

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年8月8日(08.08.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/151163 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B41N 1/14* (2006.01)      *G03F 7/11* (2006.01)  
*G03F 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2019/002583
- (22) 国際出願日:                      2019年1月25日(25.01.2019)
- (25) 国際出願の言語:                      日本語
- (26) 国際公開の言語:                      日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-015174    2018年1月31日(31.01.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒木 健次郎 (**ARAKI, Kenjiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



**WO 2019/151163 A1**

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

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

(57) **Abstract:** A lithographic plate original plate having an image recording layer on a support body, and an overcoat layer on the image recording layer, wherein the overcoat layer contains particles, the overcoat layer is the outermost layer, and the surface area occupied by the particles on the surface of the overcoat layer is at least 30 area%. Also, a method for producing a lithographic plate which uses the lithographic plate original plate.

(57) 要約: 支持体上に画像記録層、及び、オーバーコート層をこの順で有し、上記オーバーコート層が、粒子を含み、上記オーバーコート層が最外層であり、上記オーバーコート層の表面における上記粒子の占有面積率が、30面積%以上である平版印刷版原版、並びに、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法。

## 明 細 書

発明の名称：平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

### 技術分野

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

### 背景技術

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

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

[0003] 現在、平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版工程においては、CTP（コンピュータトゥプレート）技術による画像露光が行われている。即ち、画像露光は、レーザー又は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に走査露光などにより行われる。

[0004] また、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版の製版に関して、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境問題がクローズアップされ、これに伴い、現像処理の簡易化又は無処理化が指向されている。簡易な現像処理の一つとして、「機上現像」と呼ばれる方法が提案されている。機上現像は、平版印刷版原版を画像露光後、従来の湿式現像処理は行わず、そのまま印刷機に取り付け、画像記録層の非画像部の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

[0005] 従来の平版印刷版原版としては、特許文献1～4に記載されているものが知られている。

[0006] 特許文献1：特開2008-080644号公報

特許文献2：特開2012-139921号公報

特許文献3：国際公開2008/0864645号

特許文献4：特表2015-519610号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 露光後、平版印刷版原版は、画像記録層の非画像化領域を除去するために現像処理される。通常、平版印刷版原版は、水溶性オーバーコート層又は水溶性酸素不透過性障壁層が画像記録層上に配置されるよう設計される。この水溶性オーバーコート層は、画像記録層の感度を向上するために使用される。

このような平版印刷版原版は、一般的に、水溶性オーバーコート層を有することにより、平版印刷版表面の親水性が高くなり、インキの着肉性が十分でない場合があった。

また、平版印刷版原版に従来のマット層を形成した場合、現像カスが多く生じてしまい、現像カス抑制性が十分ではないことを本発明者は見出した。

[0008] 本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、着肉性及び現像カス抑制性に優れる平版印刷版原版を提供することである。

本開示に係る他の実施形態が解決しようとする課題は、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 支持体上に画像記録層、及び、オーバーコート層をこの順で有し、上記オーバーコート層が、粒子を含み、上記オーバーコート層が、最外層であり、上記オーバーコート層の表面における上記粒子の占有面積率が、30面積%以上である平版印刷版原版。

<2> 上記オーバーコート層が、水溶性ポリマーを更に含む<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 上記粒子が、水分散性粒子である<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版。

<4> 上記粒子の体積平均粒子径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ より小さい<1>~<3>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<5> 上記粒子の体積平均粒子径が、上記オーバーコート層の平均膜厚より小さい<1>~<4>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<6> 上記粒子が、アクリル樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、及び、ウレタン樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子である<1>~<5>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<7> 上記粒子が、アクリル樹脂粒子及びスチレンアクリル樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子である<1>~<6>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<8> 機上現像用平版印刷版原版である、<1>~<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<9> <1>~<8>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程、並びに、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して非画像部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。

<10> <1>~<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

### 発明の効果

[0010] 本開示に係る実施形態によれば、着肉性及び現像カス抑制性に優れる平版印刷版原版を提供することができる。

また、本開示に係る他の実施形態によれば、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下において、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、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

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

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

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

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。

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

また、本開示における重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、特に断りのない限り、TSK gel GMH×L、TSK gel G4000H×L、TSK gel G2000H×L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GP

C) 分析装置により、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

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

以下、本開示を詳細に説明する。

[0012] (平版印刷版原版)

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層、及び、オーバーコート層をこの順で有し、上記オーバーコート層が、粒子を含み、上記オーバーコート層は最外層であり、上記オーバーコート層の表面における上記粒子の占有面積率が、30面積%以上である。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像用平版印刷版原版であることが好ましい。

[0013] 本発明者が鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、着肉性及び現像カス抑制性に優れる平版印刷版原版を提供できることを見出した。

上記構成による優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

上述したように、従来の平版印刷版原版では、着肉性、及び、現像カス抑制性の少なくともいずれかが十分でなく問題があることを、本発明者は見出した。

本発明者が鋭意検討した結果、表面における粒子の占有面積率が30面積%以上であるオーバーコート層を最外層として設けることにより、平版印刷版原版において、特に画像記録層への湿し水の浸透量を減らすことができ、非画像部の画像記録層が湿し水付与時に脱離して現像カスが生じることを抑

制できる。また、オーバーコート層の表面における粒子の占有面積率が30面積%以上であることにより、最外層であるオーバーコート層に含まれる粒子とインクとの親和性高いと考えられるため、インクをより保持でき、着肉性が向上すると推定される。

[0014] <オーバーコート層>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層、及び、オーバーコート層をこの順で有し、上記オーバーコート層は最外層である。オーバーコート層は、酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有していてもよい。

[0015] 上記オーバーコート層は、粒子を少なくとも含む。粒子は、無機粒子であってもよいし、ポリマー粒子であってもよい。着肉性、現像カス抑制性及び機上現像性の観点から、粒子は、ポリマー粒子であることが好ましい。

上記オーバーコート層は粒子を、1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

上記粒子としては、現像カス抑制性の観点から、水分散性粒子であることが好ましい。

また、上記粒子としては、着肉性の観点から、疎水性粒子であることが好ましい。

[0016] 無機粒子としては、特に制限はないが、シリカ粒子、アルミナ粒子等が挙げられる。

また、上記オーバーコート層が含む粒子が無機粒子である場合、表面が疎水化処理された粒子であることが好ましい。

[0017] 上記ポリマー粒子としては、特に制限はない。上記オーバーコート層に含まれる粒子がポリマー粒子である場合、ポリマー粒子としては、着肉性及び現像カス抑制性の観点から、アクリル樹脂粒子、スチレンアクリル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子、及び、メラミン樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子であることが好ましく、アクリル樹脂粒子、及び、スチレ

ンアクリル樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子であることがより好ましい。

[0018] 上記オーバーコート層に含まれる粒子がポリマー粒子である場合、ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、特に制限はない。現像性及び機上現像性の観点から、ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、1,000~2,000,000が好ましく、3,000~1,000,000がより好ましく、5,000~800,000が特に好ましい。

上記ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ポリエチレングリコールを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ法 (GPC) により測定することができる。

また、本開示において、ポリマーとは、重量平均分子量が1,000以上の化合物を示す。

[0019] 上記粒子の形状としては、特に制限はなく、例えば、球状、楕円形状、板状、破碎状等が挙げられるが、着肉性の観点から、球状であることが好ましい。

[0020] 上記粒子の体積平均粒子径は、現像カス抑制性の観点から、 $0.2\ \mu\text{m}$ より小さいことが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ より小さいことがより好ましい。

上記オーバーコート層が含む粒子がポリマー粒子である場合、ポリマー粒子の体積平均粒子径は、現像カス抑制性の観点から、 $10\ \text{nm}$ ~ $90\ \text{nm}$ であることが好ましい。

また、上記オーバーコート層が含む粒子が無機粒子である場合、無機粒子の体積平均粒子径は、現像カス抑制性の観点から、 $1\ \text{nm}$ ~ $90\ \text{nm}$ であることが好ましく、 $1\ \text{nm}$ ~ $40\ \text{nm}$ であることがより好ましく、 $2\ \text{nm}$ ~ $30\ \text{nm}$ であることが更に好ましい。

本開示において、粒子の体積平均粒径は、粒子を分取し、レーザー光散乱法により算出される。

[0021] オーバーコート層に含まれる粒子の体積平均粒径は、着肉性の観点から、下記オーバーコート層の平均膜厚より小さいことが好ましい。また、着肉性



の観点から、上記粒子の少なくとも一部の表面がオーバーコート層に露出していることが好ましい。

[0022] 本開示に係る平版印刷版原版は、上記オーバーコート層の表面における上記粒子の占有面積率が、30面積%以上である。

上記粒子の占有面積率は、机上現像性の観点からは、30面積%以上100面積%以下であることが好ましく、40面積%以上80面積%以下であることがより好ましく、50面積%以上75面積%以下であることが更に好ましい。

[0023] 本開示におけるオーバーコート層の表面における上記粒子の占有面積率は、以下の方法により測定するものとする。

サンプルに、必要に応じて、導電処理としてカーボン又はPt-Pd膜を3nm付与後、(株)日立ハイテクノロジーズ製SU8010型電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、加速電圧5kV~10kVで反射電子像観察を行う。観察倍率は1,000倍でN=3にて撮影した画像を、画像処理ソフト(ImageJ等)により、粒子とその周囲とのコントラスト差を利用して2値化処理を行い、 $1\mu\text{m}^2$ あたりに占める粒子の面積を測定し、粒子の占有面積率とする。

[0024] 上記粒子の体積平均粒子径(単位:nm)に対する上記粒子の占有面積率(単位:面積%)の比(粒子の体積平均粒子径(単位:nm)/粒子の占有面積率(単位:面積%))は、現像カス抑制性の観点から、0.5~5であることが好ましく、0.5~3であることがより好ましく、0.5~1.5であることが更に好ましい。

[0025] 上記オーバーコート層の25℃における水接触角は、着肉性の観点から、60°以上であることが好ましく、70°以上であることがより好ましく、70°以上100°以下であること更に好ましい。

本開示における水接触角の測定方法は、協和界面化学(株)製DM-501によって、25℃における最外層上の水滴の接触角(0.2秒後)を測定する。

[0026] また、現像カス抑制性の観点から、水接触角が $60^\circ$ 以上であり、かつ、粒子の体積平均粒子径（単位：nm）／粒子の占有面積率（単位：面積％）が $0.5 \sim 5$ であることが好ましく、水接触角が $70^\circ$ 以上であり、かつ、粒子の体積平均粒子径（単位：nm）／粒子の占有面積率（単位：面積％）が $0.5 \sim 3$ であることがより好ましく、水接触角が $70^\circ$ 以上 $100^\circ$ 以下であり、かつ、粒子の体積平均粒子径（単位：nm）／粒子の占有面積率（単位：面積％）が $0.5 \sim 1.5$ であることが更に好ましい。

[0027] オーバーコート層は、更に水溶性ポリマーを含むことが好ましい。水溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、公知の水溶性ポリマーを用いることができる。

水溶性ポリマーは、1種単独で含有されてもよいし、2種以上を含有されてもよい。

本開示における水溶性ポリマーとは、 $25^\circ\text{C}$ における水 $100\text{g}$ に対して $1\text{g}$ 以上溶解する高分子化合物であり、 $25^\circ\text{C}$ における水 $100\text{g}$ に対して $5\text{g}$ 以上溶解する高分子化合物であることが好ましく、 $25^\circ\text{C}$ における水 $100\text{g}$ に対して $10\text{g}$ 以上溶解する高分子化合物であることがより好ましい。

[0028] 水溶性ポリマーは、特に水に対して親和性のある、ヒドロキシ基を含む構造、ピロリドン環を含む構造、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。

[0029] 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、及び、ポリビニルアルコールが挙げ

られる。

[0030] ピロリドン環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。

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ー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、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ー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アルキルエーテル；ポリグリセリン、ポリオキシエチレングリセリン、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、ポリオキシエチレンモノエステル、並びに、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステルが好適に用いられる。

[0031] 中でも、水溶性ポリマーは多糖類を含むことが好ましく、現像性及び現像カス抑制性の観点から、セルロース化合物を含むことがより好ましい。

多糖類としては、水溶性を有する限り、特に限定されず、多糖、多糖誘導体及びこれらのアルカリ金属塩などが挙げられる。

本開示におけるセルロース化合物は、水溶性を有する化合物であり、セルロースの一部が変性された化合物であることが好ましい。

セルロース化合物としては、セルロースの水酸基の少なくとも一部が、アルキル基及びヒドロキシアルキル基よりなる群から選ばれた少なくとも一種により置換された化合物が好ましく挙げられる。

セルロース化合物としては、アルキルセルロース化合物又はヒドロキシアルキルセルロース化合物が好ましく、アルキルセルロース化合物がより好ましく、メチルセルロースが特に好ましい。

ヒドロキシアルキルセルロース化合物としては、ヒドロキシプロピルセルロース、又は、メチルセルロースが好ましく挙げられる。

[0032] 水溶性ポリマーとしては、現像性及び現像カス抑制性の観点から、セルロース化合物、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、及び、ポリエチレングリコール（PEG）よりなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶性ポリマーが好ましく、PVA、PVP、及び、メチルセルロースよりなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶性ポリマーがより好ましく、メチルセルロースが特に好ましい。

[0033] 上記水溶性ポリマーの重量平均分子量（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。

ただし、水溶性ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、現像性及び現像カス抑制性の観点から、1,000～200,000が好ましく、3,000～100,000がより好ましく、5,000～70,000が特に好ましい。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ーミエーションクロマトグラフィ法（GPC）により測定することができる。

[0034] オーバーコート層が水溶性ポリマーを含む場合、上記粒子（疎水性粒子）の総含有量と上記水溶性ポリマーの含有量との質量比は、現像性及び現像カス抑制性の観点から、粒子：水溶性ポリマー＝10：1～1：10であることが好ましく、5：1～1：1であることがより好ましく、4：1～2：1であることが更に好ましい。

[0035] オーバーコート層に上記粒子を含有させる方法としては、特に制限はないが、以下の方法が好ましく挙げられる。

例えば、作製した平版印刷版原版のオーバーコート層表面に、上記粒子を所望の占有面積率となるように塗布する方法も挙げられる。

更に、粒子、又は、粒子及び水溶性ポリマーを含むオーバーコート組成物を、作製した平版印刷版原版の最外層表面の一部又は全面に塗布する方法も挙げられる。

[0036] 上記粒子の総含有量は、着肉性及び現像カス抑制性の観点から、オーバーコート組成物の全質量に対し、50質量%以上であることが好ましく、80

質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0037] オーバーコート層の表面は、着肉性及び現像カス抑制性の観点から、上記粒子を含んでいない表面よりも、支持体からの距離が長いことが好ましい。

[0038] オーバーコート層は、上記粒子として、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有してもよいが、無機層状化合物を実質的に含有しないことが好ましい。

上記実質的に含有しないとは、無機層状化合物の含有量が、オーバーコート層に含まれる粒子の全質量に対して、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下であることを意味する。

無機層状化合物の具体例としては、後述の保護層に含まれる無機層状化合物が挙げられる。

[0039] オーバーコート層は、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、下記画像記録層において記載した感脂化剤など公知の添加物を含有してもよい。

[0040] オーバーコート層は公知の方法で塗布される。オーバーコート層の塗布量（固形分）は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

[0041] 本開示に係る平版印刷版原版におけるオーバーコート層の平均膜厚は、着肉性及び現像カス抑制性の観点から、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

上記オーバーコート層の平均膜厚の測定方法は、断面観察にて上記オーバーコート層の厚さを5箇所以上測定し、平均値を算出するものとする。

[0042] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体を有する。

本開示に係る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。

また、本開示に係る平版印刷版原版に用いられる支持体としては、アルミニウム支持体が好ましく、親水化されたアルミニウム支持体がより好ましい。

中でも、陽極酸化処理されたアルミニウム板が更に好ましく、粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。

上記粗面化処理及び陽極酸化処理は、公知の方法により行うことができる。

アルミニウム板には、必要に応じて、特開2001-253181号公報及び特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理及び封孔処理、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Raが $0.10\mu\text{m}$ ～ $1.2\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0043] 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。

[0044] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に、画像記録層を有する。

本開示における画像記録層は、ポジ型の画像記録層であっても、ネガ型の画像記録層であってもよく、ネガ型の画像記録層であることが好ましい。

また、本開示における画像記録層は、下記第一の態様～第五の態様のいずれかの態様であることが好ましい。

第一の態様：赤外線吸収剤、重合性化合物及び重合開始剤を含有する。

第二の態様：赤外線吸収剤及び熱可塑性ポリマー粒子を含有する。

第三の態様：第一の態様において、ポリマー粒子又はマイクロゲルを更に含有する。

第四の態様：第一の態様において、熱可塑性ポリマー粒子を更に含有する。

第五の態様：第四の態様において、マイクロゲルを更に含有する。

上記第一の態様又は第二の態様によれば、得られる平版印刷版の耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる。

上記第三の態様によれば、機上現像性に優れた平版印刷版原版が得られる。

上記第四の態様によれば、更に耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる。

上記第五の態様によれば、更に耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られる。

また、ポジ型の画像記録層としては、公知の画像記録層を用いることができる。

[0045] また、本開示に係る平版印刷版原版における好ましい1つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する画像記録層（以下、「画像記録層A」ともいう。）である。

本開示に係る平版印刷版原版における好ましいもう1つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び粒子形状の高分子化合物を含有する画像記録層（以下、「画像記録層B」ともいう。）である。

本開示に係る平版印刷版原版における好ましい更にもう1つの態様によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤及び熱可塑性ポリマー粒子を含有する画像記録層（以下、「画像記録層C」ともいう。）である。

[0046] ー画像記録層Aー

画像記録層Aは、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを含有する。以下、画像記録層Aの構成成分について説明する。

[0047] <<赤外線吸収剤>>

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して、例えば、後述の重合開始剤に電子移動、エネルギー移動、又は、その両方を行う機能を有する。本開示において使用される赤外線吸収剤は、波長760nm～1,200nmに吸収極大を有する染料又は顔料が好ましく、染料がより好ましい。

染料としては、特開2014-104631号公報の段落0082～0088に記載のものを使用できる。

顔料の平均粒径は、0.01 $\mu$ m～1 $\mu$ mが好ましく、0.01 $\mu$ m～0.5 $\mu$ mがより好ましい。顔料を分散するには、インク製造、トナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)などに記載されている。

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い。

赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.05質量%～30質量%が好ましく、0.1質量%～20質量%がより好ましく、0.2質量%～10質量%が特に好ましい。

[0048] <<重合開始剤>>

重合開始剤は、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。重合開始剤としては、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。具体的には、特開2014-104631号公報の段落0092～0106に記載のラジカル重合開始剤を使用できる。

重合開始剤の中で、好ましい化合物として、オニウム塩が挙げられる。中でもヨードニウム塩及びスルホニウム塩が特に好ましく挙げられる。それぞれの塩の中で好ましい具体的化合物は、特開2014-104631号公報



の段落0104～0106に記載の化合物と同じである。

[0049] 重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.5質量%～30質量%がより好ましく、0.8質量%～20質量%が特に好ましい。この範囲でより良好な感度と印刷時の非画像部のより良好な汚れ難さが得られる。

[0050] <<重合性化合物>>

重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物であり、好ましくは末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、より好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態を有する。具体的には、特開2014-104631号公報の段落0109～0113に記載の重合性化合物を使用できる。

[0051] 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。

[0052] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。重合性化合物は、画像記録層の全質量に対して、好ましくは5質量%～75質量%、より好ましくは10質量%～70質量%、特に好ましくは15質量%～60質量%の範囲で使用される。

[0053] <<バインダーポリマー>>

バインダーポリマーは、主として画像記録層の膜強度を向上させる目的で用いられる。バインダーポリマーは、従来公知のものを使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。中でも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂などが好ましい。

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。

[0054] 架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基(ベンゼン環に結合したビニル基)などのエチレン性不飽和基、エポキシ基等が好ましく、架橋性官能基は高分子反応又は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又は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。

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0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは0.25mmol~7.0mmol、特に好ましくは0.5mmol~5.5mmolである。

[0055] また、バインダーポリマーは、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とを共存させることにより、耐刷性と機上現像性との両立が可能になる。

親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などが挙げられる。中でも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1個~9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには、例えば、親水性基を有するモノマーを共重合することにより行うことができる。

[0056] 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することもできる。例えば、メタクリル酸アルキルエステなどの親油性基含有モノマーを共重

合することにより行うことができる。

[0057] バインダーポリマーは、重量平均分子量 (Mw) が 2,000 以上であることが好ましく、5,000 以上であることがより好ましく、10,000 ~ 300,000 であることが更に好ましい。

[0058] 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て、3 質量% ~ 90 質量% が好ましく、5 質量% ~ 80 質量% がより好ましく、10 質量% ~ 70 質量% が更に好ましい。

[0059] バインダーポリマーの好ましい例として、ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物が挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物 (以下、「POA 鎖含有高分子化合物」ともいう。) を画像記録層に含有することにより、湿し水の浸透性が促進され、機上現像性が向上する。

[0060] POA 鎖含有高分子化合物の主鎖を構成する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴム等が挙げられ、アクリル樹脂が特に好ましい。

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している分子鎖を表す。

[0061] POA 鎖含有高分子化合物は、パーフルオロアルキル基を実質的に含まないものである。「パーフルオロアルキル基を実質的に含まない」とは、高分子化合物中のパーフルオロアルキル基として存在するフッ素原子の質量比が 0.5 質量% より少ないものであり、含まないものが好ましい。フッ素原子の質量比は元素分析法により測定される。

また、「パーフルオロアルキル基」とは、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基である。

[0062] ポリオキシアルキレン鎖におけるアルキレンオキサイド (オキシアルキレ

ン)としては炭素原子数が2~6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド(オキシエチレン)又はプロピレンオキサイド(オキシプロピレン)がより好ましく、エチレンオキサイドが更に好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖、すなわち、ポリアルキレンオキサイド部位におけるアルキレンオキサイドの繰返し数は2~50が好ましく、4~25がより好ましい。

アルキレンオキサイドの繰返し数が2以上であれば湿し水の浸透性が十分向上し、また、繰返し数が50以下であれば摩耗による耐刷性の低下が抑制され、好ましい。

ポリアルキレンオキサイド部位については、特開2014-104631号公報の段落0060~0062に記載の構造が好ましい。

[0063] POA鎖含有高分子化合物は、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。架橋性を有するPOA鎖含有高分子化合物については、特開2014-104631号公報の段落0063~0072に記載されている。

[0064] POA鎖含有高分子化合物を構成する全繰返し単位に対する、ポリ(アルキレンオキサイド)部位を有する繰返し単位の比率は、特に限定されないが、好ましくは0.5モル%~80モル%、より好ましくは0.5モル%~50モル%である。POA鎖含有高分子化合物の具体例は、特開2014-104631号公報の段落0075~0076に記載のものが挙げられる。

[0065] POA鎖含有高分子化合物は必要に応じて、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高分子化合物を併用することができる。また、親油的な高分子化合物と親水的な高分子化合物を併用することもできる。

[0066] POA鎖含有高分子化合物の画像記録層中での形態は、画像記録層成分のつなぎの機能を果たすバインダーとして存在する以外に、粒子の形状で存在してもよい。粒子形状で存在する場合には、平均粒径は10nm~1,00

0 nmの範囲であることが好ましく、20 nm～300 nmの範囲であることがより好ましく、30 nm～120 nmの範囲であることが特に好ましい。

[0067] POA鎖含有高分子化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対して、好ましくは3質量%～90質量%、より好ましくは5質量%～80質量%である。上記範囲であると、湿し水の浸透性と画像形成性とをより確実に両立させることができる。

[0068] バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、上記ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう。）が挙げられる。星型高分子化合物としては、例えば、特開2012-148555号公報に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0069] 星型高分子化合物は、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エチレン性不飽和結合等の重合性基を、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。重合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。

重合性基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基（ベンゼン環に結合したビニル基）などのエチレン性不飽和基、エポキシ基等が好ましく、（メタ）アクリル基、ビニル基、又は、スチリル基（ベンゼン環に結合したビニル基）が重合反応性の観点でより好ましく、（メタ）アクリル基が特に好ましい。重合性基は高分子反応又は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ポリマー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。これらの基は併用してもよい。

[0070] 星型高分子化合物中の架橋性基の含有量は、星型高分子化合物1 g当たり、好ましくは0.1 mmol～10.0 mmol、より好ましくは0.25

mmol<sup>l</sup>～7.0mmol<sup>l</sup>、特に好ましくは0.5mmol<sup>l</sup>～5.5mmol<sup>l</sup>である。

[0071] また、星型高分子化合物は、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、重合性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と機上現像性の両立が可能になる。

[0072] 親水性基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$  ( $\text{M}^1$ は水素原子、金属イオン、アンモニウムイオン、又は、ホスホニウムイオンを表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は結合して環を形成してもよい。)、 $-\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{X}^-$  ( $\text{R}^3\sim\text{R}^5$ はそれぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{X}^-$ はカウンターアニオンを表す。)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ 、及び、 $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{R}$ が挙げられる。

上記式中、 $n$ 及び $m$ はそれぞれ独立に、1～100の整数を表し、 $\text{R}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。

[0073] ここで、星型高分子化合物が、ポリオキシアルキレン鎖（例えば、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ 、及び、 $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{R}$ ）を側鎖に有している星型高分子化合物である場合、このような星型高分子化合物は、上記ポリオキシアルキレン鎖を側鎖に有する高分子化合物でもある。

[0074] これら親水性基の中でも、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ 、又は、 $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{R}$ が好ましく、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 、又は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ がより好ましく、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ が特に好ましい。更に $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ の中でも、 $n$ は1～10がより好ましく、1～4が特に好ましい。また、 $\text{R}$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。これら親水性基は2種以上を併用してもよい。

[0075] また、星型高分子化合物は、カルボン酸基、リン酸基、及び、ホスホン酸基を実質的に持たないことが好ましい。具体的には0.1mmol/gより

少ないことが好ましく、 $0.05 \text{ mmol/g}$ より少ないことがより好ましく、 $0.03 \text{ mmol/g}$ 以下であることが特に好ましい。これらの酸基が $0.1 \text{ mmol/g}$ より少ないと機上現像性がより向上する。

[0076] また、星型高分子化合物には、着肉性を制御するため、アルキル基、アリーール基、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。

[0077] 星型高分子化合物の具体例としては、特開2014-104631号公報の段落0153～0157に記載されているものが挙げられる。

[0078] 星型高分子化合物は、上記の多官能チオール化合物の存在下で、ポリマー鎖を構成する上記モノマーをラジカル重合するなど、公知の方法によって合成することができる。

[0079] 星型高分子化合物の重量平均分子量は、 $5,000 \sim 500,000$ が好ましく、 $10,000 \sim 250,000$ がより好ましく、 $20,000 \sim 150,000$ が特に好ましい。この範囲において、機上現像性及び耐刷性がより良好になる。

[0080] 星型高分子化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。また、通常の直鎖型バインダーポリマーと併用してもよい。

星型高分子化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対し、5質量%～95質量%が好ましく、10質量%～90質量%以下がより好ましく、15～85質量%以下が特に好ましい。

特に、湿し水の浸透性が促進され、機上現像性が向上することから、特開2012-148555号公報に記載の星型高分子化合物が好ましい。

[0081] <<その他の成分>>

画像記録層Aには、必要に応じて、以下に記載するその他の成分を含有させることができる。

[0082] (1) 低分子親水性化合物

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

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

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、及び、ベタイン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有させることが好ましい。

[0083] 有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、特開2007-276454号公報の段落0026~0031、特開2009-154525号公報の段落0020~0047に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩又はリチウム塩でもよい。

有機硫酸塩としては、特開2007-276454号公報の段落0034~0038に記載の化合物が挙げられる。

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



ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

[0084] 低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さいため、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及び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及び耐刷性を良好に維持できる。

[0085] 低分子親水性化合物の添加量は、画像記録層の全質量に対し、0.5質量%～20質量%が好ましく、1質量%～15質量%がより好ましく、2質量%～10質量%が更に好ましい。この範囲で良好な機上現像性及び耐刷性が得られる。

低分子親水性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0086] (2) 感脂化剤

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、上記オーバーコート層又は保護層に無機質層状化合物を含有させる場合には、これらの化合物は、無機質層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する作用を有する。

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は、特開2014-104631号公報の段落0184～0190に具体的に記載されている。

感脂化剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～30.0質量%が好ましく、0.1質量%～15.0質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が更に好ましい。

[0087] (3) その他

画像記録層は、その他の成分として、更に、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、無機粒子、無機質層状化合

物、共増感剤、連鎖移動剤などを含有することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114~0159、特開2006-091479号公報の段落0023~0027、米国特許公開第2008/0311520号明細書の段落0060に記載の化合物及び添加量を好ましく用いることができる。

[0088] <<画像記録層Aの形成>>

画像記録層Aは、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142~0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、この塗布液を支持体上に直接又は下塗り層を介して、バーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、 $0.3\text{ g/m}^2\sim 3.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0089] -画像記録層B-

画像記録層Bは、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及び粒子形状の高分子化合物を含有する。以下、画像記録層Bの構成成分について説明する。

[0090] 画像記録層Bにおける赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物に関しては、画像記録層Aにおいて記載した赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を同様に用いることができる。

[0091] <<粒子形状の高分子化合物>>

粒子形状の高分子化合物は、熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクログル（架橋ポリマー粒子）よりなる群から選ばれることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子及びミクログルが好ましい。特に好ましい実施形態では、粒子形状の高分子化合物は少なくとも1つのエチレン性不飽和重合性基を含む。このような粒子形状の高分子化合物の存在により、露光部の耐刷性及び未露光部の機上現像性を高める効果

が得られる。

また、粒子形状の高分子化合物は、熱可塑性ポリマー粒子であることが好ましい。

[0092] 熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性ポリマー粒子が好ましい。

熱可塑性ポリマー粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、又は、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。熱可塑性ポリマー粒子の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0093] 熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性ポリマー粒子は熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0094] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など

）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。

[0095] 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少なくとも一部をマイクロカプセルに内包させたものである。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層は、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構成が好ましい態様である。

[0096] ミクログル（架橋ポリマー粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有する反応性ミクログルは、画像形成感度及び耐刷性の観点から好ましい。

[0097] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクログル化するには、公知の方法が適用できる。

[0098] また、粒子形状の高分子化合物としては、耐刷性、耐汚れ性及び保存安定性の観点から、分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られるものが好ましい。

上記多価フェノール化合物としては、フェノール性ヒドロキシ基を有するベンゼン環を複数有している化合物が好ましい。

上記活性水素を有する化合物としては、ポリオール化合物、又は、ポリアミン化合物が好ましく、ポリオール化合物がより好ましく、プロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が更に好ましい。

分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホ

ロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られる樹脂の粒子としては、特開2012-206495号公報の段落0032~0095に記載のポリマー粒子が好ましく挙げられる。

[0099] 更に、粒子形状の高分子化合物としては、耐刷性及び耐溶剤性の観点から、疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたペンダントシアノ基を有する構成ユニット、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成ユニットの両方を含むことが好ましい。

上記疎水性主鎖としては、アクリル樹脂鎖が好ましく挙げられる。

上記ペンダントシアノ基の例としては、 $-\text{[CH}_2\text{CH(C}\equiv\text{N)-]}$ 又は $-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)(C}\equiv\text{N)-]}$ が好ましく挙げられる。

また、上記ペンダントシアノ基を有する構成ユニットは、エチレン系不飽和型モノマー、例えば、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルから、又は、これらの組み合わせから容易に誘導することができる。

また、上記親水性ポリアルキレンオキシドセグメントにおけるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドがより好ましい。

上記親水性ポリアルキレンオキシドセグメントにおけるアルキレンオキシド構造の繰り返し数は、10~100であることが好ましく、25~75であることがより好ましく、40~50であることが更に好ましい。

疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたペンダントシアノ基を有する構成ユニット、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成ユニットの両方を含む樹脂の粒子としては、特表2008-503365号公報の段落0039~0068に記載のものが好ましく挙げられる。

[0100] 粒子形状の高分子化合物の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$

mが更に好ましい。この範囲で良好な解像度と経時安定性が得られる。

粒子形状の高分子化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対し、5質量%～90質量%が好ましい。

[0101] <<その他の成分>>

画像記録層Bには、必要に応じて、上記画像記録層Aにおいて記載したその他の成分を含有させることができる。

[0102] <画像記録層Bの形成>

画像記録層Bの形成に関しては、上記画像記録層Aの形成の記載を適用することができる。

[0103] -画像記録層C-

画像記録層Cは、赤外線吸収剤及び熱可塑性ポリマー粒子を含有する。以下、画像記録層Cの構成成分について説明する。

[0104] <<赤外線吸収剤>>

画像記録層Cに含まれる赤外線吸収剤は、好ましくは波長760nm～1,200nmの範囲に吸収極大を有する染料又は顔料である。染料がより好ましい。

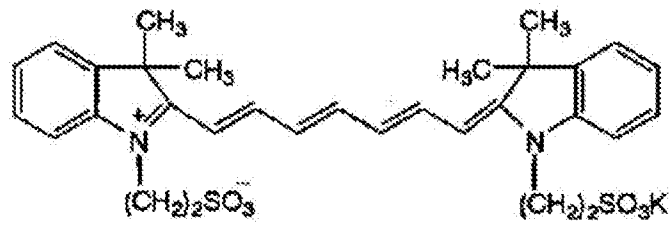
染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P.45～51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項（CMC出版、1990年刊）又は特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

これらの中で、画像記録層Cに添加するのに特に好ましい染料は、水溶性基を有する赤外線吸収染料である。

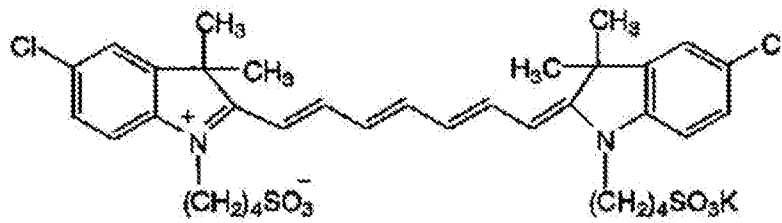
以下に赤外線吸収染料の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0105] [化1]

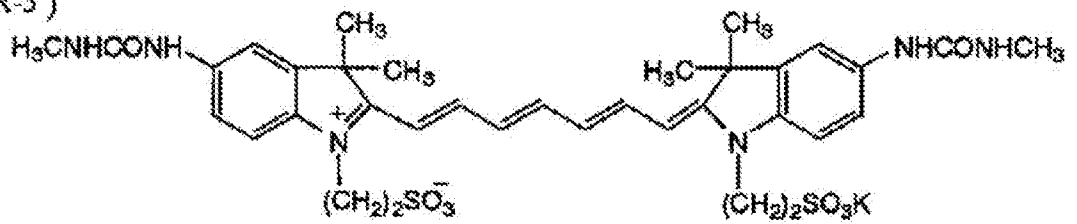
(IR-1)



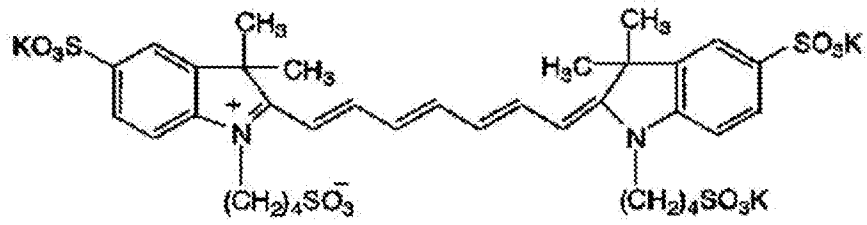
(IR-2)



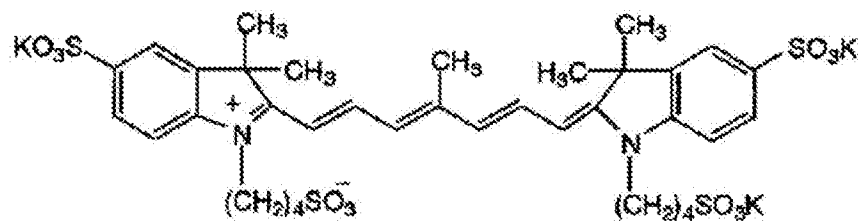
(IR-3)



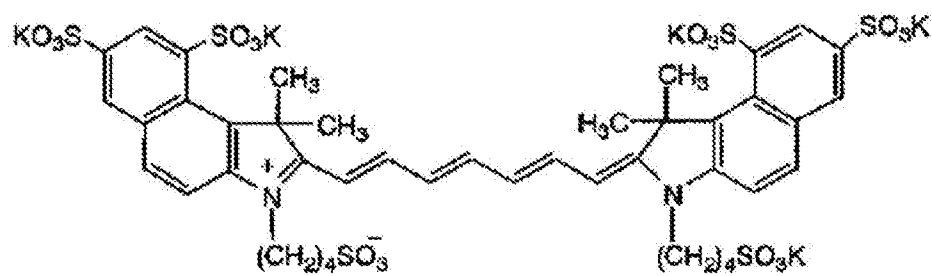
(IR-4)



(IR-5)



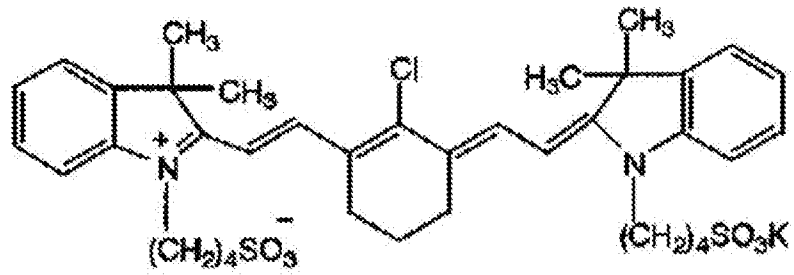
(IR-6)



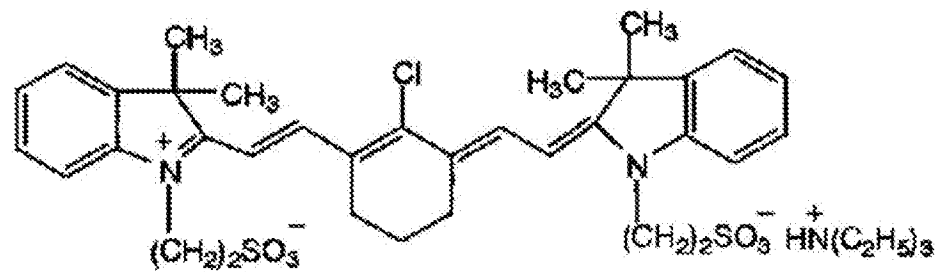
[0106]

[化2]

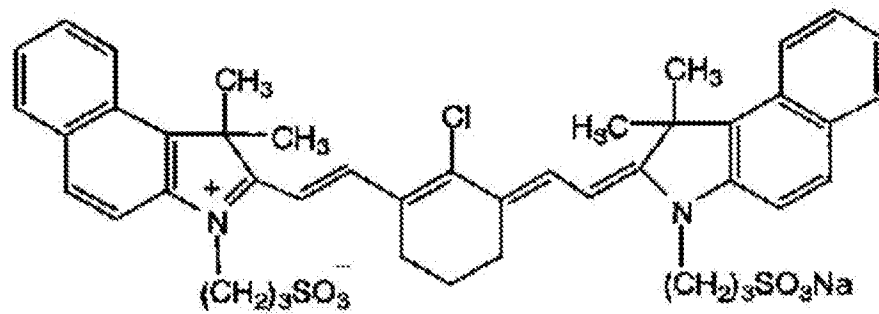
(IR-7)



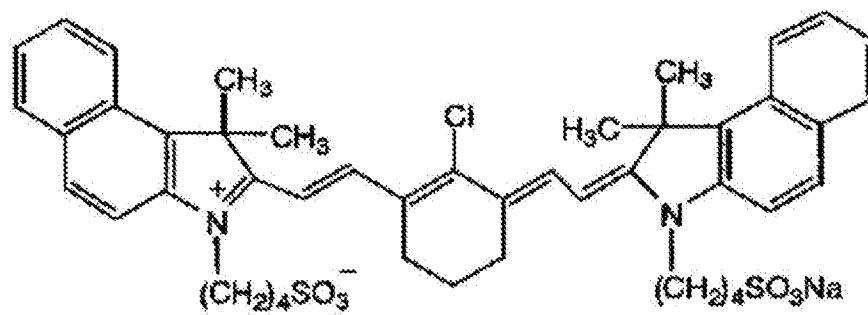
(IR-8)



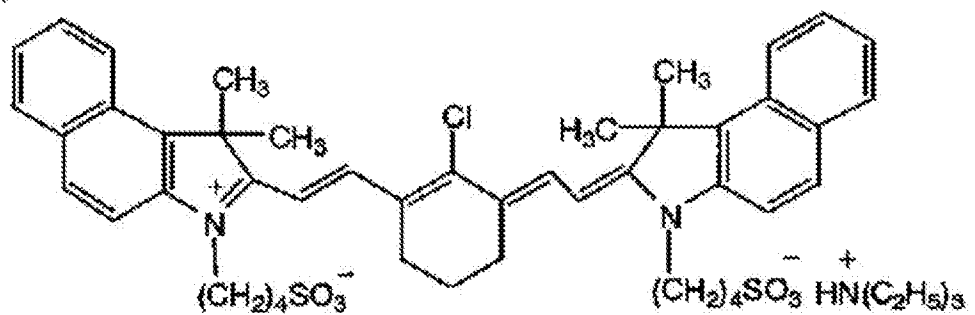
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)





[0107] 顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

[0108] 顔料の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ がより好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造、トナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

[0109] 赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、 $0.1$ 質量%~ $30$ 質量%が好ましく、 $0.25$ 質量%~ $25$ 質量%がより好ましく、 $0.5$ 質量%~ $20$ 質量%が特に好ましい。上記範囲であると、画像記録層の膜強度を損なうことなく、良好な感度が得られる。

[0110] <<熱可塑性ポリマー粒子>>

熱可塑性ポリマー粒子は、そのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が $60^\circ\text{C}$ ~ $250^\circ\text{C}$ であることが好ましい。熱可塑性ポリマー粒子の $T_g$ は、 $70^\circ\text{C}$ ~ $140^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $80^\circ\text{C}$ ~ $120^\circ\text{C}$ が更に好ましい。

$T_g$ が $60^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマー粒子としては、例えば、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許出願公開第931647号公報などに記載の熱可塑性ポリマー粒子を好適なものとして挙げるができる。

具体的には、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などのモノマーから構成されるホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物などを例示することができる。好ましいものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、又は、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

[0111] 熱可塑性ポリマー粒子の平均粒径は、解像度及び経時安定性の観点から、 $0.005\ \mu\text{m}$ ～ $2.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。この値は熱可塑性ポリマー粒子を2種以上混ぜた場合の平均粒径としても適用される。平均粒径は、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ である。熱可塑性ポリマー粒子を2種以上混ぜた場合の多分散性は、0.2以上であることが好ましい。

本開示において、平均粒径及び多分散性はレーザー光散乱法により算出される。

[0112] 熱可塑性ポリマー粒子は2種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、粒子サイズの異なる少なくとも2種類の使用又はT<sub>g</sub>の異なる少なくとも2種類の使用が挙げられる。2種類以上を混合使用により、画像部の皮膜硬化性が更に向上し、平版印刷版とした場合に耐刷性が一層向上する。

例えば、熱可塑性ポリマー粒子として粒子サイズが同じものを用いた場合には、熱可塑性ポリマー粒子間にある程度の空隙が存在することになり、画像露光により熱可塑性ポリマー粒子を溶融固化させても皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。これに対して、熱可塑性ポリマー粒子として粒子サイズが異なるものを用いた場合、熱可塑性ポリマー粒子間にある空隙率を低くすることができ、その結果、画像露光後の画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

[0113] また、熱可塑性ポリマー粒子としてT<sub>g</sub>が同じものを用いた場合には、画像露光による画像記録層の温度上昇が不十分なとき、熱可塑性ポリマー粒子が十分に溶融固化せず皮膜の硬化性が所望のものにならないことがある。これに対して、熱可塑性ポリマー粒子としてT<sub>g</sub>が異なるものを用いた場合、画像露光による画像記録層の温度上昇が不十分なときでも画像部の皮膜硬化性を向上させることができる。

[0114] T<sub>g</sub>が異なる熱可塑性ポリマー粒子を2種以上混ぜて用いる場合、熱可塑性ポリマー粒子の少なくとも1種類のT<sub>g</sub>は60℃以上であることが好ましい。この際、T<sub>g</sub>の差が10℃以上であることが好ましく、20℃以上であ

ることがより好ましい。また、 $T_g$ が $60^{\circ}\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマー粒子を、全熱可塑性ポリマー粒子に対して、 $70$ 質量%以上含有することが好ましい。

[0115] 熱可塑性ポリマー粒子は架橋性基を有していてもよい。架橋性基を有する熱可塑性ポリマー粒子を用いることにより、画像露光部に発生する熱によって架橋性基が熱反応してポリマー間に架橋が形成され、画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性がより優れたものになる。架橋性基としては化学結合が形成されるならばどのような反応を行う官能基でもよく、例えば、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）、付加反応を行うイソシアネート基あるいはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基あるいはヒドロキシ基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシ基あるいはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基あるいはヒドロキシ基などを挙げることができる。

[0116] 架橋性基を有する熱可塑性ポリマー粒子としては、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物及びそれらを保護した基などの架橋性基を有するものを挙げることができる。これら架橋性基のポリマーへの導入は、ポリマー粒子の重合時に行ってもよいし、ポリマー粒子の重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

[0117] ポリマー粒子の重合時に架橋性基を導入する場合は、架橋性基を有するモノマーを乳化重合あるいは懸濁重合することが好ましい。架橋性基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、 $2$ -イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、 $2$ -イソシアネートエ

チルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができる。

架橋性基の導入をポリマー粒子の重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号に記載されている高分子反応を挙げることができる。

熱可塑性ポリマー粒子は、架橋性基を介してポリマー粒子同士が反応してもよいし、画像記録層に添加された高分子化合物あるいは低分子化合物と反応してもよい。

[0118] 熱可塑性ポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対し、50質量%~95質量%が好ましく、60質量%~90質量%がより好ましく、70質量%~85質量%が特に好ましい。

[0119] <<その他の成分>>

画像記録層Cは、必要に応じて、更にその他の成分を含有してもよい。

[0120] その他の成分としては、ポリオキシアルキレン基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤が好ましく挙げられる。

ポリオキシアルキレン基（以下、「POA基」とも記載する。）又はヒドロキシ基を有する界面活性剤としては、POA基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤を適宜用いることができるが、アニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤が好ましい。POA基又はヒドロキシ基を有するアニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤の中で、POA基を有するアニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0121] POA基としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等が好ましく、ポリオキシエチレン基が特に好ましい。

オキシアルキレン基の平均重合度は、2~50が好ましく、2~20がより好ましい。

ヒドロキシ基の数は、1～10が好ましく、2～8がより好ましい。ただし、オキシアルキレン基における末端ヒドロキシ基は、ヒドロキシ基の数には含めない。

[0122] POA基を有するアニオン性界面活性剤としては、特に限定されず、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルスルホコハク酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルフェノキシポリオキシアルキレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルスルホフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンパーフルオロアルキルエーテル燐酸エステル塩類等が挙げられる。

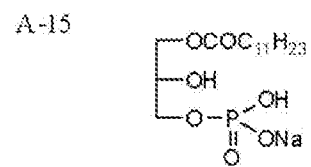
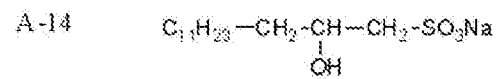
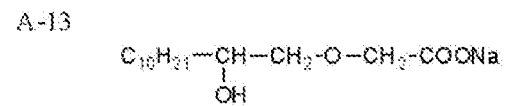
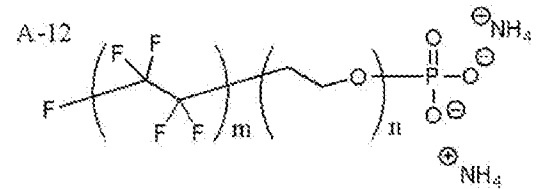
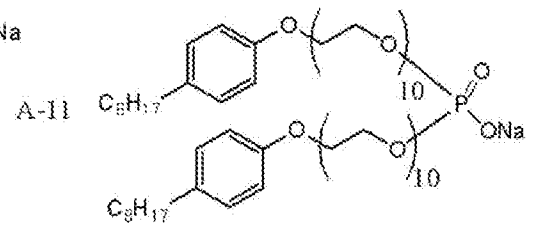
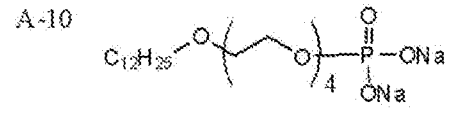
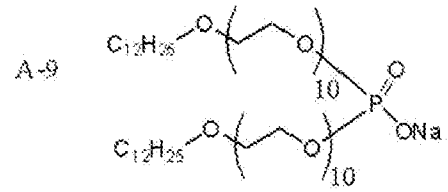
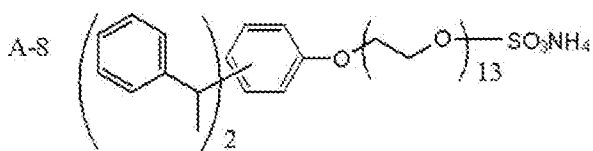
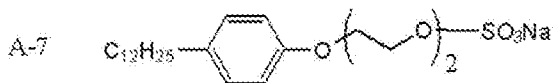
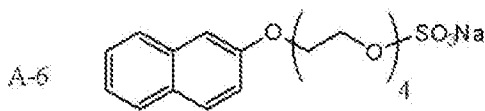
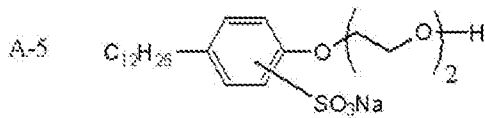
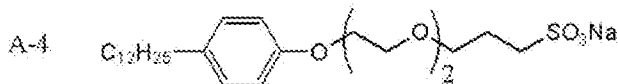
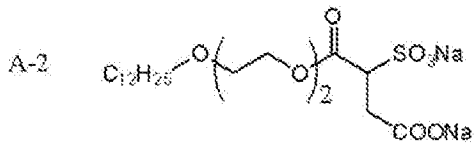
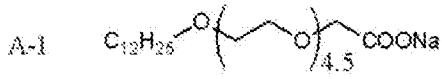
ヒドロキシ基を有するアニオン性界面活性剤としては、特に限定されず、ヒドロキシカルボン酸塩類、ヒドロキシアルキルエーテルカルボン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリドリン酸エステル塩類等が挙げられる。

[0123] POA基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.05質量%～15質量%が好ましく、0.1質量%～10質量%がより好ましい。

[0124] 以下に、POA基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。下記界面活性剤A-12は、ゾニールFSPの商品名でデュポン社から入手できる。また、下記界面活性剤N-11は、ゾニールFSO 100の商品名でデュポン社から入手できる。なお、N-11及びA-12におけるm及びnはそれぞれ独立に、1以上の整数を表す。

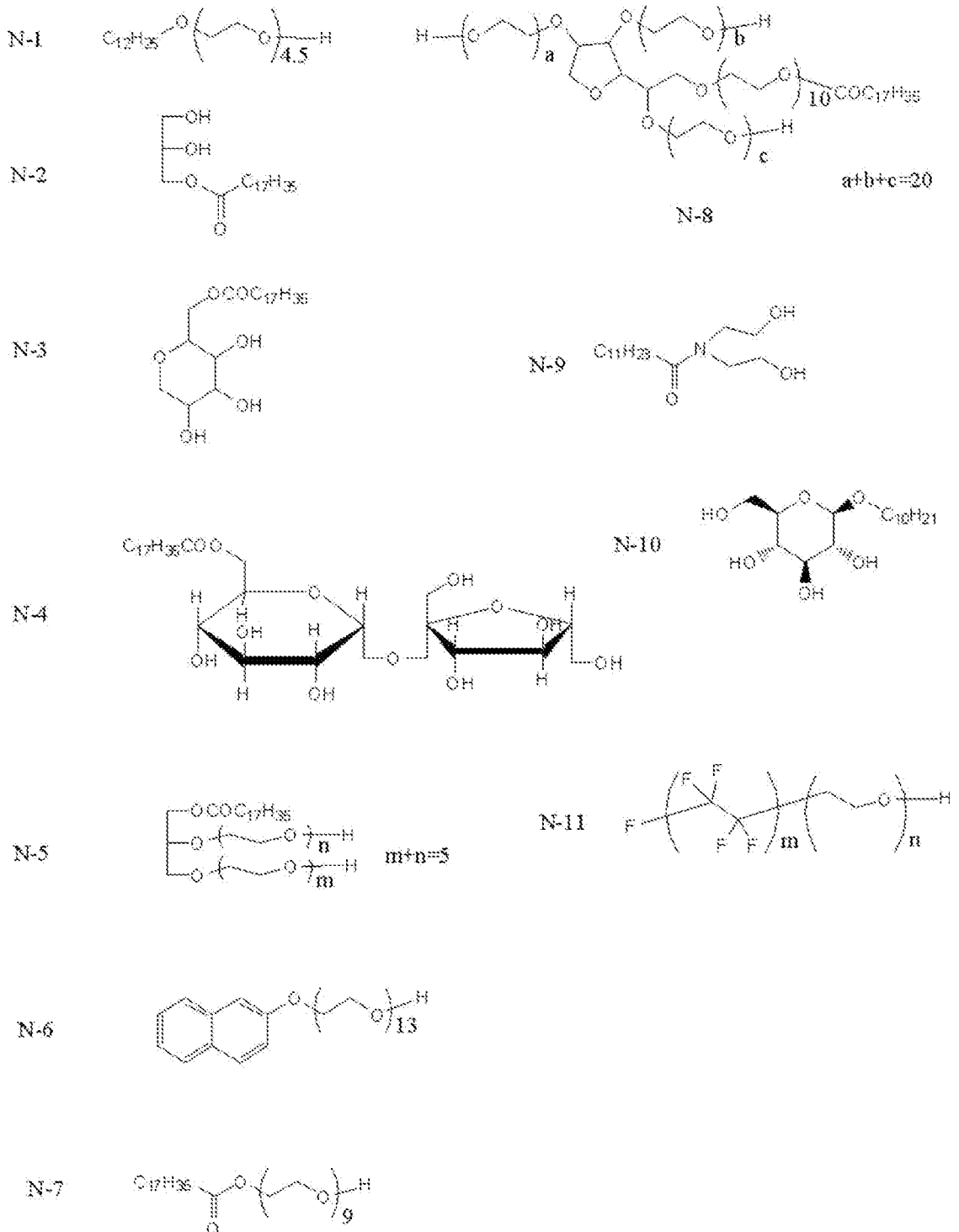
[0125]

[化3]



[0126]

[化4]



[0127] 画像記録層は、画像記録層の塗布の均一性を確保する目的で、ポリオキシアリキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン性界面活性剤を含有してもよい。

上記アニオン性界面活性剤は、上記目的を達成する限り、特に制限されな

い。中でも、アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、アルキルナフタレンスルホン酸又はその塩、(ジ)アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸又はその塩、アルキル硫酸エステル塩が好ましい。

[0128] ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン性界面活性剤の添加量は、ポリオキシアルキレン基又はヒドロキシ基を有する界面活性剤の全質量に対して、1質量%~50質量%が好ましく、1質量%~30質量%がより好ましい。

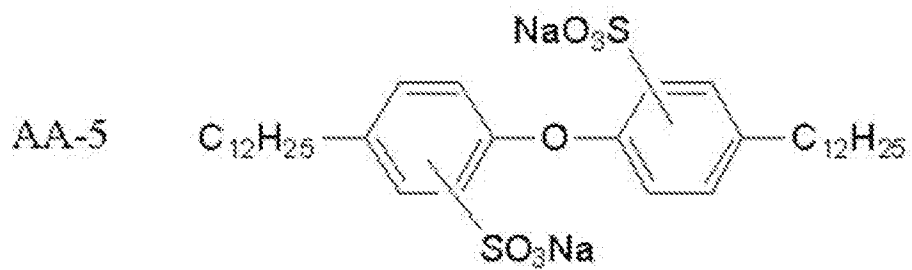
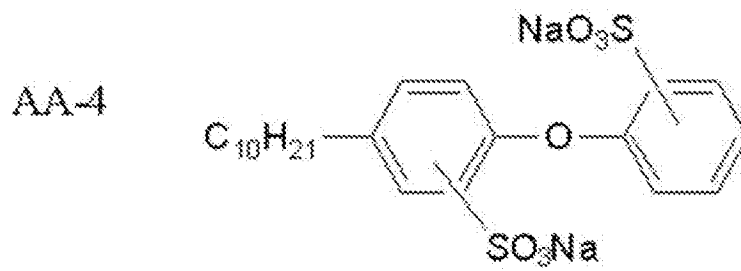
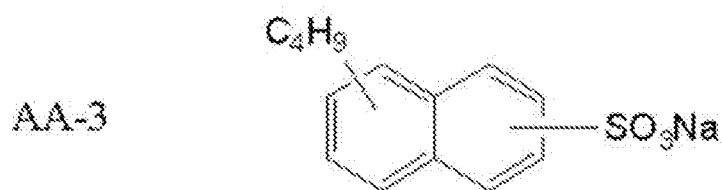
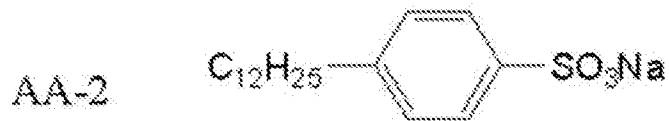
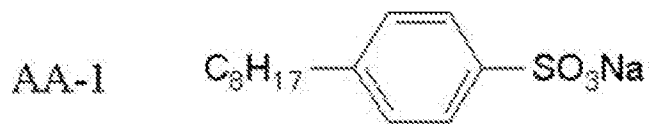
[0129] 以下に、ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないアニオン性界面活性剤の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

。

[0130]



[化5]



- [0131] また、画像記録層の塗布の均一性を確保する目的で、ポリオキシアルキレン基及びヒドロキシ基を有さないノニオン性界面活性剤、あるいはフッ素系界面活性剤を用いてもよい。例えば、特開昭62-170950号公報に記載のフッ素系界面活性剤が好ましく用いられる。
- [0132] 画像記録層は、親水性樹脂を含有することができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシ基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、リン酸基などの親水性基を有する樹脂が好ましい。
- [0133] 親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が好ましくは少なくとも60%、より好ましくは少なくとも80%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。
- [0134] 親水性樹脂の重量平均分子量は、十分な皮膜強度及び耐刷性が得られる観点から、2,000以上が好ましい。

親水性樹脂の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.5質量%~50

質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましい。

[0135] 画像記録層は、無機粒子を含有してもよい。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物などが好適な例として挙げられる。無機粒子は、皮膜の強化などの目的で用いることができる。

[0136] 無機粒子の平均粒径は、5 nm～10 μmが好ましく、10 nm～1 μmがより好ましい。この範囲で、熱可塑性ポリマー粒子とも安定に分散され、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

[0137] 無機粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

無機粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対し、1.0質量%～70質量%が好ましく、5.0質量%～50質量%がより好ましい。

[0138] 画像記録層には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を含有させることができる。可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～50質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましい。

[0139] 画像記録層において、熱反応性官能基（架橋性基）を有するポリマー粒子を用いる場合は、必要に応じて、熱反応性官能基（架橋性基）の反応を開始又は促進する化合物を添加することができる。熱反応性官能基の反応を開始または促進する化合物としては、熱によりラジカルまたはカチオンを発生するような化合物を挙げることができる。例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩などを含むオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートなどが挙げられる。このような化合物の添加量は、画像記録層の全質量に対

し、1質量%~20質量%が好ましく、1質量%~10質量%がより好ましい。この範囲で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

[0140] <<画像記録層Cの形成>>

画像記録層Cは、必要な上記各成分を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、この塗布液を支持体上に直接又は下塗り層を介して塗布して形成される。溶剤としては、水又は水と有機溶剤との混合溶剤が用いられるが、水と有機溶剤の混合使用が、塗布後の面状を良好にする点で好ましい。有機溶剤の量は、有機溶剤の種類によって異なるので、一概に特定できないが、混合溶剤中5容量%~50容量%が好ましい。ただし、有機溶剤は熱可塑性ポリマー粒子が凝集しない範囲の量で使用する必要がある。画像記録層用塗布液の固形分濃度は、好ましくは1質量%~50質量%である。

[0141] 塗布液の溶剤として用いられる有機溶剤は、水に可溶性有機溶剤が好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン溶剤、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。特に、沸点が120℃以下であって、水に対する溶解度（水100gに対する溶解量）が10g以上の有機溶剤が好ましく、20g以上の有機溶剤がより好ましい。

[0142] 画像記録層用塗布液の塗布方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、0.5g/m<sup>2</sup>~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5g/m<sup>2</sup>~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

[0143] 以下に、平版印刷版原版の他の構成要素について記載する。

## [0144] &lt;保護層&gt;

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と上記オーバーコート層との間に保護層を有していてもよい。保護層は、酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

[0145] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。

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

[0146] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $A(B, C)_{2-5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、Aは、K、Na及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg及びVよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0147] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲

母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、 $\text{Na}$ テトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 $\text{Na}$ 又は $\text{Li}$ テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の $\text{Na}$ 又は $\text{Li}$ ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0148] 上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、膨潤性合成雲母は、 $10\text{Å}\sim 15\text{Å}$ （オングストローム、 $1\text{Å}=0.1\text{nm}$ ）程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0149] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性及び活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは20以上であり、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果大きい。

[0150] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは

0.05  $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが1 nm～50 nm程度、面サイズ（長径）が1  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ 程度である。

[0151] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全固形分に対して、0質量%～60質量%が好ましく、3質量%～50質量%がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲であると、酸素遮断性が向上し、良好な感度が得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0152] 保護層は、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機微粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を保護層に含有させてもよい。

[0153] 保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量（固形分）は、0.01  $\text{g}/\text{m}^2$ ～10  $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、0.02  $\text{g}/\text{m}^2$ ～3  $\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましく、0.02  $\text{g}/\text{m}^2$ ～1  $\text{g}/\text{m}^2$ が特に好ましい。

[0154] <下塗り層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に、必要に応じ、下塗り層を設けることができる。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、耐刷性を損なわず機上現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線（IR）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作用を有する。

[0155] 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。好ましいものと

して、特開2005-125749号公報及び特開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化合物が挙げられる。このような高分子化合物としては、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であることが好ましい。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、スルホ基などの親水性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が挙げられる。高分子化合物は、高分子化合物の極性置換基と、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。また、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。

[0156] 下塗り層用高分子化合物中のエチレン性不飽和結合の含有量は、高分子化合物1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは2.0mmol~5.5mmolである。

下塗り層用高分子化合物は、重量平均分子量が5,000以上であることが好ましく、10,000~300,000であることがより好ましい。

[0157] 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など（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

[0158] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量は、乾燥後の塗布量で、0.1mg/m<sup>2</sup>~100mg/m<sup>2</sup>が好ましく、1mg/m<sup>2</sup>~30



$\text{mg} / \text{m}^2$ がより好ましい。

[0159] 平版印刷版原版は、各構成層の塗布液を通常の方法に従って塗布、乾燥して各構成層を形成することにより製造することができる。塗布には、ダイコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法など用いられる。

また、上記オーバーコート層は、上記粒子及び上記水溶性ポリマーを含む水性塗布液により形成されることが好ましい。

[0160] (平版印刷版及びその作製方法、並びに、平版印刷方法)

本開示に係る平版印刷版は、本開示に係る平版印刷版原版を製版してなる平版印刷版である。

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を作製する方法であれば、特に制限はないが、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製版し、作製する方法であり、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程（「画像露光工程」ともいう。）、並びに、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して非画像部を除去する工程（「現像処理工程」ともいう。）を含むことが好ましい。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を作製し、印刷する方法であり、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製版し、作製する方法であり、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程（「画像露光工程」ともいう。）、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して非画像部を除去する工程（「現像処理工程」ともいう。）、並びに、得られた平版印刷版により印刷する工程（「印刷工程」ともいう。）を含むことが好ましい。

なお、本開示に係る平版印刷版原版のうち、捨て版原版は、画像露光工程を経ずに現像処理工程が行われる。

## [0161] &lt;画像露光工程&gt;

平版印刷版原版の画像露光は、通常の平版印刷版原版の画像露光操作に準じて行うことができる。

画像露光は、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行われる。光源の波長は700nm～1,400nmが好ましく用いられる。700nm～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20μ秒以内であるのが好ましく、照射エネルギー量は10mJ/cm<sup>2</sup>～300mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。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、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。

## [0162] &lt;現像処理工程&gt;

現像処理は、通常の方法により行うことができる。機上現像の場合、画像露光された平版印刷版原版に、印刷機上で、湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかを供給すると、画像記録層の画像部においては、画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、非画像部においては、供給された湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかによって、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。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは画像部の画像記録層に着肉して印刷が開始される。ここで、最初に平版印刷版原版の表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、湿し水を浸透させ機上現像性を促進するために、最初に湿し水を供給することが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、最外層に上記オーバーコート層を有するため、機上現像での湿し水の画像記録層への浸透量を減らすことがで

きることから、水付け時での画像記録層の脱離が発生しにくく、現像カス抑制性に優れるとともに、また、オーバーコート層表面における粒子はインキ親和性が高いため、機上現像における1つの現像方式である、非画像部がインキローラーにくっつくことにより除去されるインキタック現像にも好適に用いられる。

[0163] <印刷工程>

得られた平版印刷版による印刷は、通常の方法により行うことができる。平版印刷版に所望の印刷インキ、及び、必要に応じて、湿し水を供給し、印刷を行うことができる。

印刷インキ及び湿し水の供給量は、特に制限はなく、所望の印刷に応じ、適宜設定すればよい。

印刷インキ及び湿し水の平版印刷版への供給方法は、特に制限はなく、公知の方法により行うことができる。

[0164] 本開示に係る平版印刷方法は、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでいてもよい。他の工程としては、例えば、各工程の前に平版印刷版原版の位置、向き等を確認する検版工程、現像処理工程の後に、印刷画像を確認する確認工程等が挙げられる。

[0165] ー現像液を用いる現像処理ー

また、本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の構成成分であるバインダーポリマー等を適宜選択することにより、現像液を用いる現像処理によっても平版印刷版を作製することができる。

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程と、を含むことが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程と、得られた平版

印刷版により印刷する工程とを含むことが好ましい。

[0166] 現像液を用いる現像処理は、アルカリ剤を含む pH 14 以下の高 pH の現像液を用いる態様（アルカリ現像ともいう。）、並びに、界面活性剤及び水溶性高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有する pH 2 ~ 11 程度の現像液を用いる態様（簡易現像ともいう。）を含む。本開示に係る平版印刷版の作製方法の好ましい一実施態様は pH 2 ~ 11 程度の現像液を用いる態様である。

[0167] アルカリ現像液を用いた従来の現像処理においては、例えば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（現像処理）を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥することが行われる。これに対して、本開示に係る平版印刷の作製方法においては、オーバーコート層及び保護層を有する場合には保護層が同時に除去されるため、前水洗工程を省略することも可能となる。

また、現像液中に、必要に応じて、水溶性高分子化合物を含有させることにより、現像及びガム液処理工程を同時に行うこともできる。よって後水洗工程は特に必要とせず、1 液 1 工程で現像とガム液処理を行ったのち、後述する乾燥工程を行うことも好ましい。現像処理の後、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

[0168] すなわち、本開示に係る平版印刷版の作製方法の現像工程においては、1 液 1 工程で現像処理とガム液処理とを行うことが好ましい。

1 液 1 工程で現像とガム液処理を行うとは、現像処理と、ガム液処理とを別々の工程として行うのではなく、現像液に、後述の水溶性高分子化合物を含有させ、現像液という 1 液により、現像処理とガム液処理とを 1 工程において行うことを意味している。

[0169] 本開示における現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた自動現像処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動現像処理機が特に好ましい。

回転ブラシロールは 2 本以上が好ましい。更に自動現像処理機は現像処理

手段の後に、スクイズローラー等の余剰の現像液を除去する手段、及び、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。また、自動現像処理機は現像処理手段の前に、画像露光後の平版印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

このような自動現像処理機での処理は、いわゆる機上現像処理の場合に生ずる上記オーバーコート層又は保護層を有する場合には保護層／画像記録層（感光層）に由来の現像カスへの対応から開放されるという利点がある。

[0170] 現像工程において、手処理の場合、現像処理方法としては、例えば、スポンジ、脱脂綿等に水溶液を含ませ、版面全体を擦りながら処理し、処理終了後は乾燥する方法が好適に挙げられる。浸漬処理の場合は、例えば、平版印刷版原版を水溶液の入ったバット又は深タンクに約60秒浸して攪拌した後、脱脂綿、スポンジなどで擦りながら乾燥する方法が好適に挙げられる。

[0171] 現像処理には、構造の簡素化、工程を簡略化した装置が用いられることが好ましい。

従来の現像処理においては、前水洗工程によりオーバーコート層を除去し、次いでアルカリ性現像液により現像を行い、その後、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する。

上述のように、本開示においては、現像及びガム引きを1液で同時に行うことができる。よって、後水洗工程及びガム処理工程は省略することが可能となり、1液で現像とガム引き（ガム液処理）とを行った後、必要に応じて乾燥工程を行うことが好ましい。ガムとしては、ポリマー、より好ましくは水溶性高分子化合物、及び、界面活性剤が挙げられる。

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

[0172] 本開示における上記除去する工程（現像処理工程）においては、上記現像液に1回浸漬する方法であってもよいし、2回以上浸漬する方法であっても

よい。中でも、上記現像液に1回又は2回浸漬する方法が好ましく挙げられる。

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

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

[0173] また、現像処理では、擦り部材を用いることが好ましく、画像記録層の非画像部を除去する現像浴には、ブラシ等の擦り部材が設置されることが好ましい。

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

[0174] 本開示における現像処理には、従来、PS版（Presensitized Plate）及びCTP（Computer to Plate）用に知られているガムコーター、並びに、自動現像機も用いることができる。自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ現像液、又は、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、現像液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、実質

的に未使用の現像液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。どの方式においても、ブラシ、モルトンなどによるこすり機構があるものがより好ましい。例えば、市販の自動現像機（Clean Out Unit C85/C125、Clean-Out Unit+ C85/120、FCF 85V、FCF 125V、FCF News（Glunz & Jensen社製）、Azura CX85、Azura CX125、Azura CX150（AGFA GRAPHICS社製））を利用することができる。また、レーザー露光部と自動現像機部分とが一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

[0175] 現像工程において用いられる現像液の各成分の詳細を以下に説明する。

[0176] [pH]

本開示に用いられる現像液のpHは、2以上11以下であり、5以上9以下であることが好ましく、7以上9以下であることがより好ましい。現像性及び画像記録層の分散性の観点から言えば、pHの値を高めを設定するほうが有利であるが、印刷性、とりわけ汚れの抑制に関しては、pHの値を低めに設定するほうが有効である。

本開示において、pHはpHメーター（型番：HM-31、東亜ディーケーケー（株）製）を用いて25℃で測定される値である。

[0177] [界面活性剤]

本開示に用いられる現像液には、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤を含有してもよい。

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

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

[0178] アニオン性界面活性剤として、下記式 (1) で表される化合物が好ましく挙げられる。



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

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

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

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

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

アリール基としては、例えば、炭素数 6~15 のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げるができる。

[0179] また、置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br 又は I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミド基、エステル基、



アシロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基等が挙げられる。

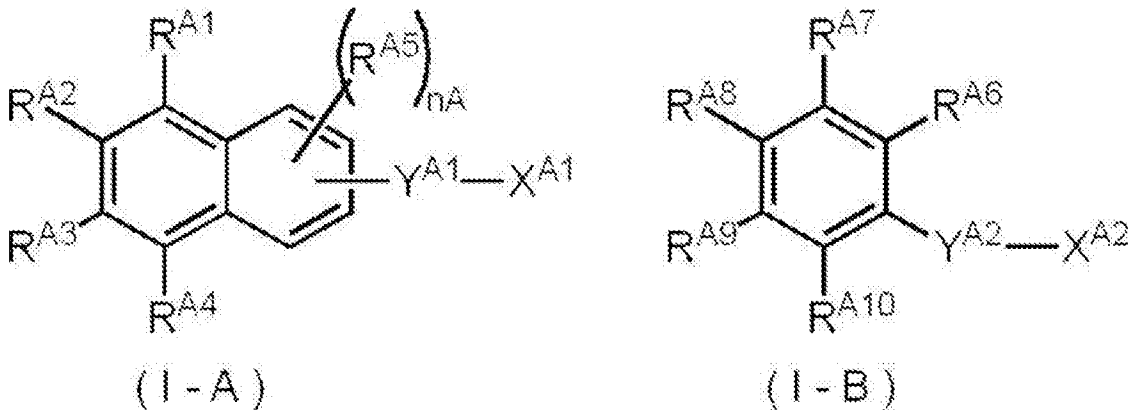
[0180] これらの置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ステアリルオキシ基、メトキシエトキシ基、ポリ（エチレンオキシ）基、ポリ（プロピレンオキシ）基等の好ましくは炭素数1～40、より好ましくは炭素数1～20のものが挙げられる。アリアルオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～18のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アミド基としては、アセトアミド基、プロピオン酸アミド基、ドデカン酸アミド基、パルチミン酸アミド基、ステアリン酸アミド基、安息香酸アミド基、ナフトイック酸アミド基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素数2～20のものが挙げられる。エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、ヘキシルエステル基、オクチルエステル基、ドデシルエステル基、ステアリルエステル基等の炭素数1～24のものが挙げられる。置換基は、上記置換基の2以上の組み合わせからなるものであってもよい。

[0181]  $X^1$ は、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又は燐酸塩基を表す。

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

[0182] このうち、式(1)で表される化合物の中で、下記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物が、耐キズ汚れ性の観点から、好ましい。

[0183] [化6]



[0184] 式(1-A)及び式(1-B)中、 $R^{A1} \sim R^{A10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $n_A$ は1~3の整数を表し、 $X^{A1}$ 及び $X^{A2}$ はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、 $Y^{A1}$ 及び $Y^{A2}$ はそれぞれ独立に、単結合、 $-C_nH_{2n-}$ 、 $-C_{n-m}H_{2(n-m)}OC_mH_{2m-}$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-CO-NH-$ 、又は、これらを2以上組み合わせた2価の連結基を表し、 $n \geq 1$ 及び $n \geq m \geq 0$ を満たし、 $R^{A1} \sim R^{A5}$ 又は $R^{A6} \sim R^{A10}$ 中、及び、 $Y^{A1}$ 又は $Y^{A2}$ 中の炭素数の総和は3以上である。

[0185] 上記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物における、 $R^{A1} \sim R^{A5}$ 及び $Y^{A1}$ 、又は、 $R^{A6} \sim R^{A10}$ 及び $Y^{A2}$ の総炭素数は、25以下であることが好ましく、4~20であることがより好ましい。上述したアルキル基の構造は、直鎖であってもよく、分枝であってもよい。

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

また、上記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物としては、特

開2007-206348号公報の段落0019~0037の記載を参照することができる。

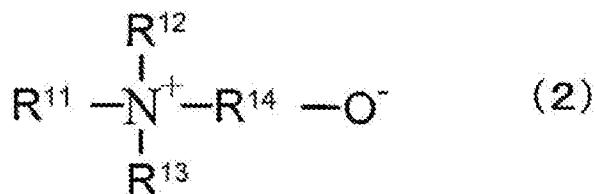
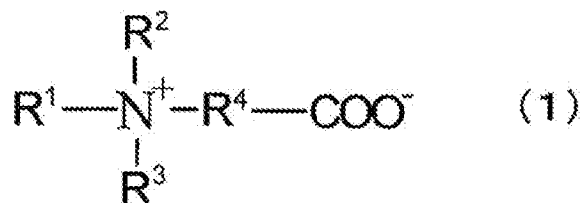
更に、アニオン性界面活性剤としては、特開2006-65321号公報の段落0023~0028に記載された化合物も好適に用いることができる。

[0186] 本開示に係る現像液に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルイミダゾールなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。

[0187] 特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例としては、特開2008-203359号公報の段落0256の式(2)で示される化合物、特開2008-276166号公報の段落0028の式(1)、式(11)、式(V1)で示される化合物、特開2009-47927号公報の段落0022~0029に記載の化合物を挙げるすることができる。

[0188] 現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、下記式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物が好ましい。

[0189] [化7]



[0190] 式(1)及び(2)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>11</sup>はそれぞれ独立に、炭素数8~20のアルキル基又は総炭素数8~20の連結基を有するアルキル基を表す。

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はエチレンオキサイド基を含有する基を表す。

$R^4$ 及び $R^{14}$ はそれぞれ独立に、単結合又はアルキレン基を表す。

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

[0191] 上記式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解性が低下する。この場合、溶解を助けるアルコール等の有機溶剤を、溶解助剤として水に混合することにより、溶解性は良化するが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない。従って、 $R^1$ ～ $R^4$ 又は $R^{11}$ ～ $R^{14}$ の炭素数の総和は好ましくは10～40、より好ましくは12～30である。

[0192]  $R^1$ 又は $R^{11}$ で表される連結基を有するアルキル基は、アルキル基の間に連結基を有する構造を表す。すなわち、連結基が1つの場合は、「 $-$ アルキレン基 $-$ 連結基 $-$ アルキル基」で表すことができる。連結基としては、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合が挙げられる。連結基は2以上あってもよいが、1つであることが好ましく、アミド結合が特に好ましい。連結基と結合するアルキレン基の総炭素数は1～5であることが好ましい。このアルキレン基は直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキレン基が好ましい。連結基と結合するアルキル基は炭素数が3～19であることが好ましく、直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキルであることが好ましい。

[0193]  $R^2$ 又は $R^{12}$ がアルキル基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでも構わないが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

[0194]  $R^3$ 又は $R^{13}$ がアルキル基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでも構わないが

、直鎖アルキル基であることが好ましい。

$R^3$ 又は $R^{13}$ で表されるエチレンオキサイドを含有する基としては、 $-R^a$   
( $CH_2CH_2O$ ) $nR^b$ で表される基を挙げることができる。ここで、 $R^a$ は  
単結合、酸素原子又は2価の有機基（好ましくは炭素数10以下）を表し、  
 $R^b$ は水素原子又は有機基（好ましくは炭素数10以下）を表し、 $n$ は1～1  
0の整数を表す。

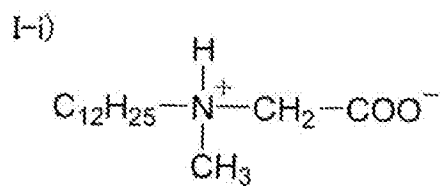
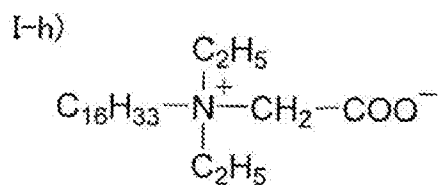
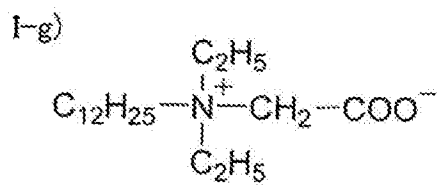
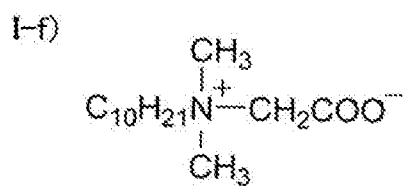
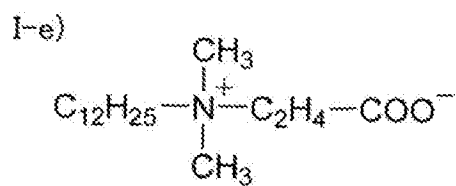
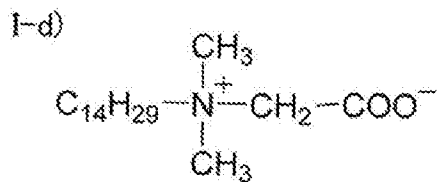
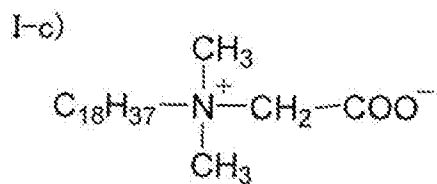
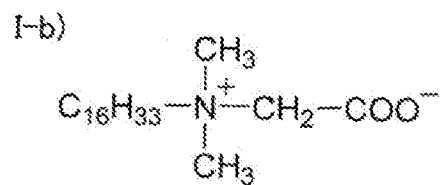
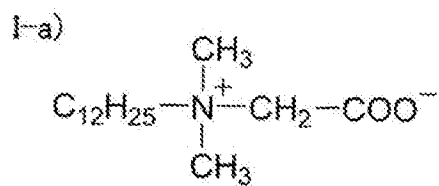
[0195]  $R^4$ 及び $R^{14}$ がアルキレン基である場合、炭素数は1～5であることが好ま  
しく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでも構わない  
が、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

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

式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物の代表的な例を  
以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

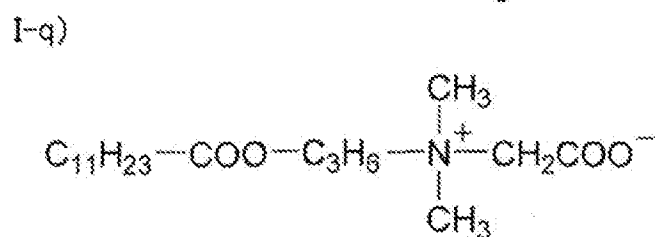
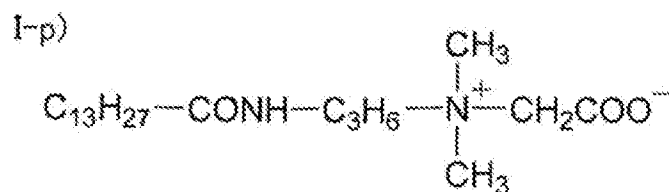
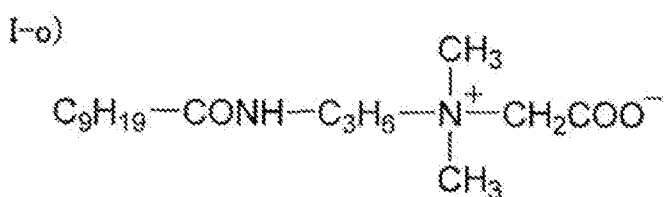
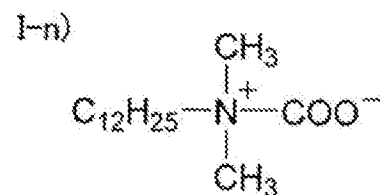
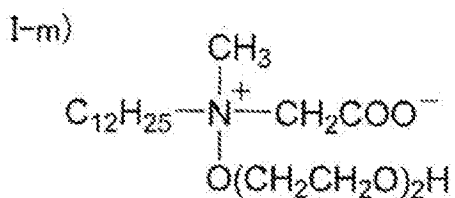
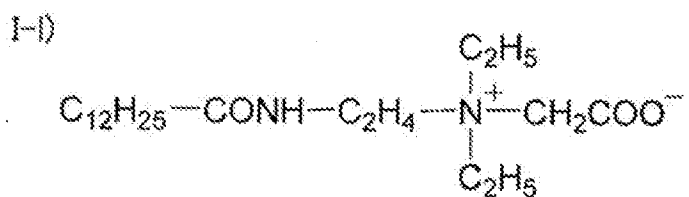
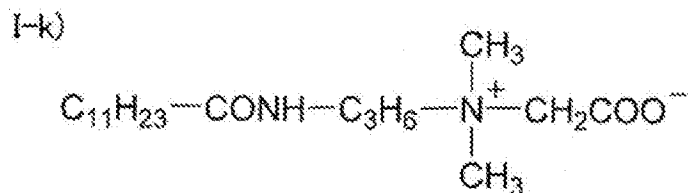
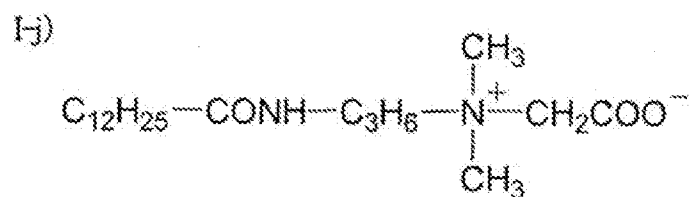
[0196]

[化8]

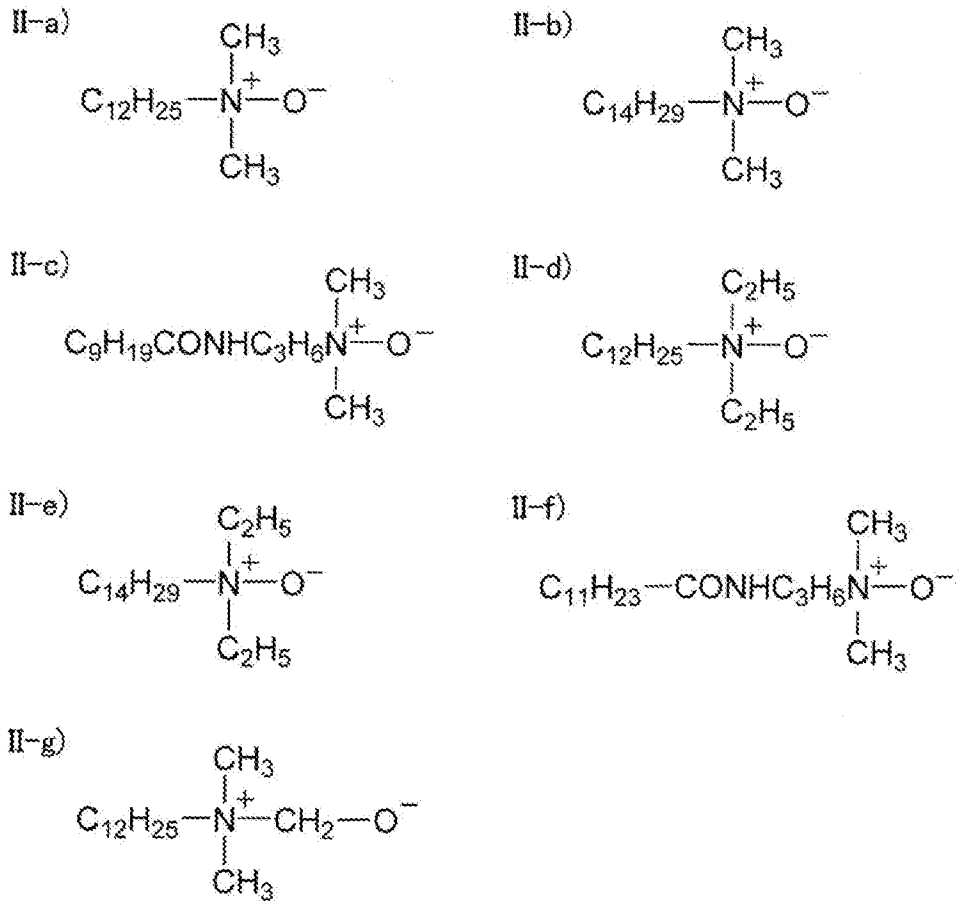


[0197]

[化9]



[0198] [化10]



[0199] 式(1)又は式(2)で表される化合物は公知の方法に従って合成することができる。また、市販されているものを用いることも可能である。市販品として、式(1)で表される化合物は川研ファインケミカル(株)製のソフタゾリンLPB、ソフタゾリンLPB-R、ビスタMAP、竹本油脂(株)製のタケサーフC-157L等があげられる。式(2)で表される化合物は川研ファインケミカル(株)製のソフタゾリンLAO、第一工業製薬(株)製のアモーゲンAOL等があげられる。

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

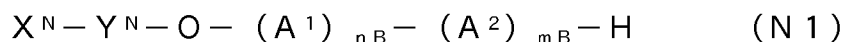
[0200] また、ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチ



レンポリスチリルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンジグリセリン類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等が挙げられる。

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

[0201] ノニオン性界面活性剤として特に好ましくは、下記式 (N1) で示されるノニオン性芳香族エーテル系界面活性剤が挙げられる。



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

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

上記炭素数1～100の有機基の具体例としては、飽和でも不飽和でもよく直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基など、その他に、アルコキシ基、アリーロキシ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などが挙げられる。上記アルキル基は、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。

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

[0202] カチオン性界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等が挙げられる。

[0203] 界面活性剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対し、1質量%～25質量%が好ましく、2質量%～20質量%がより好ましく、3質量%～15質量%が更に好ましく、5質量%～10質量%が特に好ましい。上記範囲であると、

耐キズ汚れ性により優れ、現像カスの分散性に優れ、また、得られる平版印刷版のインキ着肉性に優れる。

[0204] 〔水溶性高分子化合物〕

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

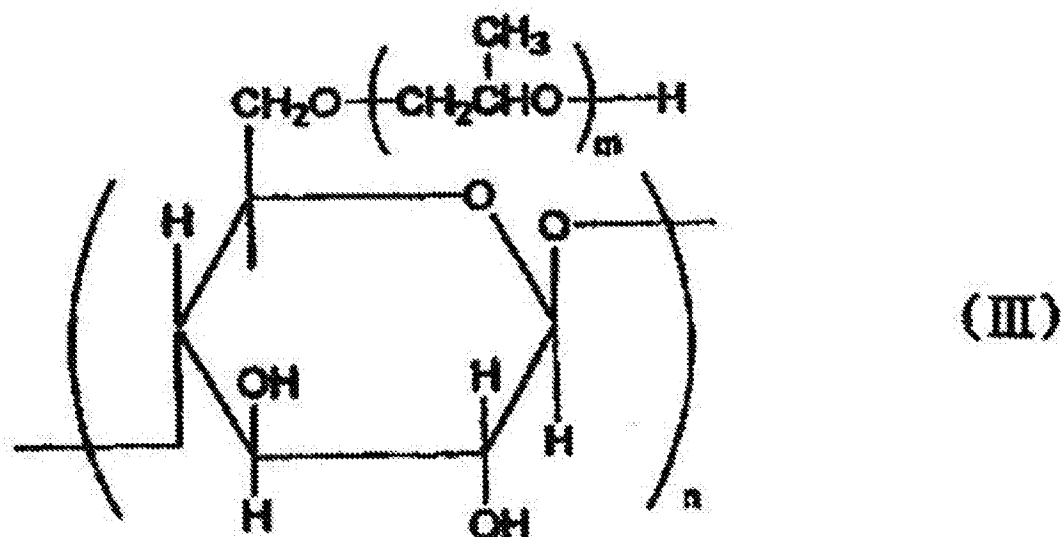
水溶性高分子としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物を含有することができる。

[0205] 上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10 mPa・s～100 mPa・sの範囲にあるものである。

[0206] 上記変性澱粉としては、下記式（111）で表される澱粉が好ましい。式（111）で表される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

[0207]

[化11]



[0208] 式中、エーテル化度（置換度）はグルコース単位当たり0.05～1.2の範囲であり、nは3～30の整数を表し、mは1～3の整数を表す。

[0209] 上記水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとしては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0210] 水溶性高分子化合物は、2種以上を併用することもできる。

上記現像液は、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え1質量%以下であることが好ましく、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え0.1質量%以下であることがより好ましく、水溶性高分子化合物を含まないか、又は、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、0質量%を超え0.05質量%以下であることが更に好ましく、水溶性高分子化合物を含有しないことが特に好ましい。上記態様であると、現像液の粘度が適度であり、自動現像機のローラ一部材に現像カス等が堆積することを抑制することができる。

[0211] [その他の添加剤]

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

[0212] 湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。上記湿潤剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.1質量%~5質量%であることが好ましい。

[0213] 防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロブromoアルコール系の2-ブromo-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,1-ジブromo-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジブromo-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

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

[0214] キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩

; 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩; アミノトリ (メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。

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

[0215] 消泡剤としては、一般的なシリコーン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) の5以下等の化合物を使用することができる。シリコーン消泡剤が好ましい。

なお、本開示においては、シリコーン系界面活性剤は、消泡剤と見なすものとする。

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

[0216] 有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。有機酸の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%~0.5質量%の量が好ましい。

[0217] 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)、ガソリン、灯油等)、芳香族炭化水素類 (トルエン、キシレン等)、ハロゲン化炭化水素 (メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロロベンゼン等)、極性溶剤等が挙げられる。

[0218] 極性溶剤としては、アルコール類 (メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエ

ーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、*N*-フェニルエタノールアミン、*N*-フェニルジエタノールアミン等)等が挙げられる。

[0219] 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、現像液における溶剤の濃度は、40質量%未満が好ましい。

[0220] 無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%~0.5質量%の量が好ましい。

[0221] 本開示に用いられる現像液は、必要に応じて、上記各成分を水に溶解又は

分散することによって得られる。現像液の固形分濃度は、2質量%～25質量%であることが好ましい。また、現像液としては、濃縮液を作製しておき、使用時に水で希釈して用いることもできる。

また、本開示に用いられる現像液は、水性の現像液であることが好ましい。

[0222] また、本開示に用いられる現像液は、現像カスの分散性の観点から、アルコール化合物を含有することが好ましい。

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

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

## 実施例

[0223] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量(Mw)である。

[0224] (実施例1～53、及び、比較例1～4)

### <支持体の作製>

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質JIS A 1050)の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 $\mu$ mの比重1.1g/cm<sup>3</sup>の研磨剤(パミス)と水との懸濁液とを用いアルミニウム板表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。アルミニウム板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエ



ッシングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

[0225] 次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8ms、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/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。

[0226] 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、アルミニウム板に15質量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で2.5g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、乾燥して支持体を作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（即ち、表面平均ポア径）は10nmであった。

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

[0227] <平版印刷版原版の形成>

上記支持体上に、下記組成の下塗り液（1）を乾燥塗布量が20mg/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、100℃30秒間オーブンで乾燥し、下塗り層を有する

支持体を作製した。

下塗り層上に、下記画像記録層塗布液をバー塗布し、100℃で60秒間オープン乾燥して乾燥塗布量1.0g/m<sup>2</sup>の画像記録層を形成した。

更にその後、画像記録層上に、下記組成のオーバーコート層塗布液を塗布し、100℃で60秒間オープン乾燥して乾燥塗布量0.1g/m<sup>2</sup>のオーバーコート層（疎水部を含む）を形成し、平版印刷版原版を得た。

[0228] [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

[0229] ー下塗り化合物1の合成ー

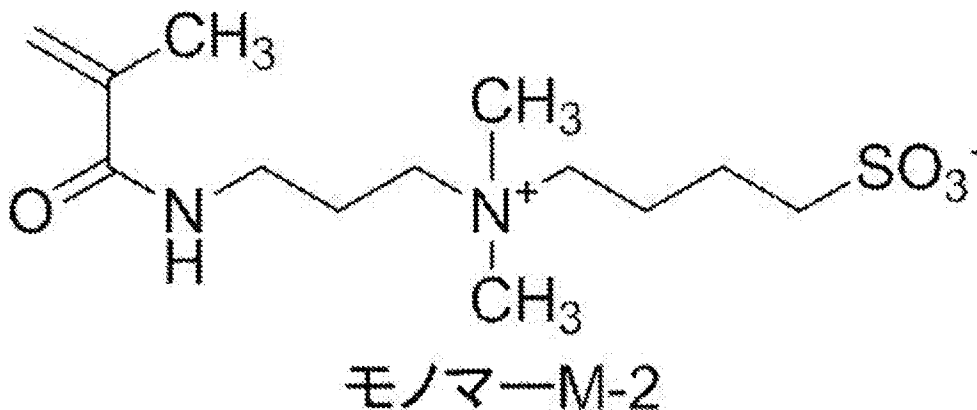
<<モノマーM-1の精製>>

ライトエステル P-1M (2-メタクリロイルオ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。

- [0230] 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-ヒドロキシー-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。

[0231] [化12]



[0232] <<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

[0233] <画像記録層塗布液(1)>

- ・重合性化合物1\*1：0.15部
- ・重合性化合物2\*2：0.1部
- ・グラフトコポリマー2\*3：0.825部
- ・Klucel M\*4：0.020部
- ・Irgacure 250\*5：0.032部
- ・赤外線吸収剤(1)(下記構造)：0.02部
- ・テトラフェニルホウ酸ナトリウム：0.03部
- ・Byk 336\*6：0.015部
- ・Black-XV\*7：0.04部
- ・n-プロパノール：7.470部
- ・水：1.868部

\*1 : U A 5 1 0 H ( 共 栄 社 化 学 ( 株 ) 製、ジペンタエリスリトールペンタ  
アクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物)

\*2 : A T M - 4 E ( 新 中 村 化 学 工 業 ( 株 ) 製、エトキシ化ペンタエリスリ  
トールテトラアクリレート)

\*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193nmである。

\*4 : K l u c e l M は、H e r c u l e s 社 製 から 入 手 可 能 な ヒ ド ロ キ  
シプロピルセルロースを意味する。

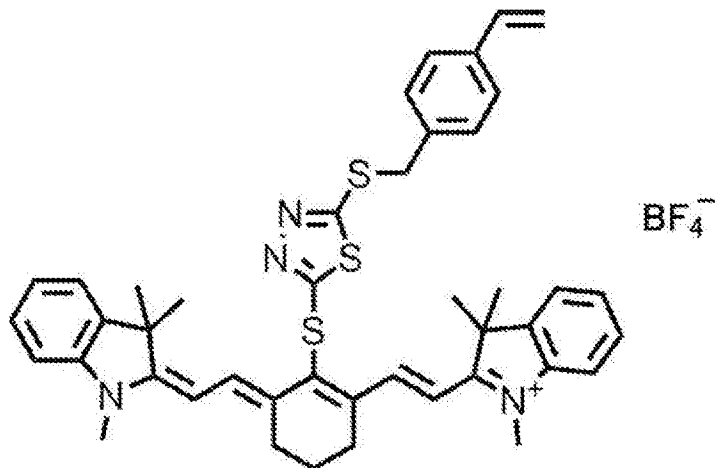
\*5 : I r g a c u r e 2 5 0 は、7 5 % プ ロ ピ レ ン カ ー ボ ネ ー ト 溶 液 と  
して、C i b a s p e c i a l t y C h e m i c a l s 社 から 入 手 可 能  
なヨードニウム塩であり、そしてヨードニウム, (4-メチルフェニル) [  
4-(2-メチルプロピル)フェニル], -ヘキサフルオロホスフェートを  
有する。

\*6 : B y k 3 3 6 は、2 5 % 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。

\*7 : B l a c k - X V ( 山 本 化 成 ( 株 ) 製 )

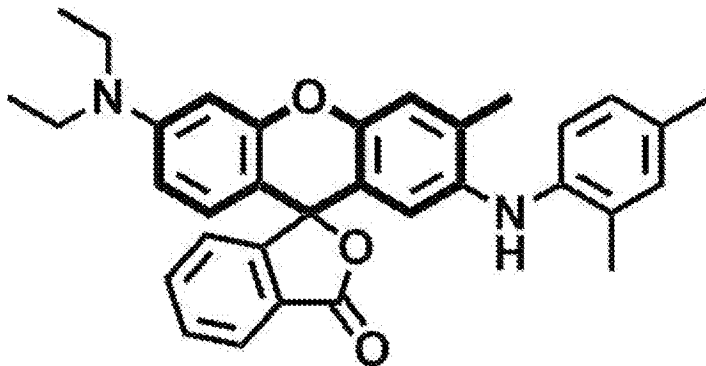
[0234]

[化13]



赤外線吸収剤(1)

[0235] [化14]



Black-XV

[0236] &lt;画像記録層塗布液(2)&gt;

- ・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
- ・ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF<sub>6</sub>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

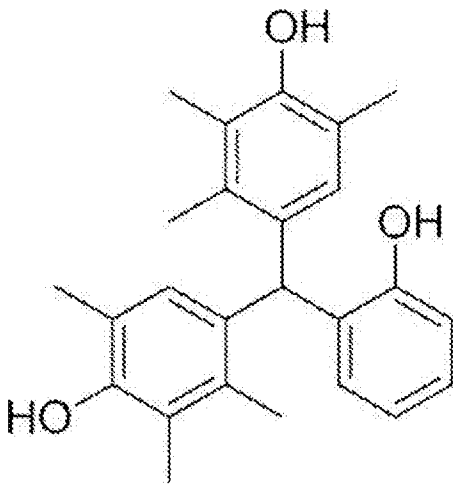
- ・フッ素系界面活性剤（１）〔下記構造〕：０．００８部
- ・メチルエチルケトン：１．０９１部
- ・１－メトキシ－２－プロパノール：８．６０９部
- ・マイクロゲル液（１）：５．０６５部

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

[0237] <多価イソシアネート化合物（１）の調製>

イソホロンジイソシアネート１７．７８部と下記多価フェノール化合物（１）７．３５部との酢酸エチル（２５．３１部）懸濁溶液に、ビスマストリス（２－エチルヘキサノエート）（ネオスタン Ｕ－６００、日東化成（株）製）０．０４３部を加えて攪拌した。発熱が収まった時点で反応温度を５０℃に設定し、３時間攪拌して多価イソシアネート化合物（１）の酢酸エチル溶液（５０質量％）を得た。

[0238] [化15]



多価フェノール化合物(1)

[0239] <マイクロゲル（１）の調製>

下記油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて１２，０００rpm (revolutions per minute) で１０分間乳化した。得られた乳化物を４５℃で４時間攪拌後、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカ－７－エン－オクチル酸塩（Ｕ－ＣＡＴ ＳＡ１０２、サンアプロ（株）製

) の 10 質量%水溶液 5.20 部を加え、室温で 30 分攪拌し、45℃で 24 時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を 20 質量%になるように調整し、ミクログル(1)の水分散液が得られた。光散乱法により平均粒径を測定したところ、0.28 μmであった。

[0240] (油相成分)

(成分1) 酢酸エチル : 12.0 部

(成分2) トリメチロールプロパン(6モル当量)とキシレンジイソシアネート(18モル当量)とを付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン(1モル当量、オキシエチレン単位の繰返し数:90)を付加させた付加体(50質量%酢酸エチル溶液、三井化学(株)製):3.76 部

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

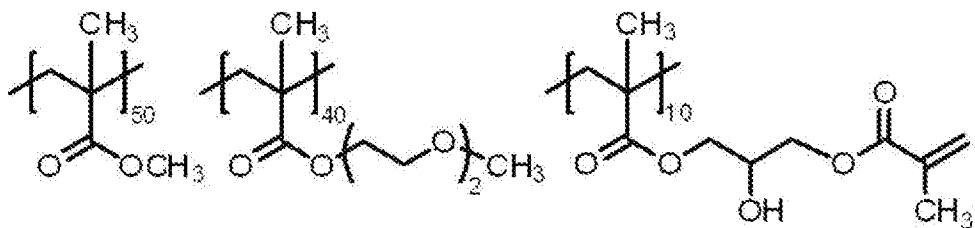
(成分4) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(SR-399、サートマー社製)の65質量%酢酸エチル溶液:11.54 部

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

[0241] (水相成分)

蒸留水:46.87 部

[0242] [化16]

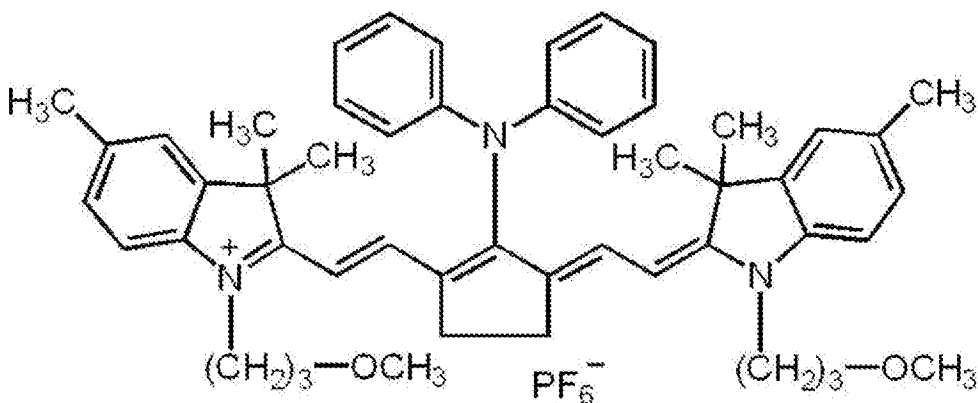


バインダーポリマー(1)

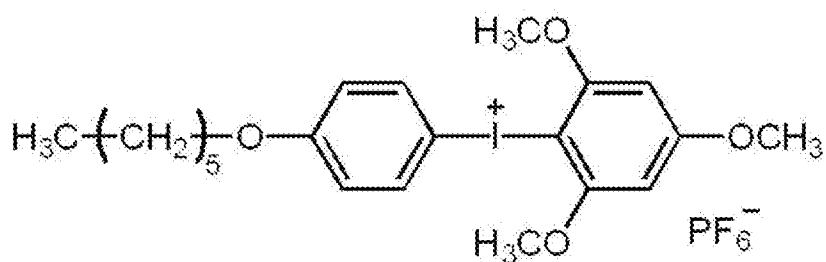
(Mw = 70,000)

[0243]

[化17]

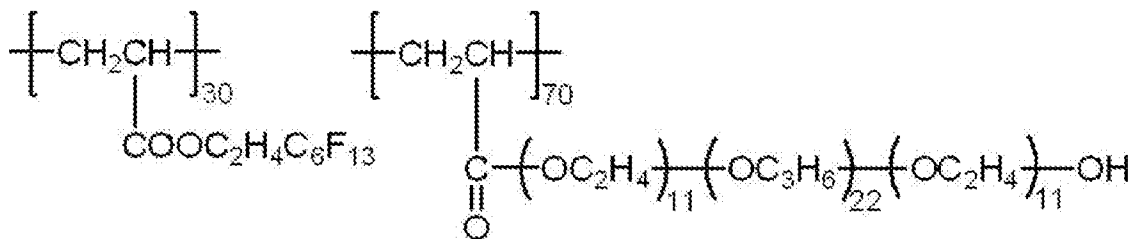


赤外線吸収剤 (2)



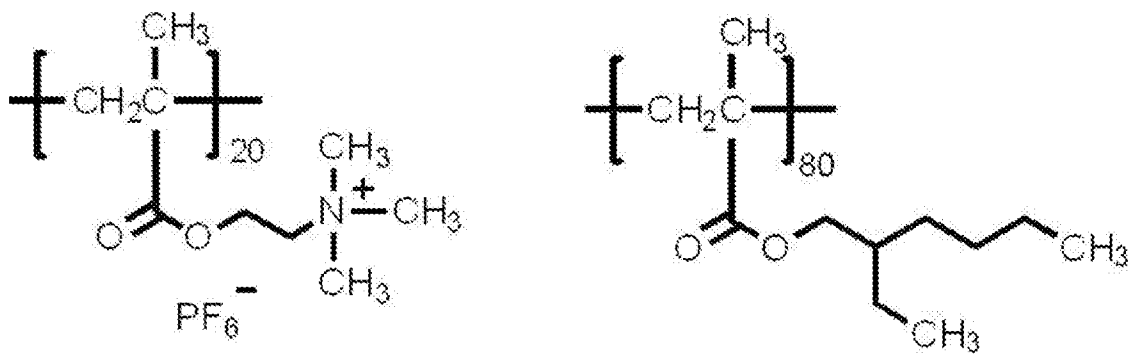
重合開始剤 (1)

[0244] [化18]



フッ素系界面活性剤(1) (Mw = 13,000)

[0245] [化19]



アンモニウム基含有ポリマー



## [0246] &lt;画像記録層塗布液 (3)&gt;

- ・赤外線吸収剤 (2) [上記構造] : 0.030部
- ・Irgacure 250\*<sup>5</sup> : 0.032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) : 0.092部
- ・SR-399 (サトマー社製) : 0.100部
- ・グラフトコポリマー3\*<sup>8</sup> : 0.825部
- ・BYK306 (Byk Chemie社) : 0.008部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール : 8.609部
- ・メチルエチルケトン : 1.091部

[0247] \*8 : グラフトコポリマー3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=10:70:20のグラフトコポリマーであり、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。

\*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。

## [0248] &lt;保護層の形成&gt;

上記画像記録層上に、さらに下記組成の保護層塗布液 (1) をバーコーター塗布した後、120℃にて60秒間でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m<sup>2</sup>の保護層を形成し、平版印刷版原版を作製した。

## [0249] (保護層塗布液 (1))

- ・無機質層状化合物分散液 (1) : 1.5g
- ・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 : 0.55g

- ・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：0.03g
- ・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：0.86g
- ・イオン交換水：6.0g

[0250]（無機質層状化合物分散液（1）の調製）

イオン交換水193.6質量部に合成雲母ソマシフME-100（コープケミカル（株）製）6.4質量部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が3 $\mu$ m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。

[0251] <オーバーコート層塗布液>

- ・表1～表4に記載の水溶性ポリマー：表1～表4に記載の量（質量部）
- ・表1～表4に記載の粒子：表1～表4に記載の量（質量部）
- ・界面活性剤（ラピゾール（登録商標）A-80、日油（株）製）：0.01質量部
- ・水：全体が10質量部となる量

[0252] なお、オーバーコート層の平均膜厚は、水溶性ポリマーの添加部数による。例えば、水溶性ポリマーの添加部数が0.1部である場合、水溶性ポリマーの塗布量は0.1g/m<sup>2</sup>であるため、オーバーコート層の平均膜厚は0.1 $\mu$ mであった。また、水溶性ポリマーの添加部数が0.05部である場合、水溶性ポリマーの塗布量は0.05g/m<sup>2</sup>であるため、オーバーコート層の平均膜厚は0.05 $\mu$ mであった。オーバーコート層の平均膜厚は、既述の方法により測定した。

[0253] [評価]

<機上現像性>

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 $20\mu\text{m}$ ドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

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(富士フイルム(株)製)ノ水道水=2/98(容量比)の湿し水とスペースカラーフュージョンG黄インキ(DICグラフィックス(株)製)とを用い、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート(三菱製紙(株)製、連量:76.5kg)紙に印刷を500枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。枚数が少ないほど、機上現像性に優れる。

評価1: 100枚以上

評価2: 50枚以上100未満

評価3: 30枚以上50枚未満

評価4: 20枚以上30枚未満

評価5: 20枚未満

#### [0254] <現像カス抑制性>

同じ平版印刷版原版を用いて上記機上現像性の評価を3回繰り返し、印刷機中の水付けローラーに付着した現像カスをセロハンテープに転写させ、OKトップコート紙+(王子製紙(株)製)に貼り付け、色濃度計X-Rite(X-Rite社製)でシアン色濃度D(C)を計測した。シアン色濃度D(C)の値が大きいほど、現像カス抑制性に優れる。

評価1: D(C)が0.1未満

評価2: D(C)が0.1以上0.3未満

評価3: D(C)が0.3以上0.5未満

評価4: D(C)が0.5以上1.0未満

評価5：D（C）が1.0以上

[0255] <着肉性（印刷初期インキ着肉性）>

上記機上現像性の評価における露光と同様の露光条件により露光した（露光画像にはベタ画像及び20 $\mu$ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。）平版印刷版を、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フイルム（株）製）／水道水=2／98（容量比）の湿し水とValues-G（N）墨インキ（DIC（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印刷を開始し、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート（三菱製紙（株）製、連量：76.5kg）紙に印刷を100枚行った。

ベタ画像部におけるインキ濃度を、マクベス濃度計（X-rite社製、exact）を用いて測定し、1.0以上となるまでに要した印刷用紙の枚数をインキ着肉性（印刷初期インキ着肉性）の指標として計測した。枚数が少ないほど、平版印刷版は着肉性に優れるといえる。

評価1：100枚以上

評価2：50枚以上100未満

評価3：30枚以上50枚未満

評価4：20枚以上30枚未満

評価5：20枚未満

[0256]

[表1]

オーバーコート層	粒子	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
		FS-102	粒径80nm	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イボスタ-MX020W	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イボスタ-MX030W	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イボスタ-MX050W	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イボスタ-MX100W	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
	WBR-2101	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
	イボスタ-SS	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	NANOBYK3600	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
	スノーテックXS	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
	スノーテックZS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-
	スノーテックXL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
	スノーテックSPS-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
	スノーテックMP3040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
	界面活性剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	感光層1 (画像記録層塗布液 (1)) (g/m <sup>2</sup> )	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
画像記録層	接触角 (°)	85	85	85	85	85	75	70	60	60	60	60	60	60
オーバーコート層の物性	粒子の占有面積率 (面積%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	占有面積率 (面積%) / 体積平均粒子径 (nm)	1.3	5.00	2.50	1.43	0.67	2.00	1.00	2.50	25.0	13	2.50	1.3	0.3
評価	機上現像性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	現像力及抑制性	5	5	5	5	4	4	4	3	5	4	3	3	3
	露肉性	5	5	5	5	5	5	4	3	3	3	3	3	3

[0257] [表2]

	第14 例14	第15 例15	第16 例16	第17 例17	第18 例18	第19 例19	第20 例20	第21 例21	第22 例22	第23 例23	第24 例24	第25 例25	第26 例26	第27 例27	第28 例28	第29 例29	第30 例30	第31 例31	第32 例32	第33 例33	第34 例34	
チーボコート 膜	粒子	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	LCZ9-NX020W	粒径30nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LCZ9-NX030W	粒径40nm	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LCZ9-NX050W	粒径70nm	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LCZ9-NX100W	粒径150nm	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	WBR-2101	粒径50nm	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	LCZ9-S5	粒径100nm	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.05	-	0.05	-	-	0.05	0.05	-	-
	MANOBYK3600	粒径40nm	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.05	-	0.05	-	0.05
	スリチン72X5	粒径4nm	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.05	-	0.05	0.05
	水溶性シリ コン	60SH-4000	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
チーボコート 膜の特性	チーボコート膜	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	チーボコート膜	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	チーボコート膜	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	チーボコート膜	80	80	80	80	70	65	50	50	80	80	75	73	65	65	65	68	60	60	60	58	58
	チーボコート膜	62	64	65	78	64	63	67	54	61	53	70	63	63	65	58	64	66	59	65	59	61
	チーボコート膜	3.10	1.60	0.93	0.5	1.3	0.6	1.66	14	3.1	13.3	0.62	1.80	1.04	2.15	4.83	0.85	1.46	2.19	0.93	1.13	2.75
	チーボコート膜	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	チーボコート膜	5	5	5	4	4	3	3	4	5	4	4	4	4	4	4	4	3	3	4	3	3
	チーボコート膜	5	5	5	5	4	3	3	3	5	3	5	5	4	3	3	4	3	3	3	3	3

[0258]



[0259] [表4]

				比較例	比較例	比較例	比較例
				1	2	3	4
オーバーコート層	粒子	FS-102	粒径80nm	-	-	-	0.01
	水溶性ポリマー	60SH-4000		1	-	-	-
		PVA405(クラレ)		-	-	1	-
	界面活性剤	ラビゾールA-80		0.01	-	-	0.01
画像記録層	感光層1(画像記録層塗布液(1))(g/m <sup>2</sup> )			-	1.1	-	1.1
	感光層2(画像記録層塗布液(2))(g/m <sup>2</sup> )			1.1	-	-	-
	感光層3(画像記録層塗布液(3))(g/m <sup>2</sup> )			-	-	1.1	-
オーバーコート層の物性	接触角(°)			30	50	50	60
	粒子の占有面積率(面積%)			0	0	0	10
	占有面積率(面積%) / 体積平均粒子径(nm)			0.00	0.00	0	0.13
評価	機上現像性			2	5	5	5
	現像ガス抑制性			5	1	1	1
	着肉性			1	5	5	2

[0260] 表1～表4に記載の粒径は、体積平均粒子径を表す。また、表1～表4に記載の実施例及び比較例における各成分の数値は、質量部を表す。

表1～表4における粒子及びオーバーコート層の物性（体積平均粒子径、接触角及び占有面積率）は、上述した方法により測定した。

[0261] また、上述した以外の表1～表4に記載の各化合物の詳細を、以下に示す。

FS-102：アクリル樹脂粒子（スチレンアクリル樹脂粒子）、体積平均粒子径80nm、日本ペイント（株）製

エポスターMX020W：アクリル樹脂粒子、体積平均粒子径20nm、（株）日本触媒製

エポスターMX030W：アクリル樹脂粒子、体積平均粒子径40nm、（株）日本触媒製

エポスターMX050W：アクリル樹脂粒子、体積平均粒子径50nm、（株）日本触媒製

エポスターMX100W：アクリル樹脂粒子、体積平均粒子径150nm、（株）日本触媒製



WBR-2101 : ウレタン樹脂粒子、体積平均粒子径50nm、大成ファインケミカル（株）製

エポスターSS : メラミン樹脂粒子、体積平均粒子径100nm、（株）日本触媒製

NANOBYK3600 : アルミナ粒子、体積平均粒子径40nm、ビッグケミー社製

スノーテックス（登録商標）XS : シリカ粒子、体積平均粒子径4nm、（株）日本触媒製

スノーテックス（登録商標）S : シリカ粒子、体積平均粒子径8nm、（株）日本触媒製

スノーテックス（登録商標）XL : シリカ粒子、体積平均粒子径40nm、（株）日本触媒製

スノーテックス（登録商標）PS-S : シリカ粒子、体積平均粒子径80nm、（株）日本触媒製

スノーテックス（登録商標）MP3040 : シリカ粒子、体積平均粒子径400nm、（株）日本触媒製

60SH-4000 : ヒドロキシプロピルメチルセルロース、水溶性ポリマー、信越化学工業（株）製

ルビスコール K-17 : ポリビニルピロリドン、水溶性ポリマー、BA SF社製

ラピゾール（登録商標）A-80 : アニオン性界面活性剤、日油（株）

[0262] 表1～表4の結果から明らかなように、比較例と比較し、本開示に係る平版印刷版原版は、着肉性及び現像カス抑制性に優れることが分かる。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像性にも優れることが分かる。

[0263] 2018年1月31日に出願された日本国特許出願第2018-015174号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の

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

## 請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に画像記録層、及び、オーバーコート層をこの順で有し、前記オーバーコート層が、粒子を含み、前記オーバーコート層が、最外層であり、前記オーバーコート層の表面における前記粒子の占有面積率が、30面積%以上である平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記オーバーコート層が、水溶性ポリマーを更に含む請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記粒子が、水分散性粒子である請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記粒子の体積平均粒子径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ より小さい請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記粒子の体積平均粒子径が、前記オーバーコート層の平均膜厚より小さい請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記粒子が、アクリル樹脂粒子、スチレンアクリル樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、及び、ウレタン樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記粒子が、アクリル樹脂粒子及びスチレンアクリル樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項8] 機上現像用平版印刷版原版である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する工程、並びに、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して非画像部を除去する工程を含む平版印刷版の作製方法。

[請求項10] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して前記未露光部を除去する現像工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/002583

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. B41N1/14 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/11 (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41N1/00-99/00, G03F7/00, G03F7/11

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-35446 A (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC INC.) 09 February 2006, paragraphs [0015]-[0037], [0133], [0179], [0191], [0213]-[0215] (Family: none)	1-10
A	JP 2010-228356 A (FUJIFILM CORPORATION) 14 October 2010, entire text, all drawings & US 2010/0248138 A1, entire text, all drawings	1-10
A	JP 2008-80644 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 April 2008, entire text, all drawings & US 2008/0072780 A1, entire text, all drawings & EP 1905588 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04.03.2019	Date of mailing of the international search report 19.03.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/002583

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/046298 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 April 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2014-81528 A (OKAMOTO KAGAKU KOGYO KK) 08 May 2014, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	US 2014/0242517 A1 (IGARASHI, A.) 28 August 2014, entire text, all drawings & WO 2014/133807 A1, entire text, all drawings & EP 2962157 A1 & CN 105027004 A	1-10
A	EP 2778782 A1 (KODAK GRAPHIC COMMUNICATIONS GMBH) 17 September 2014, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2009-73089 A (FUJIFILM CORPORATION) 09 April 2009, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2008-276167 A (FUJIFILM CORPORATION) 13 November 2008, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2009-229944 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 October 2009, entire text, all drawings & US 2011/0091814 A1, entire text, all drawings & WO 2009/119430 A1 & EP 2267540 A1 & CN 101981507 A	1-10
A	JP 2009-294351 A (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC INC.) 17 December 2009, entire text, all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B41N1/00-99/00, G03F7/00, G03F7/11		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-35446 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2006.02.09, 段落 [0015] - [0037]、[0133]、[0179]、[0191]、[0213] - [0215]（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-228356 A（富士フイルム株式会社）2010.10.14, 全文、全図 & US 2010/0248138 A1, 全文、全図	1-10
A	JP 2008-80644 A（富士フイルム株式会社）2008.04.10, 全文、全図 & US 2008/0072780 A1, 全文、全図 & EP 1905588 A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.03.2019	国際調査報告の発送日 19.03.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小宮山 文男 電話番号 03-3581-1101 内線 3261	2 P   1171

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/046298 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.04.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-81528 A (岡本化学工業株式会社) 2014.05.08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	US 2014/0242517 A1 (IGARASHI, Akira) 2014.08.28, 全文、全図 & WO 2014/133807 A1, 全文、全図 & EP 2962157 A1 & CN 105027004 A	1-10
A	EP 2778782 A1 (KODAK GRAPHIC COMMUNICATIONS GMBH) 2014.09.17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-73089 A (富士フイルム株式会社) 2009.04.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-276167 A (富士フイルム株式会社) 2008.11.13, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-229944 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.08, 全文、全図 & US 2011/0091814 A1, 全文、全図 & WO 2009/119430 A1 & EP2267540 A1 & CN 101981507 A	1-10
A	JP 2009-294351 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2009.12.17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10