0.020部を加え、53に昇温した。メタクリル酸無水物4.73部を加えて53で3時間攪拌した。室温に戻した後、反応液を分液ロートに移し、MTBE 180部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。同様にしてMTBE 180部による洗浄操作を更に2回繰り返した後、得られた水層に蒸留水170部及び4-OH-TEMPOを0.020部加え、水溶液として下塗り化合物4を360部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量(Mw)は17.5万であった。

10

【0157】

<滴下液4>

- ・上記モノマーM-1水溶液：88.47部
- ・上記モノマーM-3水溶液：8.83部
- ・上記モノマーM-2：12.91部
- ・VA-046B(和光純薬工業(株)製)：0.386部
- ・蒸留水：14.98部

【0158】

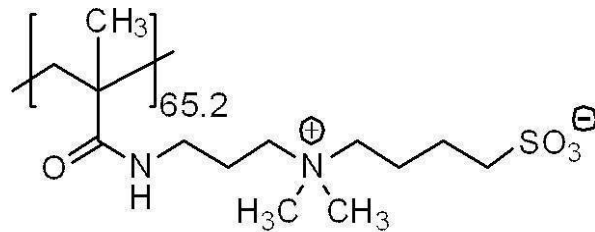
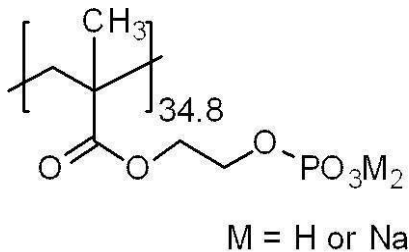
20

〔平版印刷版原版7〕

上記下塗り液(1)の下塗り化合物1を下塗り化合物5(下記構造)に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版7を作製した。

【0159】

【化24】



30

下塗り化合物5

Mw=1万

【0160】

<下塗り化合物5の合成>

下塗り化合物1の合成において、添加するVA-046Bの量を、0.386部から4.343部に、滴下液1中のVA-046Bの量を、0.386部から4.343部に、反応温度を55から65に変更した以外は同様にして、下塗り化合物5を得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量(Mw)は1万であった。

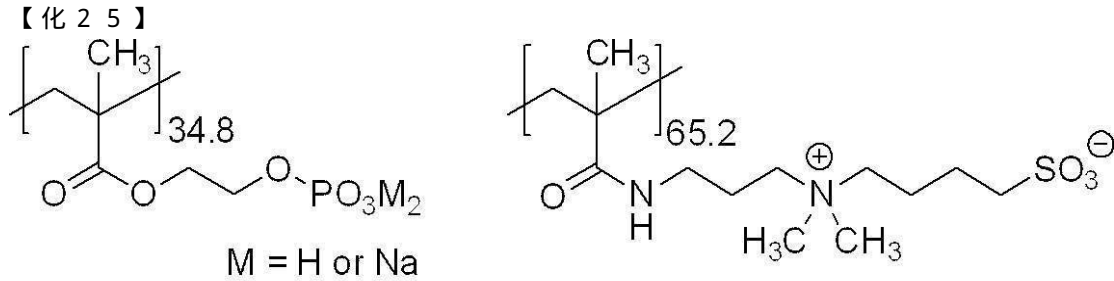
40

【0161】

〔平版印刷版原版8〕

上記下塗り液(1)の下塗り化合物1を下塗り化合物6(下記構造)に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版8を作製した。

【0162】



下塗り化合物6

Mw = 39万

10

【0163】

< 下塗り化合物6の合成 >

下塗り化合物1の合成において、添加するVA-046Bの量を、0.386部から0.290部に、滴下液1中のVA-046Bの量を、0.386部から0.290部に、反応温度を55 から50 に変更した以外は同様にして、下塗り化合物6を得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量（Mw）は39万であった。

【0164】

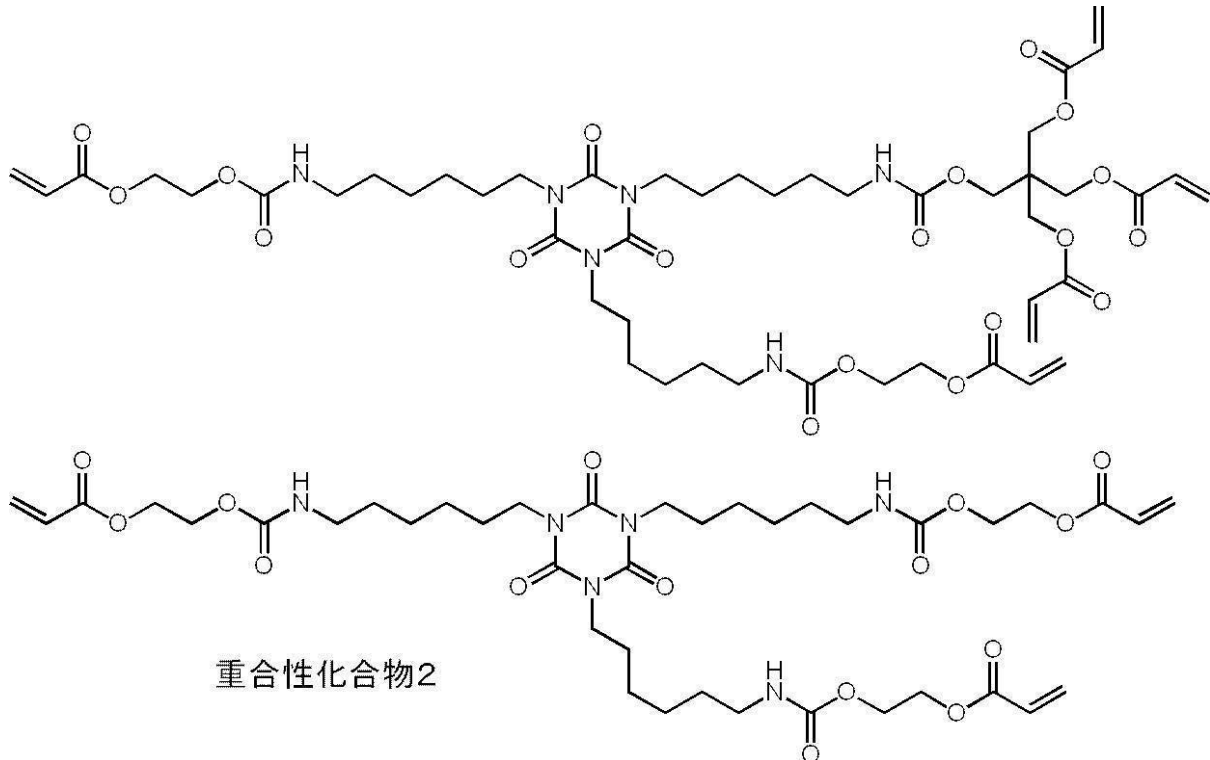
〔平版印刷版原版9〕

上記画像形成層塗布液（1）の重合性化合物1を重合性化合物2（下記構造）に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版9を作製した。

20

【0165】

【化26】



30

40

【0166】

〔平版印刷版原版10～13〕

上記画像形成層塗布液（1）のグラフトコポリマー2の合成において、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組成比を変えることで、グラフトコポリマーの粒子径を変えた以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版10～13を作製した。

【0167】

50

〔平版印刷版原版 14〕

上記画像形成層塗布液(1)のグラフトコポリマー2をグラフトコポリマー3に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版14を作製した。

【0168】

<グラフトコポリマー3の合成>

グラフトコポリマー2の合成において、PEGMAを添加せず、スチレン、アクリロニトリルの添加量をそれぞれ20部、80部に変更した以外は、同様に合成した。

【0169】

〔平版印刷版原版 15〕

上記画像形成層塗布液(1)のグラフトコポリマー2をグラフトコポリマー4に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版15を作製した。

10

【0170】

<グラフトコポリマー4の合成>

グラフトコポリマー2の合成において、PEGMA及びアクリロニトリルを添加せず、スチレンの添加量を100部に変更した以外は、同様に合成した。

【0171】

〔平版印刷版原版 16〕

上記下塗り液(1)の下塗り化合物1を下塗り化合物4に、画像形成層塗布液(1)のグラフトコポリマー2をグラフトコポリマー3に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版16を作製した。

20

【0172】

〔平版印刷版原版 17〕

上記下塗り液(1)の下塗り化合物1を下塗り化合物4に、画像形成層塗布液(1)の重合性化合物1を重合性化合物2に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版17を作製した。

【0173】

〔平版印刷版原版 18〕

(1)支持体(4)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 μ mのパミス-水懸濁液(比重1.1g/cm³)を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、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/m²であった。

30

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/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

次に、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/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。次に、この板に15質量%硫酸(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/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、1.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用

50

いて70 で12秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は 6 mg/m^2 であった。その後、水洗して、支持体(4)を得た。

この基板の表面を、蛍光X線を用い15万倍撮影して、 $n = 90$ の平均ポア径を実測すると8nmであった。

上記支持体(4)に下記下塗り液(2)を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布し、100 30秒間オープンで乾燥し、下塗り層を形成した。

【0174】

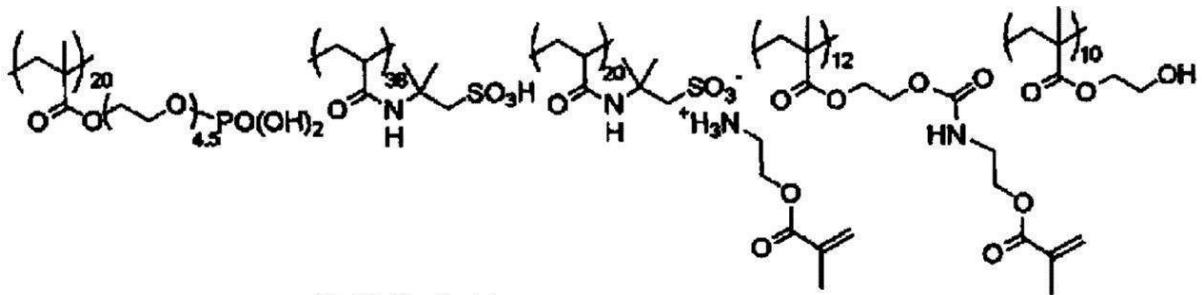
<下塗り液(2)>

- ・下記の下塗り化合物7：0.18部
- ・メタノール：55.24部
- ・蒸留水：6.15部

10

【0175】

【化27】



20

下塗り化合物7 Mw=17万

【0176】

<下塗り化合物7の合成>

下塗り化合物7は、特開2010-26006号公報に記載の下塗り化合物(1)を使用した。

【0177】

(2)画像形成層の形成

下塗り層を有する上記支持体に、下記組成の画像形成層塗布液(2)をバー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像形成層を形成した。

30

【0178】

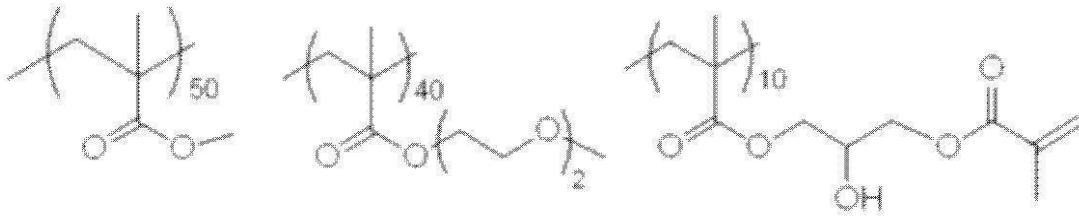
<画像形成層塗布液(2)>

- ・バインダーポリマー(1)〔下記構造〕：0.240部
- ・赤外線吸収剤(2)〔下記構造〕：0.030部
- ・重合開始剤(1)〔下記構造〕：0.162部
- ・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、新中村化学工業(株)製)：0.192部
- ・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート：0.062部
- ・ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF₆塩：0.018部
- ・アンモニウム基含有ポリマー〔下記符号(15)の構造〕：0.010部
- ・フッ素系界面活性剤(1)〔下記構造〕：0.008部
- ・メチルエチルケトン：1.091部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609部
- ・ポリマー粒子(疎水化前駆体)水分散液：5.065部

40

【0179】

【化28】



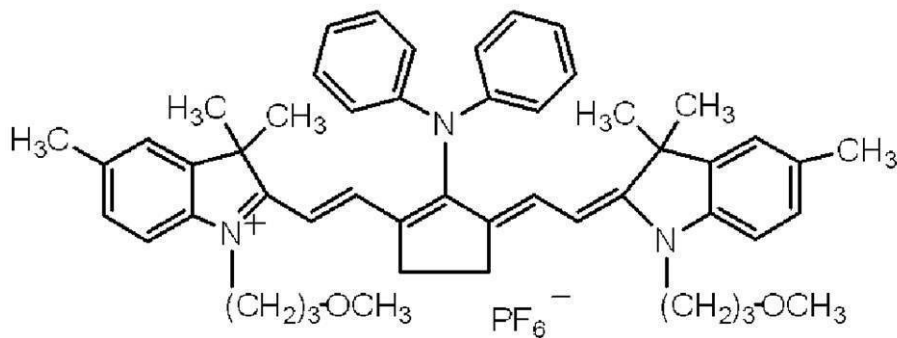
バインダーポリマー (1)

(Mw 70,000)

10

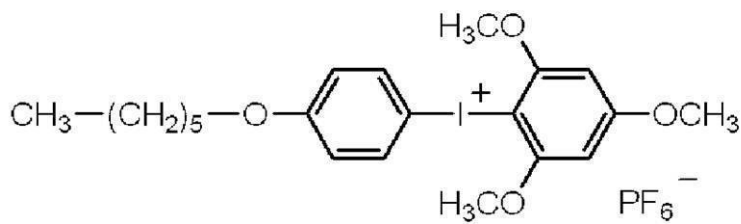
【0180】

【化29】



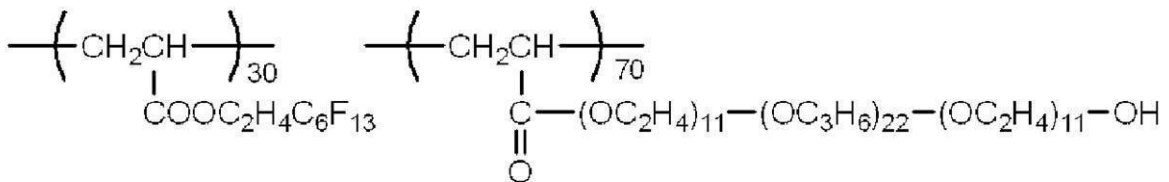
赤外線吸収剤 (2)

20



重合開始剤 (1)

30

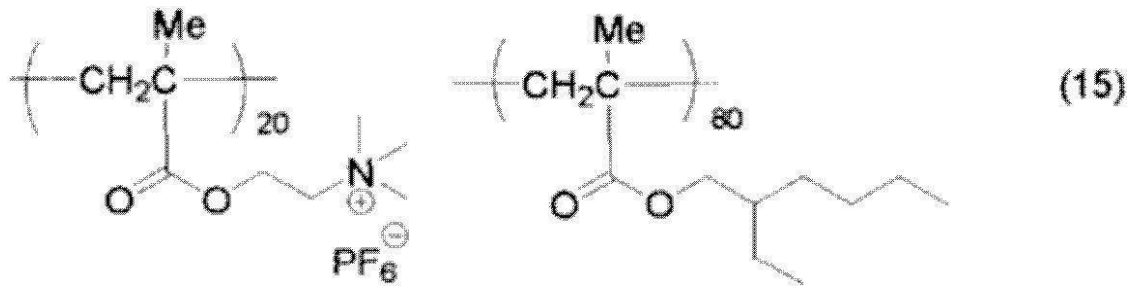


フッ素系界面活性剤 (1)

40

【0181】

【化30】



【0182】

なお、Me はメチル基を表す。

【0183】

< ポリマー粒子（疎水化前駆体）水分散液の製造 >

4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、及び、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蒸留水350部を加えて内温が80 となるまで加熱した。分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム3.0部を添加し、更に開始剤として過酸化アンモニウム0.45部を添加し、次いでアクリロニトリル22.0部、グリシジルメタクリレート20.0部及びスチレン20.0部との混合物を滴下ロートから約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、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でpH6に調整し、最後に不揮発分が15質量%

となるように純水を添加してポリマー粒子（疎水化前駆体）水分散液を得た。このポリマー粒子の粒径分布は、粒子径155nmに極大値を有していた。ここで、粒径分布は、ポリマー粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で5,000個測定し、得られた粒径測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお、非球形粒子については、写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

【0184】

(3) 保護層の形成

上記画像形成層上に、更に下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版

【0185】

< 保護層塗布液(1) >

- ・下記の通り調製した無機質層状化合物分散液(1)：1.5部
- ・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部
- ・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部
- ・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)：8.60部
- ・イオン交換水：6.0部

【0186】

< 無機質層状化合物分散液(1)の調製 >

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

【0187】

[平版印刷版原版19]

(1) 支持体(5)の作製

平版印刷版原版1の支持体(1)をポリアクリル酸で処理して支持体(5)を作製した

。

【0188】

(2) 画像形成層の形成

支持体(5)に、下塗り液を塗布せず、下記組成の画像形成層塗布液(3)をバー塗布した後、94 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.5 g/m^2 の画像形成層を形成した。

【0189】

<画像形成層塗布液(3)>

- ・ウレタンアクリレート1*1 : 0.325部
- ・グラフトコポリマー1*2 : 0.060部
- ・グラフトコポリマー2*3 : 0.198部
- ・メルカプト-3-トリアゾール*4 : 0.180部
- ・アンモニウム基含有ポリマー(上記符号(15)の構造) : 0.005部
- ・Irgacure 250*5 : 0.032部
- ・赤外線吸収剤3(下記構造) : 0.007部
- ・Klucel 99M*6 : 0.007部
- ・Byk 336*7 : 0.015部
- ・n-プロパノール : 7.470部
- ・水 : 1.868部

*1 : Desmodur N100 (Bayer社から入手可能な、ヘキサメチレンジイソシアネートを主剤とする脂肪族ポリイソシアネート樹脂)を、ヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリールトリアクリレートと反応することにより、ウレタンアクリレート1を調製した。

*2 : グラフトコポリマー1は、ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル), -(2-メチル-1-オキシ-2-プロペニル)- -メトキシ-, エテニルベンゼンでグラフトされたポリマーであり、これを、80% n-プロパノール/20%水の溶剤中25%の分散体である。

*3 : グラフトコポリマー2は、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート/スチレン/アクリロニトリル=10:9:81のグラフトコポリマーのポリマー粒子であり、これを、n-プロパノール/水の質量比が80/20である溶媒中に、24質量%含有している分散体である。また、その体積平均粒径は193nmである。

*4 : メルカプト-3-トリアゾールは、PCAS社(フランス国)から入手可能なメルカプト-3-トリアゾール-1H, 2, 4, を意味する。

*5 : Irgacure 250は、75%プロピレンカーボネート溶液として、Ciba specialty Chemicals社から入手可能なヨードニウム塩であり、そしてヨードニウム, (4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル], -ヘキサフルオロホスフェートを有する。

*6 : Klucel 99Mは、Hercules社(ベルギー国)から入手可能な、1%水溶液として使用されるヒドロキシプロピルセルロース増粘剤である。

*7 : Byk 336は、25%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液中のByk Chemie社から入手可能な改質ジメチルポリシロキサンコポリマーである。

【0190】

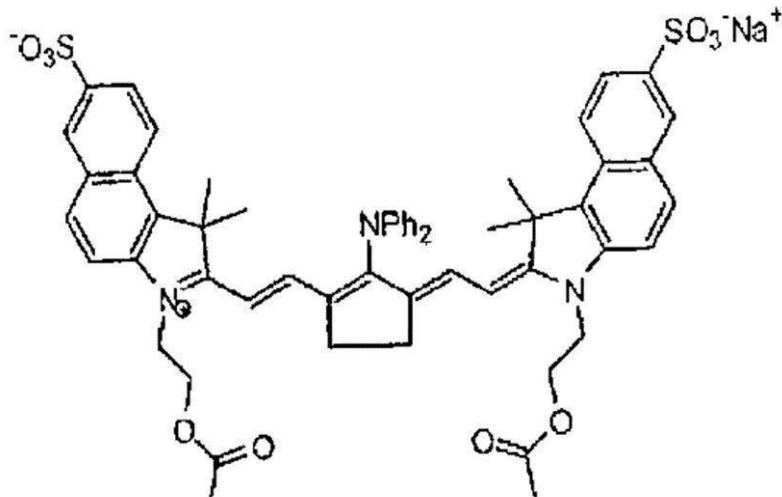
10

20

30

40

【化 3 1】



赤外線吸収剤3

【0191】

なお、Phはフェニル基を表す。

【0192】

〔平版印刷版原版20〕

(1) 支持体の作製

上記支持体(5)に上記下塗り液(2)を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布し、100 30秒間オープンで乾燥し、下塗り層を形成した。

【0193】

(2) 画像形成層の作製

下塗り層を有する上記支持体に、下記組成の画像形成層塗布液(4)をバー塗布した後、100 60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像形成層を形成した。但し、画像形成層塗布液(4)の組成物であるマイクロゲル液(1)は塗布直前に添加攪拌した。

【0194】

<画像形成層塗布液(4)>

- ・バインダーポリマー(1)〔上記構造〕：0.240部
- ・赤外線吸収剤(2)〔上記構造〕：0.030部
- ・重合開始剤(1)〔上記構造〕：0.162部
- ・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、新中村化学工業(株)製)：0.192部
- ・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート：0.062部
- ・ベンジル-ジメチル-オクチルアンモニウム・PF₆塩：0.018部
- ・アンモニウム基含有ポリマー(上記符号(15)の構造)：0.010部
- ・フッ素系界面活性剤(1)〔上記構造〕：0.008部
- ・メチルエチルケトン：1.091部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609部
- ・マイクロゲル液(1)〔下記組成〕：5.065部

【0195】

<マイクロゲル液(1)>

- ・マイクロゲル(1)〔下記合成法〕：2.640部
- ・蒸留水：2.425部

【0196】

<マイクロゲル(1)の合成>

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナートとの付加体(三

10

20

30

40

50

井武田ケミカル（株）製、タケネートD - 110N）10部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15部、及び、パイオニンA - 41C（竹本油脂（株）製）0.1部を酢酸エチル17部に溶解した。水相成分としてPVA - 205の4質量%水溶液40部を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温（25℃）で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたミクログル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2µmであった。

【0197】

(3) 保護層の作製

上記画像形成層上に、更に上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0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版20を得た。

10

【0198】

〔平版印刷版原版21〕

上記平版印刷版原版19の画像形成層塗布液（3）を画像形成層塗布液（4）に変更し、その後、更に保護層塗布液（1）を用いて保護層を形成した以外は平版印刷版原版19と同様にして平版印刷版原版21を作製した。

【0199】

〔平版印刷版原版22〕

上記平版印刷版原版1の支持体（1）を下記支持体（6）に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版22を作製した。

20

【0200】

<支持体（6）の作製>

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質JIS 1052）に対し、上記支持体（1）の作製における粗面化処理と同様の処理を行った後、22質量%リン酸水溶液を電解液として、処理温度38℃、電流密度15A/dm²にて陽極酸化処理を実施した。

その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は1.5g/m²であった。酸化皮膜を設けた後、NaOH5%水溶液を用い35～2秒間アルカリ処理して支持体（6）を作製した。

30

この基板の表面を、電子顕微鏡を用い15万倍撮影して、n = 90の平均ポア径を実測すると50nmであった。

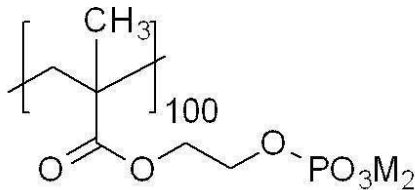
【0201】

〔平版印刷版原版23〕

上記平版印刷版原版1の下塗り化合物1を下塗り化合物8に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版23を作製した。

【0202】

【化32】



M = H or Na

40

下塗り化合物8 Mw=10万

【0203】

<下塗り化合物8の合成>

三口フラスコに、蒸留水を17.20部加え、窒素雰囲気下で55℃に昇温した。次に、以下に示す滴下液Aを2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA - 046B（和光

50

純薬工業(株)製) 0.193部を加え、80 に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-OH-TEMPOを0.005部加えた。以上の操作により、下塗り化合物8の水溶液を151部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量(Mw)は10万であった。

【0204】

< 滴下液 A >

- ・上記モノマーM-1水溶液：100.06部
- ・VA-046B(和光純薬工業(株)製)：0.193部
- ・蒸留水：32.83部

10

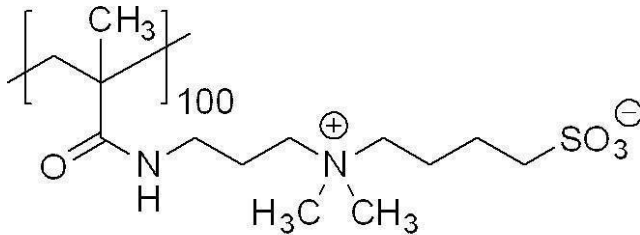
【0205】

[平版印刷版原版24]

上記平版印刷版原版1の下塗り化合物1を下塗り化合物9に変更した以外は、平版印刷版原版1と同様にして平版印刷版原版24を作成した。

【0206】

[化33]



20

下塗り化合物9 Mw=10万

【0207】

< 下塗り化合物9の合成 >

三口フラスコに、蒸留水を26.33部、上記モノマーM-2を4.34部加え、窒素雰囲気下で55 に昇温した。次に、以下に示す滴下液Bを2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B(和光純薬工業(株)製)0.309部を加え、80 に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-OH-TEMPOを0.005部加えた。以上の操作により、下塗り化合物9の水溶液を155部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量(Mw)は10万であった。

30

【0208】

< 滴下液 B >

- ・上記モノマーM-2：17.36部
- ・VA-046B(和光純薬工業(株)製)：0.309部
- ・蒸留水：107.13部

【0209】

[製版]

机上現像型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1,000rpm、レーザー出力70%、解像度2,400dpi(dot per inch)の条件で露光した。露光画像には、ベタ画像及びTAFETA20(FMスクリーン)の3%網点及び明朝7ポイントの抜き文字チャートを含むようにした。なお、1inch=25.4mmである。

40

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フィルム(株)製)/水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(大日本イ

50

ンキ化学工業（株）製）とを用い、L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート（連量76.5kg）紙を用いて印刷を行った。

【0210】

〔評価〕

（1）耐刷性

上述の機上現像を行った後、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形成層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン3%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。結果を表1に示す。

10

【0211】

（2）機上放置後の耐放置汚れ性

上述の機上現像を行った後、更に印刷を続け1万枚印刷した。その後、印刷機を停止し1時間後に再スタートした。

その際、印刷物の抜き文字内の汚れが何枚印刷すると回復するかを目視評価した。結果を表1に示す。

【0212】

（3）経時機上現像性

平版印刷版原版と平版印刷版原版との間に傷付き防止の合紙を入れた状態のものを30枚準備し、この上下をボール紙で挟み、その後、アルミニウムがコーティングされた紙を用いて包装した。この包装したものを25℃で6ヶ月保管した。その後、開封し平版印刷版原版を取り出し、上記のように露光及び印刷を開始した。画像形成層未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

20

結果を表1に示す。

【0213】

【 表 1 】

	支持体			中間層が含有する化合物				画像記録層				評価		
	平均ポア径 (nm)	支持体吸着性基	親水性基	その他の基	Mw (万)	赤外線吸収剤	重合開始剤	重合性化合物	ポリマー粒子		耐刷性 (千枚)	耐放置汚れ性 (枚)	経時機上現像性 (枚)	
									数平均粒子径 (nm)	組成				
実施例1	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	60	20	
実施例2	22	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	25	55	20	
実施例3	38	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	65	25	
実施例4	30	ホスホン酸	ヘタイン	なし	10	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	25	65	20	
実施例5	30	リン酸	オキシアシルキレン	なし	23	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	65	20	
実施例6	30	リン酸	ヘタイン	C=C基	17.5	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	35	60	20	
実施例7	30	リン酸	ヘタイン	なし	0.55	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	65	20	
実施例8	30	リン酸	ヘタイン	なし	39	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	55	20	
実施例9	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり(ウレタン結合)	200	PEGMA/ST/AN	35	60	20	
実施例10	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	80	PEGMA/ST/AN	25	60	35	
実施例11	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	110	PEGMA/ST/AN	30	60	20	
実施例12	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	280	PEGMA/ST/AN	30	60	20	
実施例13	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	350	PEGMA/ST/AN	25	60	20	
実施例14	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	ST/AN	30	60	20	
実施例15	30	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	ST	30	60	30	
実施例16	30	リン酸	ヘタイン	C=C基	17.5	あり	あり	あり	200	ST/AN	35	60	20	
実施例17	30	リン酸	ヘタイン	C=C基	17.5	あり	あり	あり(ウレタン結合)	200	PEGMA/ST/AN	38	60	20	
比較例1	7	リン酸	ヘタイン	C=C基	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	10	60	20	
比較例2	30	なし	なし	なし	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	100以上	50以上	
比較例3	30	リン酸	ヘタイン	C=C基	17	あり	あり	あり	なし	なし	10	60	20	
比較例4	30	なし	なし	なし	17	あり	あり	あり	なし	なし	10	100以上	50以上	
比較例5	50	リン酸	ヘタイン	なし	17	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	100以上	30	
比較例6	30	リン酸	なし	なし	10	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	30	100以上	20	
比較例7	30	なし	ヘタイン	なし	10	あり	あり	あり	200	PEGMA/ST/AN	10	100以上	50以上	

【 0 2 1 4 】

表 1 に示される結果から分かるように、本開示によれば、耐刷性、耐放置汚れ性及び経

時での機上現像性に優れた平版印刷版が提供できた。

【 0 2 1 5 】

2016年3月30日に出願された日本国特許出願第2016-067914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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/033 (2006.01) G 0 3 F 7/11 5 0 2
G 0 3 F 7/033

(56)参考文献 特開2014-198453(JP,A)
特開2011-175256(JP,A)
特開2013-71374(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 N 1 / 0 8
B 4 1 N 1 / 1 4
G 0 3 F 7 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 3 3
G 0 3 F 7 / 0 9
G 0 3 F 7 / 1 1