

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5586333号  
(P5586333)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G03F 7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/32	
<b>G03F 7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/00	503
<b>G03F 7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/11	501
<b>G03F 7/033</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/033	

請求項の数 7 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-130214 (P2010-130214)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年6月7日(2010.6.7)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2011-18033 (P2011-18033A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成23年1月27日(2011.1.27)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成25年1月11日(2013.1.11)	(72) 発明者	岩井 悠 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
(31) 優先権主張番号	特願2009-138617 (P2009-138617)	審査官	中村 博之
(32) 優先日	平成21年6月9日(2009.6.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体、重合開始剤、重合性化合物及びポリビニルブチラールを含有する画像記録層、及びポリビニルアルコールを含有する保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、露光により画像記録層の露光部を硬化させた後、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、2, 2 - ジメチル - 1 - プロパノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1, 5 - ペンタンジオール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、1 - ヘプタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、1, 6 - ヘキサンジオール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、3 - メチル - 1 - ヘキサノール、4 - メチル - 1 - ヘキサノール、2 - シクロペンタンエタノール、5 - メチル - 2 - ヘキサノール、1 - オクタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 2 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2 - ヘキサノール、4 - ヘプタノール、2, 5 - ヘキサンジオール、5 - メチル - 1 - ヘプタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、4 - オクタノール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、シクロヘプタノール、1 - ノナノール、3 - メチルシクロヘキサノール、4 - メチルシクロヘキサノール、2 - メチル - 3 - ヘキサノール、6 - メチル - 3 - ヘプタノール、6 - メチル - 2 - ヘプタノール、5 - メチ

10

20

ル - 2 - ヘプタノール、4 - メチル - 1 - シクロヘキサンメタノール、1, 8 - オクタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、5 - メチル - 3 - ヘプタノール、2 - メチルシクロヘキサノール、1, 2 - ヘプタンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、3 - シクロヘキシル - 1 - プロパノール、6 - メチル - 1 - オクタノール、2 - ノナノール、3 - ノナノール、4 - ノナノール、5 - ノナノール、2 - メチル - 2 - ヘプタノール、4 - エチルシクロヘキサノール、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、シクロオクタノール、ノルボルナン - 2 - メタノール、exo - ノルボルネオール、4 - (ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、1 - デカノール、2 - メチル - 3 - オクタノール、1, 9 - ノナンジオール、2, 3 - ジメチル - 2 - ヘキサノール及び4 - (2 - ヒドロキシエチル)シクロヘキサノールから選ばれる炭素数3から10のアルコール類、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、並びに下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種を0.1~20質量%含有する現像処理液を用いて、画像記録層の未露光部と保護層とを除去して画像形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

10

一般式(1):  $X^{n+} (SCN^-)_n$

式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、 $n$ は、カウンターカチオン $X$ の価数を表す。

#### 【請求項2】

前記現像処理液のpHが2.0~11.0であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の作製方法。

20

#### 【請求項3】

前記現像処理液のpHが5.0~10.7であることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版の作製方法。

#### 【請求項4】

前記現像処理液が、更に界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の平版印刷版の製版方法。

#### 【請求項5】

前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤の両方を含有することを特徴とする請求項4に記載の平版印刷版の作製方法。

30

#### 【請求項6】

前記現像処理液が、更に水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の平版印刷版の製版方法。

#### 【請求項7】

前記ポリビニルブチラールが酸基を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、平版印刷版の作製方法に関し、特に簡易処理に適した平版印刷用原版を用いた平版印刷版の作製方法に関する。

40

#### 【背景技術】

#### 【0002】

従来の平版印刷版原版(以下、PS版ともいう)では、露光の後、非画像部を強アルカリで溶解除去する工程(現像処理)が行われる為、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程が必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のPS版の大きな検討課題となっている。特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。環境への配慮からも、より中性域に近い現像液での処理や廃液を少なくすることが課題として挙げられている。更に湿式の後処理は、

50

簡素化することが望ましい。

【0003】

このような観点から、後処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷版原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷版原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷版原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する方式である（例えば、特許文献1参照）。また、現像前の水洗工程を省略し、従来のアルカリ現像よりも低pHな領域の現像液を用いて現像を行い、現像工程に続く、さらなる後水洗工程や感脂化工程（ガム液処理工程）を行わない方式も知られている（例えば、特許文献2, 3参照）。ただし、画像記録層にポリビニルブチラールを含み、更にポリビニルアルコールを含む保護層を有する印刷版原版に対して、現像前の水洗工程を省略すると、画像記録層中のポリビニルブチラール、及び保護層中のポリビニルアルコールが現像液中に沈降してしまい、頻繁に現像液を交換する必要がある、更に現像機に付着した、ポリビニルブチラール、及びポリビニルアルコールを温水で洗浄することが必要であった。この問題を解決するために、画像記録層中にポリビニルブチラールを使用しない方法をとると、画像記録層の耐久性が低下するために、耐刷性が低下してしまい、また、ポリビニルアルコールを含まない保護層を用いると、酸素透過性が上昇し、重合感度が低下することにより耐刷性が低下する問題が発生した。

10

一方で、ポリビニルアルコール水溶液の安定性を向上させる方法として、特定のアルコール類、ケトン類、ピリジン類、フェノール類、ロダン塩を含有させる方法が知られている（非特許文献1）。しかし、これらの特定化合物を、印刷版の現像処理液に含有させる記載はなく、現像処理液中での効果、又は印刷版に与える弊害については知られていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-125749号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第1751625号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1868036号明細書

【非特許文献】

30

【0005】

【非特許文献1】『ポバール』 長野浩一、山根三郎、豊島賢太郎共著

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、紫外光、可視光を放射する固体レーザー及び半導体レーザー光を用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、かつ、画像記録層の未露光部と保護層とを同時に除去することが可能であり、現像性及び印刷画像形成性に優れ、高耐刷であり、現像処理液の処理性を向上させて、現像処理液の交換頻度を少なくすることが可能な平版印刷版原版の作製方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下の平版印刷版原版を用いることにより上記課題を解決できることを見出した。

即ち、本発明は以下のとおりである。

< 1 > 支持体、重合開始剤、重合性化合物及びポリビニルブチラールを含有する画像記録層、及びポリビニルアルコールを含有する保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、露光により画像記録層の露光部を硬化させた後、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プ

50

ロパノール、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、2, 2 - ジメチル - 1 - プロパノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1, 5 - ペタンジオール、4 - メチル - 1 - ペタノール、1 - ヘプタノール、2 - メチル - 1 - ペタノール、3 - メチル - 1 - ペタノール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、3 - メチル - 1 - ヘキサノール、4 - メチル - 1 - ヘキサノール、2 - シクロペンタンエタノール、5 - メチル - 2 - ヘキサノール、1 - オクタノール、シクロヘキサエタノール、シクロヘキサンメタノール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2 - ヘキサノール、4 - ヘプタノール、2, 5 - ヘキサジオール、5 - メチル - 1 - ヘプタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、4 - オクタノール、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、シクロヘプタノール、1 - ノナノール、3 - メチルシクロヘキサノール、4 - メチルシクロヘキサノール、2 - メチル - 3 - ヘキサノール、6 - メチル - 3 - ヘプタノール、6 - メチル - 2 - ヘプタノール、5 - メチル - 2 - ヘプタノール、4 - メチル - 1 - シクロヘキサンメタノール、1, 8 - オクタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、5 - メチル - 3 - ヘプタノール、2 - メチルシクロヘキサノール、1, 2 - ヘプタンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、3 - シクロヘキシル - 1 - プロパノール、6 - メチル - 1 - オクタノール、2 - ノナノール、3 - ノナノール、4 - ノナノール、5 - ノナノール、2 - メチル - 2 - ヘプタノール、4 - エチルシクロヘキサノール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、シクロオクタノール、ノルボルナン - 2 - メタノール、exo - ノルボルネオール、4 - (ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、1 - デカノール、2 - メチル - 3 - オクタノール、1, 9 - ノナンジオール、2, 3 - ジメチル - 2 - ヘキサノール及び4 - (2 - ヒドロキシエチル)シクロヘキサノールから選ばれる炭素数3から10のアルコール類、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、並びに下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種を0.1~20質量%含有する現像処理液を用いて、画像記録層の未露光部と保護層とを除去して画像形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

一般式(1)： $X^{n+}(SCN^{-})_n$

式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、 $n$ は、カウンターカチオン $X$ の価数を表す。

<2> 前記現像処理液のpHが2.0~11.0であることを特徴とする上記<1>に記載の平版印刷版の作製方法。

<3> 前記現像処理液のpHが5.0~10.7であることを特徴とする上記<1>又は<2>に記載の平版印刷版の作製方法。

<4> 前記現像処理液が、更に界面活性剤を含有することを特徴とする上記<1>~<3>のいずれか1項に記載の平版印刷版の製版方法。

<5> 前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤の両方を含有することを特徴とする上記<4>に記載の平版印刷版の作製方法。

<6> 前記現像処理液が、更に水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする上記<1>~<5>のいずれか1項に記載の平版印刷版の製版方法。

<7> 前記ポリビニルブチラールが酸基を有することを特徴とする上記<1>~<6>のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

本発明は、上記<1>~<7>に記載の平版印刷版の作製方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

【0008】

(1) 支持体、重合開始剤、重合性化合物及びポリビニルブチラールを含有する画像記録層、及びポリビニルアルコールを含有する保護層をこの順に有する平版印刷版原版を、露光により画像記録層の露光部を硬化させた後、炭素数3から10のアルコール類、炭素

10

20

30

40

50

数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種を0.1~20質量%含有する現像処理液を用いて、画像記録層の未露光部と保護層とを除去して画像形成することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

一般式(1):  $X^{n+}(SCN^-)_n$

式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、 $n$ は、カウンターカチオン $X$ の価数を表す。

【0009】

(2) 前記現像処理液のpHが2.0~11.0であることを特徴とする上記(1)に記載の平版印刷版の作製方法。

10

【0010】

(3) 前記現像処理液のpHが5.0~10.7であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の平版印刷版の作製方法。

【0011】

(4) 前記現像処理液が、更に界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

【0012】

(5) 前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤の両方を含有することを特徴とする上記(4)に記載の平版印刷版の作製方法。

【0013】

(6) 前記現像処理液が、更に水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

20

【0014】

(7) 前記ポリビニルブチラールが酸基を有することを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

【0015】

本発明の作用機構は以下のように推測している。

すなわち、炭素数3から10のアルコール類、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、又は下記式(1)で表される無機塩の少なくとも一種を現像処理液に0.1~20質量%含ませることで、ポリビニルアルコールを含む保護層の現像除去性が向上し、更にポリビニルアルコールの沈降をも抑制することができる。更に、通常、ポリビニルブチラールを画像記録層に用いると、現像処理液中におけるポリビニルアルコールの沈降がより一層促進されるが、上記化合物類を現像処理液に含ませることで、沈降を抑制することができる。ポリビニルブチラールを画像記録層に用いることで発生するポリビニルアルコールの沈降は、現像処理液中でポリビニルブチラールが加水分解されて、ポリビニルアルコールとなり、沈降しているものと推測している。しかしながら、上記化合物類を現像処理液中に0.1~20質量%含ませることで、画像記録層における未露光部の現像処理液への溶解性が高まるだけでなく、現像処理液に対して高い溶解性が維持される効果が発現し、効率的にポリビニルアルコールの沈降を抑制できる。

30

40

【発明の効果】

【0016】

従って、本発明によれば、紫外光、可視光を放射する固体レーザー及び半導体レーザー光を用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、かつ、画像記録層の未露光部と保護層とを同時に除去することが可能であり、現像性及び印刷画像形成性に優れ、高耐刷であり、現像処理液の処理性を向上させて、現像処理液の交換頻度を少なくすることが可能な平版印刷版原版的作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

50

【図1】自動現像処理機の概略構成図である。

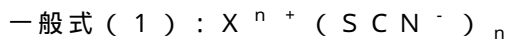
【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書中、一般式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、当該基が更に置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、一般式において、「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。

【0019】

本発明の平版印刷版の作製方法は、支持体上に、ポリビニルブチラールを含有する画像記録層、及びポリビニルアルコールを含有する保護層をこの順に設けてなる平版印刷版原版を露光により画像記録層の露光部を硬化させた後、炭素数3から10のアルコール類、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、又は下記式(1)で表される化合物の少なくとも一種(以下、特定化合物とも言う。)を0.1~20質量%で含有する現像処理液を用いて、画像記録層の未露光部と保護層とを除去させて、画像形成することを特徴としている。



式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、 $n$ は、カウンターカチオン $X$ の価数を表す。

【0020】

以下、本発明の平版印刷版の作製方法について詳細に説明する。

【0021】

〔製版方法(平版印刷版の作製方法)〕

本発明においては、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。現像処理としては、(1)アルカリ現像液(pHが11.0より大きい)にて現像する方法、(2)pHが2.0~11.0の現像液にて現像する方法、(3)印刷機上で、湿し水及び/又はインキを加えながら現像する方法(機上現像)が挙げられるが、本発明においては、pHが2.0~11.0の現像液にて現像する方法が好ましく用いられる。

すなわち本発明の平版印刷版原版は、pH2.0~11.0の現像液にて保護層と画像記録層の非露光部とを一括除去した後、直ちに印刷機にセットして印刷することができる。(1)のアルカリ現像液を用いた通常の現像工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを水洗除去し、ガム液処理を行い、乾燥工程で乾燥する。本発明において、現像液は界面活性剤又は水溶性高分子化合物を更に含有することが好ましく、現像-ガム液処理を同時に行うことが好ましい。よって後水洗工程を行うことなく、一液で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。更に、前水洗工程を行うことなく、保護層の除去も現像、ガム液処理と同時に行うことが好ましい。また、現像及びガム液処理の後に、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。本発明における平版印刷版原版の現像は、常法に従って、0~60、好ましくは15~40程度の温度で、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方法、スプレーにより現像液を吹き付けてブラシで擦る方法等により行う。また、このような現像処理は、自動現像機で行うことができ、これにより、(3)の機上現像の場合に生ずる保護層/画像記録層に由来の現像カスへの対応から開放されるという優位性がある。

【0022】

次に、本発明の製版方法に使用する現像処理液について詳細に説明する。

<特定化合物>

本発明における現像処理液(以下、単に、現像液とも言う)には、処理性と現像性の観点から、特定化合物を含有する。本発明では、特定化合物を現像処理液中に含有すること

10

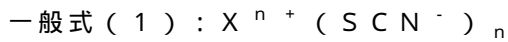
20

30

40

50

で、ポリビニルブチラールを含有する画像記録層、及びポリビニルアルコールを含有する保護層を使用しても、高い処理性、及び優れた現像性が得られる。現像処理液に使用できる特定化合物とは、炭素数3から10のアルコール類、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、又は下記式(1)で表される化合物の少なくとも一種である。



式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、 $n$ は、カウンターカチオン $X$ の価数を表す。

#### 【0023】

炭素数3から10のアルコール類とは、具体的には、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1,5-ペンタンジオール、4-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、1,6-ヘキサジオール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、2-シクロペンタンエタノール、5-メチル-2-ヘキサノール、1-オクタノール、シクロヘキサエタノール、シクロヘキサメタノール、1,7-ヘプタンジオール、1,2-ヘキサジオール、2-メチル-2-ヘキサノール、4-ヘプタノール、2,5-ヘキサジオール、5-メチル-1-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘプタノール、1-ノナノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、6-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、5-メチル-2-ヘプタノール、4-メチル-1-シクロヘキサメタノール、1,8-オクタンジオール、1,5-ペンタンジオール、5-メチル-3-ヘプタノール、2-メチルシクロヘキサノール、1,2-ヘプタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、3-シクロヘキシル-1-プロパノール、6-メチル-1-オクタノール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノール、2-メチル-2-ヘプタノール、4-エチルシクロヘキサノール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、シクロオクタノール、ノルボルナン-2-メタノール、exo-ノルボルネオール、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、1-デカノール、2-メチル-3-オクタノール、1,9-ノナンジオール、2,3-ジメチル-2-ヘキサノール、4-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサノール等が挙げられる。

#### 【0024】

炭素数4から10のケトン類とは、2-ブタノン、シクロブタノン、3-メチル-2-ブタノン、3-ペンタノン、ジアセチル、2-ペンタノン、ピナコリン、シクロペンタノン、シクロプロピルメチルケトン、2-メチル-3-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-ヘキサノン、2,3-ペンタンジオン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、アセチルシクロブタン、4-ヘプタノン、1,3-シクロペンタンジオン、シクロヘプタノン、ジシクロプロピルケトン、エチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、4-オクタノン、3-オクタノン、2-オクタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、6-メチル-2-ヘプタノン、2-メチル-4-ヘプタノン、シクロオクタノン、2,3-ヘプタンジオン、2,5-ジメチル-3-ヘキサノン、3-メチル-4-ヘプタノン、4-エチルシクロヘキサノン、3,5-ジメチルシクロヘキサノン、5-メチル-2,3-ヘキサジオン、イソアミルメチルケトン、3-メチル-2-ヘキサノン、2,5-ジメチルシクロヘキサノン、3,4-ジメチルシクロヘ

10

20

30

40

50

キサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、3,3-ジメチルシクロヘキサノン、ジシクロプロピルケトン、6-メチル-2,4-ヘプタンジオン等が挙げられる。

【0025】

炭素数5から10のピリジン類とは、具体的には、ピリジン、4-ピコリン、4-ヒドロキシピリジン、3-ピコリン、イソキノリン、2-ピコリン、キノリン、4-エチルピリジン、3,5-ルチジン、1,6-ナフチリジン、3,4-ルチジン、2,6-ルチジン、2,3-ルチジン、2,5-ルチジン、ピリミジン、ピラジン、3-エチルピリジン、4-メトキシピリジン、4-ピリジンメタノール、1,5-ナフチリジン等が挙げられる。

【0026】

炭素数6から10のフェノール類とは、フェノール、ヒドロキノン、カテコール、レソルシノール、フロログルシノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロガロール、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、メチルヒドロキノン、4-メトキシフェノール、4-エチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール等が挙げられる。

【0027】

次に、下記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0028】

一般式(1)： $X^{n+}(SCN^{-})_n$

式中、 $X^{n+}$ は、カウンターカチオンを表し、水素イオン、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン又は金属イオン等が挙げられる。nは、カウンターカチオンXの価数を表す。

テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウムが挙げられる。

金属イオンとしては、 $K^{+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 等が挙げられる。nは1~3の整数が好ましい。

一般式(1)で表される化合物としては、具体的には、 $NaSCN$ 、 $NH_4SCN$ 、 $Ca(SCN)_2$ 、 $Cu(SCN)_2$ 、 $N(n-Bu)_4(SCN)$ 等が挙げられ、 $NaSCN$ 、 $NH_4SCN$ 、 $Ca(SCN)_2$ 、が好ましい。

【0029】

現像処理液からのポリビニルアルコールの沈降を抑制するという観点から、炭素数3から10のアルコール類としては、炭素数3から7のアルコール類であることが好ましく、炭素数3から6のアルコール類であることがより好ましい。1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、シクロヘキサノールが最も好ましい。炭素数4から10のケトン類としては、炭素数4から7のケトン類であることが好ましく、炭素数4から6のケトン類であることがより好ましく、シクロヘキサノンが最も好ましい。炭素数5から10のピリジン類としては、炭素数5~7のピリジン類であることが好ましく、炭素数5~6のピリジン類がより好ましく、ピリジンが最も好ましい。炭素数6から10のフェノール類としては、炭素数6~7のフェノール類であることがより好ましく、フェノールが最も好ましい。

【0030】

現像処理液からのポリビニルアルコールの沈降を抑制するという観点から、特定化合物の中でも、炭素数4から10のケトン類、炭素数5から10のピリジン類、炭素数6から10のフェノール類、又は下記式(1)で表される化合物であることが好ましく、一般式(1)で表される化合物であることが最も好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

特定化合物は2種以上用いてもよく、現像性、耐刷性、処理性の観点から、現像液中に含有する特定化合物の比率は、0.1～20質量%であり、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが更に好ましく、0.1～1.0質量%であることが特に好ましく、0.1～0.5質量%であることが最も好ましい。なお特定化合物を2種以上用いる場合は、2種以上の特定化合物の総量が、前述した範囲内であることが好ましく、各特定化合物の種類に関して好ましい様態も、前述した通りである。

## 【 0 0 3 2 】

<界面活性剤>

本発明における現像処理液は、界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性イオン系等）を更に含有することが好ましく、界面活性剤の中でもノニオン系の界面活性剤を含有することが好ましい。更に、現像処理液は、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤の両方を含有するのが好ましく、これにより、優れた耐刷性を維持しながら、現像性を向上できるという利点が生じる。この場合のノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤との質量比は、99：1～1：99であることが好ましく、99：1～20：80であることがより好ましい。

10

## 【 0 0 3 3 】

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

20

30

## 【 0 0 3 4 】

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

## 【 0 0 3 5 】

本発明の現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、アルキルナフトールエチレンオキシド付加物、フェノールエチレンオキシド付加物、ナフトールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキシド-エチレンオキシド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及

40

50

びソルビタンの脂肪酸エステル、シヨ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中でも、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

【0036】

本発明の現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミンオキシドなどのアミンオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。

特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミンオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例は、特開2008-203359号公報の段落番号〔0255〕～〔0278〕、特開2008-276166号公報の段落番号〔0028〕～〔0052〕等に記載されているものを用いることができる。

【0037】

界面活性剤は2種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.1～20質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。なお界面活性剤を2種以上用いる場合は、2種以上の界面活性剤の総量が、前述した範囲内(質量%)であることが好ましい。界面活性剤を2種以上用いる場合は、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を併用することが好ましい。

【0038】

<その他の成分>

また、本発明において用いられる現像液は、pHが2.0～11.0であることが好ましい。水を主成分(水を60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、水溶性高分子化合物を含有することが特に好ましい。水溶性高分子化合物を含むと、保護層成分のポリビニルアルコールが、沈降しやすくなるが、本発明の現像液を用いることで、より顕著に効果を発揮することができる。該現像液のpHは、より好ましくは5.0～10.7、更に好ましくは6.0～10.5、最も好ましくは7.0～10.3である。

【0039】

また、本発明の現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、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、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

水溶性高分子化合物の質量平均分子量は、通常、1,000～10,000,000の範囲であり、より好ましくは、2,000～1,000,000の範囲である。

【0043】

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。水溶性高分子化合物の現像液

10

20

30

40

50

中における含有量は、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%である。

【0044】

本発明で使用する現像液には、更にpH緩衝剤を含ませることができる。

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

10

【0045】

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

20

【0046】

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

【0047】

水溶性のアミン化合物とそのアミン化合物のイオンを現像液中に存在させるには、アミン化合物とそのアミン化合物を酸で中和して得られたイオンを現像液に加えてもよいし、アミン化合物を現像液に加えた後に酸でpHを調整することで、水溶性のアミン化合物とそのアミン化合物のイオンを発生させても良い。アミン化合物は、水に溶ける限り特に限定されないが、使用中の揮発を抑制するために沸点が50以上のアミン化合物が好ましい。そのようなアミン化合物としては、トリエチルアミン、ジメチルヒドロキシエチルアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン、1-メチルピペラジン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、1-ピペリジンエタノール、4-ヒドロキシ-1-メチルピペリジン等が挙げられる。水溶性のアミン化合物とそのアミン化合物のイオンの量は、現像液に対して0.01～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。また、pH調整などに使用する酸としては、塩化水素酸、臭化水素酸、過塩素酸、リン酸、硫酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

30

【0048】

また、本発明における現像液は、有機溶剤を含有しても良い。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”(エッソ化学(株)製)あるいはガソリン、灯油等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、あるいはハロゲン化炭化水素(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等)や、極性溶剤が挙げられる。

40

極性溶剤としては、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

50

アミン等)等が挙げられる。

【0049】

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、現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、現像液に対する溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

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

更に自動処理機は現像処理手段の後に、スクイズローラー等の余剰の現像液を除去する手段や、温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。

【0053】

その他、本発明における平版印刷版原版から平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、該画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱若しくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150

以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100～500

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

【0054】

上記の現像処理に先立って、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。

望ましい光源の波長は300nmから450nm又は750nmから1400nmの波長が好ましく用いられる。300nmから450nmの場合は、この領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に有する平版印刷版原版が用いられ、750nmから1400nmの場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含有する平版印刷版原版が用いられる。300nmから450nmの光源としては、半導体レーザーが好適である。750nmから1400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

【0055】

次に本発明に用いられる平版印刷版原版について説明する。

【0056】

<保護層>

本発明における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、画像記録層上にポリビニルアルコールを含む保護層(酸素遮断層)が設けられる。ポリビニルアルコールを主成分として用いる保護層を有する平版印刷版原版と、前述した現像処理液を組み合わせることで、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性に最

10

20

30

40

50

も良好な結果を与える。

【0057】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例としては加水分解度が71～100モル%、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20～95質量%、より好ましくは、30～90質量%である。

10

【0058】

また、ポリビニルアルコールとしては、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸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。ポリビニルアルコールと混合して使用できる成分としてはポリビニルピロリドン又はその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が好ましくは3.5～80質量%、より好ましくは10～60質量%、更に好ましくは15～30質量%である。

20

【0059】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等をポリビニルアルコールに対して数質量%相当量添加することにより、保護層に可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤をポリビニルアルコールに対して数質量%添加することもできる。

30

【0060】

更に、平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や画像記録層の表面保護性を向上させる目的で、特開2006-106700号公報の段落番号〔0018〕～〔0024〕に記載の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。

【0061】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.05～10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、0.1～5g/m<sup>2</sup>の範囲であることが更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、0.5～5g/m<sup>2</sup>の範囲であることが更に好ましい。

40

【0062】

<画像記録層>

(バインダーポリマー)

本発明で使用される平版印刷版原版の画像記録層にはポリビニルブチラールが含まれる。「ポリビニルブチラール」は、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを醜化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとを酸性条件下で反応(アセタール化反応)させて合成されるポリマーのことを言い、更に、このポリマーの残存したヒドロキシ基に対して、酸基等を有する化合物を反応させるなどして、酸基等が導入されたポリマーも「ポリビニルブチラール」に含まれるものとする。

【0063】

50

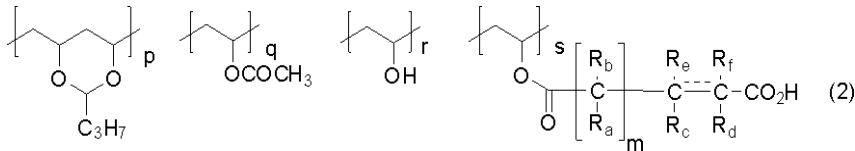
ポリビニルブチラールとしては、酸基を有するポリビニルブチラールであることが好ましく、これにより、耐刷を維持したまま、更に現像性が向上できるという利点が生じる。ポリビニルブチラールの全繰り返し単位に占める酸基を有する繰り返し単位の割合（モル％）は、現像性の観点から、1～70％が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1～50％がより好ましく、1～30％が特に好ましい。酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましい。

【0064】

好ましくは、下記一般式(2)で表される、酸基を有するポリビニルブチラールが用いられる。

【0065】

【化1】



【0066】

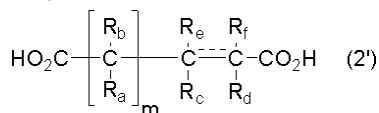
一般式(2)において、各繰り返し単位の好ましい比率は、 $p/q/r/s = 50 - 78$ モル％ /  $1 - 5$ モル％ /  $5 - 28$ モル％ /  $5 - 20$ モル％の範囲である。 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ はそれぞれ独立に置換基を有してもよい一価の置換基あるいは単結合であり、 $m$ は0～1の整数である。 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ の好ましい置換基としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアシル基が挙げられる。更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などの直鎖アルキル基、カルボン酸が置換したアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、カルボン酸が置換したフェニル基が挙げられる。 $R_c$ 及び $R_d, R_e$ 及び $R_f$ はそれぞれ環構造を形成することができる。 $R_c$ と $R_e$ の結合する炭素原子及び $R_d$ と $R_f$ の結合する炭素原子間の結合は、単結合又は二重結合又は芳香族性二重結合であり、二重結合又は芳香族性二重結合の場合、 $R_c - R_d$ 又は $R_e - R_f$ 又は $R_c - R_f$ 又は $R_e - R_d$ はそれぞれ結合して単結合を形成する。

【0067】

一般式(2)で表されるポリビニルブチラールは、例えば、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを鹸化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとを酸性条件下で反応（アセタール化反応）させて合成されるポリマーのヒドロキシ基に対して、下記一般式(2')で表される化合物を公知の手法に従って反応させることによって得ることができる。

【0068】

【化2】



【0069】

上記カルボン酸基含有単位の好ましい具体例としては、下記の例が挙げられる。

【0070】

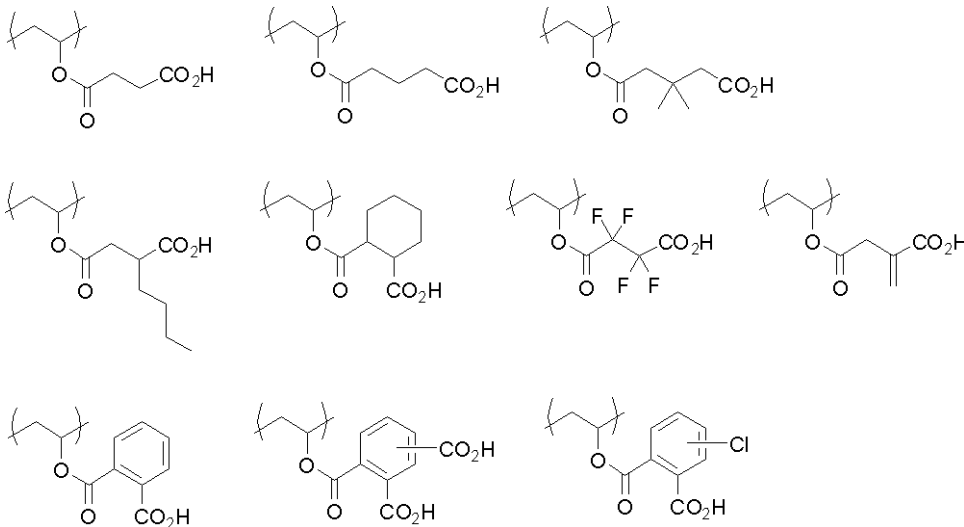
10

20

30

40

## 【化 3】



10

## 【0071】

ポリビニルブチラールは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～1.0であるのが好ましい。

20

ポリビニルブチラールの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、画像記録層の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、10～60質量%であるのが更に好ましい。

また、後述する重合性化合物及びポリビニルブチラールの合計含有量は、画像記録層の全固形分に対して、80質量%以下であることが好ましい。80質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～75質量%である。

## 【0072】

本発明において、画像記録層中に、上記ポリビニルブチラールに加えて、必要に応じて適宜、他のバインダーポリマーを有することができる。他のバインダーポリマーとしては、画像記録層成分を支持体上に担持可能であり、現像液により除去可能であるものが用いられる。他のバインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、(メタ)アクリル系重合体好ましく用いられる。

30

## 【0073】

本発明において、「(メタ)アクリル系重合体」とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステル、など)、(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことを言う。「ポリウレタン」とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とヒドロキシル基を2つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーのことをいう。

40

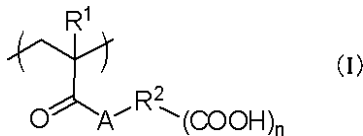
## 【0074】

本発明における他のバインダーポリマーの好適な一例としては、酸基を含有する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましく、(メタ)アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式(I)で表されるものが好ましく用いられる。

下記一般式(I)で表されるものが好ましく用いられる。

## 【0075】

## 【化4】



## 【0076】

(一般式(I)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$ は単結合又は $n+1$ 個の連結基を表す。 $A$ は酸素原子又は $-NR^3-$ を表し、 $R^3$ は水素原子又は炭素数1~10の1個の炭化水素基を表す。 $n$ は1~5の整数を表す。)

## 【0077】

一般式(I)における $R^2$ で表される連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、その原子数は好ましくは1~80である。具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2個の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。 $R^2$ としては、単結合、アルキレン、置換アルキレンであることが好ましく、単結合、炭素数1~5のアルキレン、炭素数1~5の置換アルキレンであることが特に好ましく、単結合、炭素数1~3のアルキレン、炭素数1~3の置換アルキレンであることが最も好ましい。

置換基としては、水素原子を除く1個の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子( $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ )、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基、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、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

## 【0078】

$R^3$ は水素原子又は炭素数1~5の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1~3の炭化水素基が特に好ましく、水素原子又はメチル基が最も好ましい。 $n$ は1~3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。

## 【0079】

他のバインダーポリマーにおいて、全繰り返し単位に占める酸基を有する繰り返し単位の割合(モル%)は、現像性の観点から、1~70%が好ましい。現像性と耐刷性の両方を考慮すると、1~50%がより好ましく、1~30%が特に好ましい。

## 【0080】

更に、他のバインダーポリマーが酸基を有する場合、酸基は、塩基性化合物で中和されていても良く、この場合、特に、アミノ基、アミジン基、グアニジン基等の塩基性窒素を含有する化合物で中和されていることが好ましい。更に、塩基性窒素を含有する化合物がエチレン性不飽和基を有することも好ましい。具体的な化合物としては、WO2007/057442公報記載の化合物が挙げられる。

## 【0081】

本発明に用いられる他のバインダーポリマーは更に架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に画像記録層中で起こるラジカル重合反応の過程で他のバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基が好ましい。

## 【0082】

他のバインダーポリマーは、例えば、その架橋性基にフリーラジカル(重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する

10

20

30

40

50

。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0083】

他のバインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、他のバインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.01～10.0mmol、より好ましくは0.05～5.0mmol、最も好ましくは0.1～2.0mmolである。

【0084】

本発明に用いられる他のバインダーポリマーは、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、（メタ）アクリル酸アルキルまたはアラルキルエステルの重合単位を有していてもよい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。（メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【0085】

他のバインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～1.0であるのが好ましい。

他のバインダーポリマーを使用する場合も、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、画像記録層の全固形分に対して、他のバインダーポリマーとポリビニルブチラルの総質量が、5～75質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましく、10～60質量%であるのが更に好ましい。

また、後述する重合性化合物と他のバインダーポリマーとポリビニルブチラルの総質量は、画像記録層の全固形分に対して、80質量%以下であることが好ましい。80質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～75質量%である。

他のバインダーポリマーを使用する場合、ポリビニルブチラルと他のバインダーポリマーとの質量比（ポリビニルブチラル/他のバインダーポリマー）は、0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることが更に好ましく、1.0以上であることが最も好ましい。また、該質量比は、100以下であることが好ましく、50以下であることが更に好ましく、20以下であることが最も好ましい。

【0086】

本発明においては、平版印刷版原版の画像記録層中の重合性化合物と他のバインダーポリマーとポリビニルブチラルの総質量の割合を調節することにより、現像液の画像記録層への浸透性がより向上し、現像性が更に向上する。即ち、画像記録層中の重合性化合物とバインダーポリマー（ポリビニルブチラルと他のバインダーポリマーとの総和）との質量比は、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.25～4.5、最も好ましくは2～4である。

【0087】

（重合開始剤）

本発明で使用される平版印刷版原版の画像記録層には重合開始剤（以下、開始剤化合物とも称する）を含有する。本発明においては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

【0088】

本発明における開始剤化合物としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オニウム塩、ト

10

20

30

40

50

リハロメチル化合物及びメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリールビイミダゾール化合物が好ましい。上記の重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

【0089】

ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2-ビス(o,o-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

10

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物は、後述する300~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

【0090】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750~1400nm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。

20

【0091】

その他の重合開始剤としては、特開2007-206217号公報の段落番号〔0071〕~〔0129〕に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0092】

本発明における重合開始剤は単独若しくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における画像記録層中の重合開始剤の使用量は画像記録層全固形分の質量に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。更に好ましくは1.0質量%~10質量%である。

30

【0093】

(重合性化合物)

本発明における画像記録層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。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もつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用

40

50

することも可能である。

【0094】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

10

【0095】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

20

【0096】



(ただし、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

【0097】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

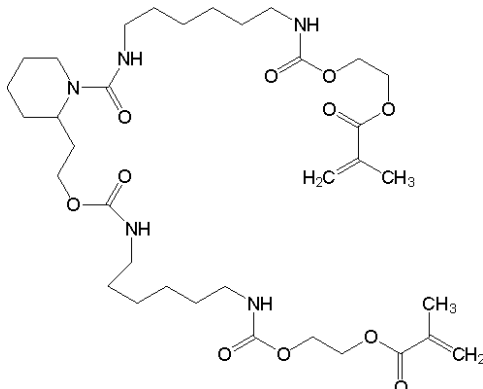
30

【0098】

また、特表2007-506125号公報に記載の光-酸化可能な重合性化合物も好適であり、少なくとも1個のウレア基及び/又は第三級アミノ基を含有する重合可能な化合物が特に好ましい。具体的には、下記の化合物が挙げられる。

【0099】

【化5】



40

【0100】

50

これらの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、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5～75質量%、更に好ましくは25～70質量%、特に好ましくは30～60質量%の範囲で使用される。

【0101】

(増感色素)

【0102】

本発明における平版印刷版原版の画像記録層は、増感色素を含有することが好ましい。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300～450nm又は750～1400nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

10

【0103】

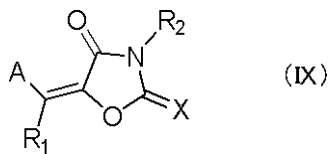
300～450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、等を挙げることができる。

【0104】

300nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0105】

【化6】



20

【0106】

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

30

【0107】

一般式(IX)について更に詳しく説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の具体例としては特開2007-58170の段落番号〔0035〕～〔0043〕に記載の基を好ましく挙げることができる。

【0108】

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

40

【0109】

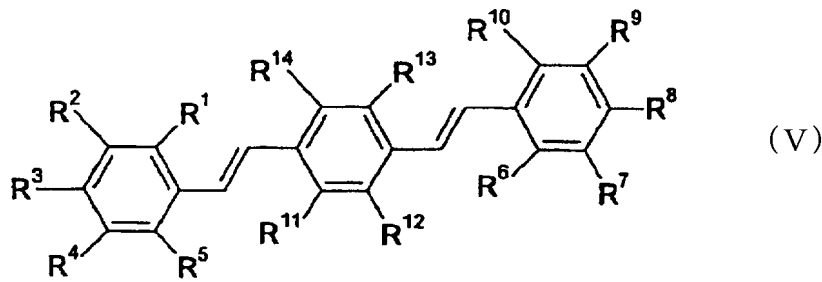
このような増感色素の具体例としては特開2007-58170の段落番号〔0047〕～〔0053〕に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0110】

更に、下記一般式(V)～(VI)で示される増感色素も用いることができる。

【0111】

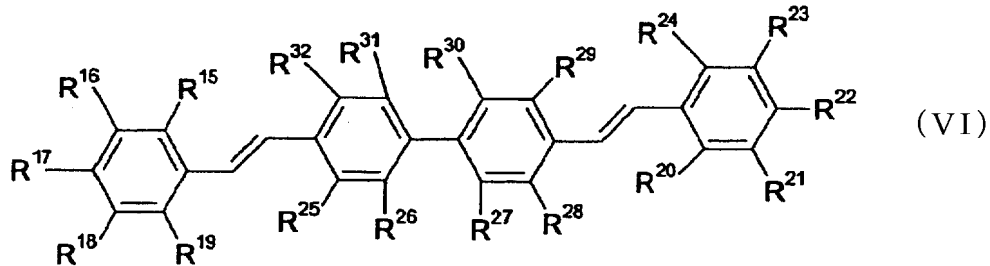
【化7】



【0112】

10

【化8】



【0113】

20

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

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

【0114】

また、特開2007-171406号公報、特開2007-206216号公報、特開2007-206217号公報、特開2007-225701号公報、特開2007-225702号公報、特開2007-316582号公報、特開2007-328243号公報に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

30

【0115】

続いて、本発明にて好適に用いられる750~1400nmに極大吸収を有する増感色素(以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある)について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【0116】

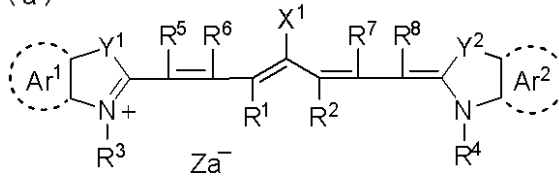
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

40

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式(a)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0117】

【化9】  
一般式 (a)



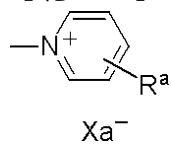
【0118】

一般式 (a) 中、 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$  又は以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$  は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 $L^1$  は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子 (N、S、O、ハロゲン原子、Se) を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。 $X_a^-$  は後述する  $Z_a^-$  と同様に定義され、 $R^a$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

10

【0119】

【化10】



【0120】

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

20

【0121】

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

30

40

【0122】

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

【0123】

また、特に好ましい他の例として更に、前記した特開 2002-278057 号に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0124】

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

50

」(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。

#### 【0125】

これら増感色素の好ましい添加量は、画像記録層の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、更に好ましくは0.1～20質量部、最も好ましくは0.2～10質量部の範囲である。

#### 【0126】

<その他の画像記録層成分>

画像記録層は、更に連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

本発明の画像記録層には、特に、チオール化合物(例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類、等)を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。チオール化合物の具体例は、例えば、特開2008-276155号公報の段落番号[0212]～[0216]に記載されている。

本発明の画像記録層には、更に、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性と耐刷性両立の為のマイクロカプセル、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、画像記録層の製造中又は保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機微粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上の為の共増感剤や連鎖移動剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開2007-206217号公報の段落番号[0161]～[0215]に記載の化合物を使用することができる。

#### 【0127】

<画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、 $\gamma$ -ブチラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

#### 【0128】

また塗布、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、0.3～3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、パーコーター塗布、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。

#### 【0129】

[支持体]

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状な親水性支持体であればよい。特に、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理(電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理)、化学的粗面化処理(化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理)が挙げられる。これらの処理については、特開2007-206217号公報の段落番号[0241]～[0245]に記載された方

10

20

30

40

50

法を好ましく用いることができる。

支持体は、中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

支持体の厚さは $0.1 \sim 0.6 \text{mm}$ であるのが好ましく、 $0.15 \sim 0.4 \text{mm}$ であるのがより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{mm}$ であるのが更に好ましい。

#### 【0130】

(支持体親水化处理、下塗り層)

本発明の平版印刷版原版においては、非画像部領域の親水性を向上させ印刷汚れを防止するために、支持体表面の親水化处理を行ったり、支持体と画像記録層との間に下塗り層を設けることも好適である。

#### 【0131】

支持体表面の親水化处理としては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液に浸漬処理又は電解処理するアルカリ金属シリケート処理、フッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、ポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられるが、ポリビニルホスホン酸水溶液に浸漬処理する方法が好ましく用いられる。

#### 【0132】

下塗り層としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。これらの化合物は、画像記録層との密着性を向上させる為に、更に重合性基を含有することが好ましい。更にエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

これらの化合物は低分子でも高分子ポリマーであってもよい。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などが好適に挙げられる。

最も好ましい下塗り層としては、特開2005-238816号公報、特開2005-125749号公報、特開2006-239867号公報、特開2006-215263号公報記載の架橋性基(好ましくは、エチレン性不飽和結合基)、支持体表面に相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものが挙げられる。

#### 【0133】

下塗り層の塗布量(固形分)は、 $0.1 \sim 100 \text{mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 30 \text{mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

#### 【0134】

(バックコート層)

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、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のが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0135】

[実施例1~35、比較例1~9]

以下、高分子化合物についての繰り返し単位の比は、モル比である。

[平版印刷版原版(1)、(2)、(R-1)~(R-3)の作製]

<支持体の作製>

10

20

30

40

50

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050,調質H16)を65℃に保たれた5質量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10質量%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の塩酸水溶液中で、25℃、電流密度100A/dm<sup>2</sup>の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5質量%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15質量%硫酸水溶液溶液中で、25℃、電流密度10A/dm<sup>2</sup>、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行い、更に1質量%ポリビニルホスホン酸水溶液を用いて75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。その表面粗さを測定したところ、0.44μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

10

【0136】

<画像記録層1の形成>

前記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、90℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の画像記録層1を形成した。

【0137】

<画像記録層塗布液(1)>

- ・下記バインダーポリマー(1)(質量平均分子量:5万) 0.04g
- ・下記バインダーポリマー(2)(質量平均分子量:8万) 0.30g
- ・下記重合性化合物(1) 0.17g
- (PLEX6661-O、デグサジャパン製)
- ・下記重合性化合物(2) 0.51g
- ・下記増感色素(1) 0.03g
- ・下記増感色素(2) 0.015g
- ・下記増感色素(3) 0.015g
- ・下記重合開始剤(1) 0.13g
- ・連鎖移動剤:メルカプトベンゾチアゾール 0.01g
- ・フタロシアン顔料の分散物 0.40g

20

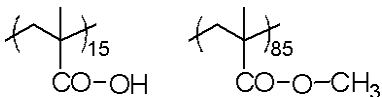
(顔料:15質量部、分散剤(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(質量平均分子量:6万、共重合モル比:83/17)):10質量部、シクロヘキサノン:15質量部)

30

- ・熱重合禁止剤 0.01g
- N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩
- ・下記水溶性フッ素系界面活性剤(1) 0.001g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 3.5g
- ・メチルエチルケトン 8.0g

【0138】

【化11】

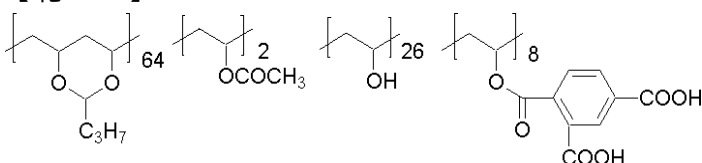


40

バインダーポリマー(1) (酸価=85mg KOH/g)

【0139】

【化12】

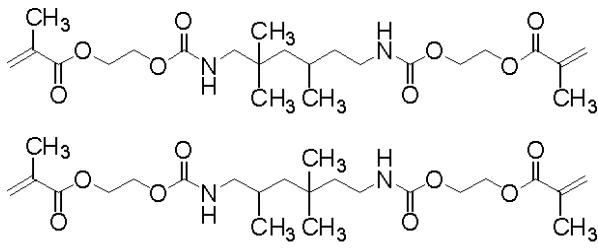


バインダーポリマー(2) (酸価=66mg KOH/g)

50

【 0 1 4 0 】

【 化 1 3 】



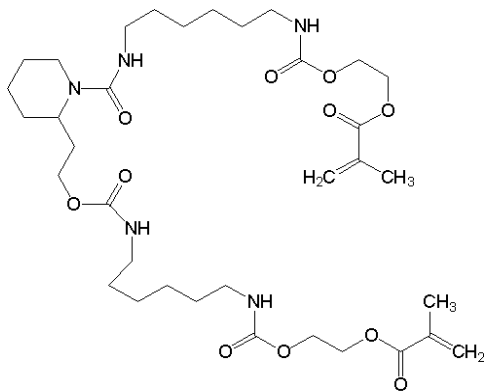
[上記異性体の混合物]

重合性化合物 (1)

10

【 0 1 4 1 】

【 化 1 4 】

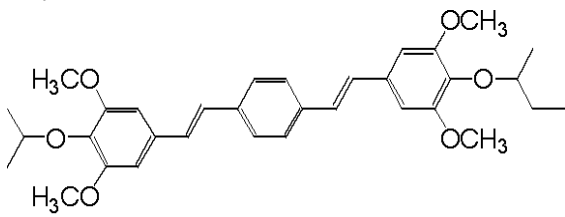


重合性化合物 (2)

20

【 0 1 4 2 】

【 化 1 5 】

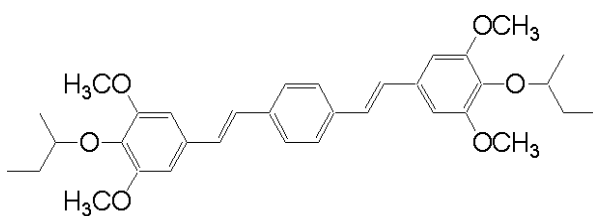


増感色素 (1)

30

【 0 1 4 3 】

【 化 1 6 】

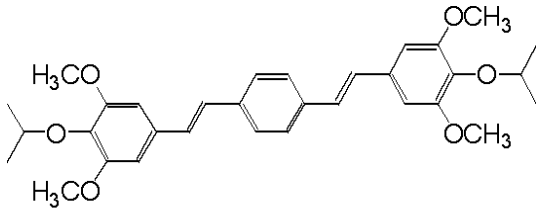


増感色素 (2)

40

【 0 1 4 4 】

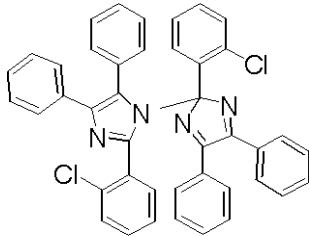
## 【化17】



増感色素 (3)

## 【0145】

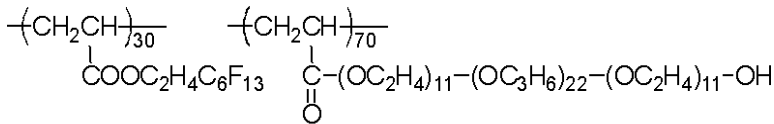
## 【化18】



重合開始剤 (1)

## 【0146】

## 【化19】



フッ素系界面活性剤 (1)

## 【0147】

## &lt; 保護層1の形成 &gt;

前記画像記録層1上に、下記組成よりなる保護層塗布液(1)を、乾燥塗布量が1.2 g/m<sup>2</sup>となるようにバーを用いて塗布した後、125、70秒で間乾燥して保護層1を形成し、平版印刷版原版(1)を得た。

## 【0148】

## 保護層塗布液(1)

・PVA-205	0.658 g	
(部分加水分解ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、鹸化度=86.5-89.5モル%、粘度=4.6-5.4 mPa·s(20、4質量%水溶液中))		
・PVA-105	0.142 g	
(完全加水分解ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、鹸化度=98.0-99.0モル%、粘度=5.2-6.0 mPa·s(20、4質量%水溶液中))		
・ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル(1/1))(質量平均分子量7万)	0.001 g	40
・界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)	0.002 g	
・水	1.3 g	

## 【0149】

## &lt; 画像記録層2の形成 &gt;

## &lt; 画像記録層2の形成 &gt;

上記画像記録層塗布液(1)を下記画像記録層塗布液(2)にする以外、平版印刷版原版(1)と同様の方法で画像記録層2を形成した。更に平版印刷版原版(1)と同様の方法で保護層塗布液(1)を用いて保護層1を形成し、平版印刷版原版(2)を得た。

## 【0150】

## &lt; 画像記録層塗布液(2) &gt;

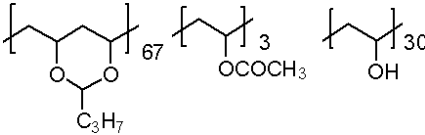
10

20

30

40

50

・上記バインダーポリマー(1)(質量平均分子量:5万)	0.04g	
・下記バインダーポリマー(3)(質量平均分子量:8万)	0.30g	
・上記重合性化合物(1)	0.17g	
(PLEX6661-O、デグサジャパン製)		
・上記重合性化合物(2)	0.51g	
・上記増感色素(1)	0.03g	
・上記増感色素(2)	0.015g	
・上記増感色素(3)	0.015g	
・上記重合開始剤(1)	0.13g	
・連鎖移動剤:メルカプトベンゾチアゾール	0.01g	10
・フタロシアニン顔料の分散物	0.40g	
(顔料:15質量部、分散剤(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(質量平均分子量:6万、共重合モル比:83/17)):10質量部、シクロヘキサノン:15質量部)		
・熱重合禁止剤	0.01g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩		
・上記水溶性フッ素系界面活性剤(1)	0.001g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.5g	
・メチルエチルケトン	8.0g	
【0151】		20
【化20】		
		
バインダーポリマー(3)		
【0152】		
<画像記録層3の形成>		
実施例1の画像記録層塗布液(1)を下記画像記録層塗布液(3)にする以外、平版印刷版原版(1)と同様の方法で画像記録層3を形成した。更に平版印刷版原版(1)と同様の方法で保護層塗布液(1)を用いて保護層1を形成し、比較用平版印刷版原版(R-1)を得た。		30
【0153】		
<画像記録層塗布液(3)>		
・上記バインダーポリマー(1)(質量平均分子量:5万)	0.34g	
・上記重合性化合物(1)	0.17g	
(PLEX6661-O、デグサジャパン製)		
・上記重合性化合物(2)	0.51g	
・上記増感色素(1)	0.03g	
・上記増感色素(2)	0.015g	40
・上記増感色素(3)	0.015g	
・上記重合開始剤(1)	0.13g	
・連鎖移動剤:メルカプトベンゾチアゾール	0.01g	
・フタロシアニン顔料の分散物	0.40g	
(顔料:15質量部、分散剤(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(質量平均分子量:6万、共重合モル比:83/17)):10質量部、シクロヘキサノン:15質量部)		
・熱重合禁止剤	0.01g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩		
・上記水溶性フッ素系界面活性剤(1)	0.001g	50

- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 3 . 5 g
- ・ メチルエチルケトン 8 . 0 g

## 【 0 1 5 4 】

比較用平版印刷版原版 ( R - 1 ) と同様の方法で、画像記録層 3 を形成し、その後、保護層 1 の代わりに、下記保護層塗布液 ( 2 ) を用いて保護層 2 を形成し、比較用平版印刷版原版 ( R - 2 ) を得た。

## 【 0 1 5 5 】

保護層塗布液 ( 2 )

- ・ ポリビニルピロリドン ( K 3 0 ) 0 . 8 0 0 g  
( 和光純薬工業 ( 株 ) 、質量平均分子量 4 0 万 )
- ・ 界面活性剤 ( エマレックス 7 1 0 、日本エマルジョン ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 2 g
- ・ 水 1 3 g

10

## 【 0 1 5 6 】

平版印刷版原版 ( 1 ) と同様の方法で、画像記録層 1 を形成し、その後、保護層 1 の代わりに、上記保護層塗布液 ( 2 ) を用いて保護層 2 を形成し、平版印刷版原版 ( R - 3 ) を得た。

## 【 0 1 5 7 】

( 1 ) 露光、現像及び印刷

前記の平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製 Violet 半導体レーザープレートセッター Vx9600 ( InGaN 系半導体レーザー 4 0 5 n m ± 1 0 n m 発光 / 出力 3 0 m W を搭載 ) により画像露光を実施した。画像描画は、解像度 2 4 3 8 d p i で、富士フイルム ( 株 ) 製 FM スクリーン ( T A F F E T A 2 0 ) を用い、5 0 % の平網を、版面露光量 0 . 0 5 m J / c m <sup>2</sup> で実施した。

20

次いで、下記組成の現像液 ( 1 ) ~ ( 2 7 ) 、 ( R - 1 ) ~ ( R - 6 ) を用い、図 1 に示す構造の自動現像処理機にて、プレヒート 1 0 0 、 1 0 秒、現像液中への浸漬時間 ( 現像時間 ) が、2 0 秒となる搬送速度にて現像処理を実施した。

ここで、自動現像処理機は、平版印刷版原版 ( 以下「 P S 版」という。 ) 1 を現像前に全面加熱処理する前加熱部 4 、 P S 版 1 を現像する現像部 6 、現像後の P S 版 1 を乾燥する乾燥部 1 0 を備えている。画像露光された P S 版 1 は、搬入口から搬入ローラ 1 2 により前加熱部 4 に搬入され、加熱室 5 において加熱処理される。加熱室 5 には、串ローラ 1 4 が設けられている。また、加熱室 5 には図示しない発熱手段、温風供給手段等の加熱手段が設けられている。次いで、 P S 版 1 は、搬送ローラ 1 6 により現像部 6 へ搬送される。現像部 6 の現像槽 2 0 内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ 2 2 、ブラシローラ 2 4 、スクイズローラ 2 6 が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ 2 8 が備えられている。 P S 版 1 は搬送ローラ 2 2 により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシローラ 2 4 を回転させることにより P S 版 4 の非画像部の除去を行なって現像処理される。現像処理された P S 版 1 はスクイズローラ ( 搬出ローラ ) 2 6 により次の乾燥部 1 0 へ搬送される。

30

乾燥部 1 0 は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ 3 6 、一對の串ローラ 3 8 が設けられている。また、乾燥部 1 0 には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部 1 0 には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥された P S 版 1 は排出口から排出されて、 P S 版に対する自動現像装処理が完了する。

40

## 【 0 1 5 8 】

実施例で使用した自動現像処理機は、ポリブチレンテレフタレート製の繊維 ( 毛の直径 2 0 0 μ m 、毛の長さ 1 7 m m ) を植え込んだ外径 5 0 m m のブラシローラを 1 本有し、搬送方向と同一方向に毎分 2 0 0 回転 ( ブラシの先端の周速 0 . 5 2 m / s e c ) させた。処理液の温度は 3 0 であった。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は 8 0 であった。

次いで、現像後の平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機 S O R - M に取り付け、湿

50

し水（EU-3（富士フィルム（株）製エッチ液）/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

## 【0159】

<現像液（1）～（27）、比較用現像液（R-1）～（R-6）>	
水	88.6 g
表1記載の特定化合物	X g（表1参照）
下記ノニオン界面活性剤1（W-1）	Y1 g（表1参照）
下記ノニオン界面活性剤2（W-2）	Y2 g（表1参照）
下記ノニオン界面活性剤3（W-3）	Y3 g（表1参照）
下記アニオン界面活性剤4（W-4）	Y4 g（表1参照）
N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン	1.0 g
トリエタノールアミン	0.5 g
グルコン酸ナトリウム	1.0 g
クエン酸3ナトリウム	0.5 g
エチレンジアミンテトラアセテート4ナトリウム塩	0.05 g
下記水溶性高分子化合物（H-1）	Y5 g（表1参照）

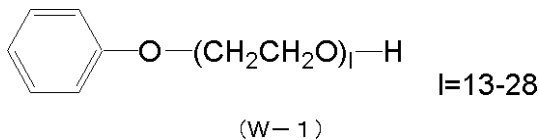
\*上記組成の現像液に、リン酸を添加し、pHを7.0に調整した。

## 【0160】

表1中の界面活性剤（W-1）、（W-2）、（W-3）、（W-4）及び水溶性高分子化合物（H-1）は以下の通りである。ただし、界面活性剤（W-1）、（W-2）は、それぞれ、下記l、mの値が下記範囲内で異なる化合物の混合物である。

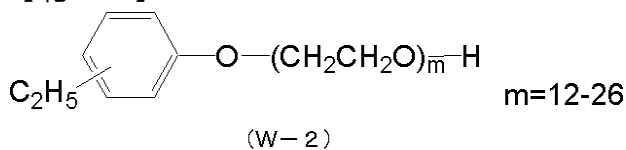
## 【0161】

## 【化21】



## 【0162】

## 【化22】



## 【0163】

W-3：エマレックス710（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、日本エマルジョン（株）製）

W-4：エレミノールMON-2（アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムとアルキルジフェニルエーテルモノスルホン酸ナトリウムの混合物、三洋化成工業（株）社製、47wt%水溶液）

H-1：ポリスチレンスルホン酸（Versa TL77（30%溶液）、Alcochemical社製）

## 【0164】

## (2) 評価

<現像性>

平版印刷版原版を上記の通り露光、現像を行った。現像処理後に、平版印刷版の非画像部を目視確認し、画像記録層の残存を評価した。評価は、以下の基準で実施した。

## 【0165】

（現像性）

：画像記録層の残存が全くなく良好な現像性（注視しても、画像記録層の残存が確

10

20

30

40

50

認できない)

：画像記録層の残存がほとんどなく良好な現像性（注視すれば、画像記録層の残存を確認できる）

：画像記録層の残存が確認されるが許容できる場合

×：画像記録層が残存し、現像不良

【0166】

<印刷画像形成性>

平版印刷版を上記の通り印刷を行い、1000枚目の印刷物において、非画像部の汚れ、平網画像のムラ（インキ濃度のムラ）を評価した。

【0167】

10

（汚れ）

：非画像部にインキ汚れが全くなく良好な場合（注視しても、インキ汚れを確認できない）

：非画像部にインキ汚れがほとんどなく良好な場合（注視すれば、インキ汚れが確認される）

：非画像部にインキ汚れが確認されるが許容できる場合

×：非画像部にインキ汚れがある場合

【0168】

（ムラ）

：平網画像にインキ濃度ムラが全くなくキレイな場合（注視しても、インキ濃度ムラを確認できない）

20

：平網画像にインキ濃度ムラがほとんどなくキレイな場合（注視すれば、インキ濃度ムラが確認される）

：平網画像にインキ濃度ムラが確認されるが許容できる場合

×：平網画像にインキ濃度ムラがある場合

【0169】

<処理性>

上記の通り、自動現像処理機で、各々の平版印刷版原版の500m<sup>2</sup>を現像処理した際に、自動現像機の漕壁に付着したカスの発生状況を観察した。

【0170】

30

（カス）

：カスの発生が全くなく処理液がキレイな場合（注視しても、カスが確認できない）

：カスの発生がほとんどなく処理液がキレイな場合（注視すれば、カスが確認される）

：カスの発生が確認されるが許容できる場合

×：カスの発生が顕著であり許容できない場合

【0171】

<耐刷性>

印刷枚数を増やしていくと徐々に平版印刷版上に形成された画像記録層の画像が磨耗しインキ受容性が低下するため、これに伴い、印刷用紙における画像のインキ濃度が低下する。そこで、インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。

40

【0172】

【表 1】

表1

現像液	特定化合物			界面活性剤 <sup>g)</sup>				水溶性高分子化合物 <sup>g)</sup>
	種類	質量 <sup>g)</sup>	質量% <sup>*</sup>	W-1 <sup>(質量:Y1g)</sup>	W-2 <sup>(質量:Y2g)</sup>	W-3 <sup>(質量:Y3g)</sup>	W-4 <sup>(質量:Y4g)</sup>	H-1 <sup>(質量:Y5g)</sup>
(1)	NaSCN	25.0	20.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(2)	NaSCN	10.0	9.1	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(3)	NaSCN	5.0	4.8	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(4)	NaSCN	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(5)	NaSCN	0.4	0.4	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(6)	Ca(SCN) <sub>2</sub>	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(7)	NH <sub>4</sub> SCN	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(8)	2-プロパノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(9)	シクロヘキサノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(10)	1-オクタノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(11)	1-デカノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(12)	シクロヘキサノン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(13)	2-ブタノン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(14)	2-ヘキサノン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(15)	4-オクタノン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(16)	ピリジン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(17)	キノリン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(18)	フェノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(19)	1-ナフトール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(20)	NaSCN	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	5.8	1.0
(21)	NaSCN	1.0	1.0	2.4	0.0	1.0	2.4	1.0
(22)	2-プロパノール	1.0	1.0	2.4	0.0	1.0	2.4	1.0
(23)	シクロヘキサノン	1.0	1.0	2.4	0.0	1.0	2.4	1.0
(24)	ピリジン	1.0	1.0	2.4	0.0	1.0	2.4	1.0
(25)	フェノール	1.0	1.0	2.4	0.0	1.0	2.4	1.0
(26)	NaSCN	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
(27)	NaSCN	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	0.0
(R-1)	なし			2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(R-2)	メタノール	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(R-3)	アセトン	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(R-4)	NaCl	1.0	1.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(R-5)	NaSCN	30.0	23.0	2.4	2.4	1.0	0.0	1.0
(R-6)	なし			0.0	0.0	0.0	0.0	1.0

\* 現像処理液に対する含有割合を表す。

【 0 1 7 3 】

10

20

【表 2】

表2

実施例	平版印刷版 原版	現像液	評価				
			現像性	非画像部の 汚れ	平網画像 のムラ	処理性	耐刷性 (万枚)
実施例1	(1)	(1)	◎	○	△	◎	6.5
実施例2	(1)	(2)	◎	○	△	◎	7.0
実施例3	(1)	(3)	◎	○	△	◎	8.0
実施例4	(1)	(4)	◎	○	○	◎	9.0
実施例5	(1)	(5)	◎	○	◎	◎	10.0
実施例6	(1)	(6)	◎	○	○	◎	9.0
実施例7	(1)	(7)	◎	○	○	◎	9.0
実施例8	(1)	(8)	○	○	○	○	8.0
実施例9	(1)	(9)	○	○	○	○	8.0
実施例10	(1)	(10)	○	○	○	△	8.0
実施例11	(1)	(11)	△	○	○	△	7.0
実施例12	(1)	(12)	○	○	○	◎	8.0
実施例13	(1)	(13)	○	○	○	◎	8.0
実施例14	(1)	(14)	△	○	○	○	8.0
実施例15	(1)	(15)	○	○	○	○	8.0
実施例16	(1)	(16)	○	○	○	△	8.0
実施例17	(1)	(17)	△	○	○	△	8.0
実施例18	(1)	(18)	△	○	○	○	8.0
実施例19	(1)	(19)	△	○	○	△	8.0
実施例20	(1)	(20)	○	△	○	○	10.0
実施例21	(1)	(21)	◎	○	○	◎	10.0
実施例22	(1)	(22)	○	○	○	○	9.0
実施例23	(1)	(23)	○	○	○	◎	9.0
実施例24	(1)	(24)	○	○	○	△	9.0
実施例25	(1)	(25)	△	○	○	○	9.0
実施例26	(1)	(26)	△	△	△	△	10.0
実施例27	(1)	(27)	◎	△	○	◎	9.0
実施例28	(2)	(4)	△	○	○	○	9.5
実施例29	(2)	(20)	△	△	○	△	10.0
実施例30	(2)	(21)	△	○	○	△	10.0
実施例31	(2)	(22)	△	○	○	△	9.0
実施例32	(2)	(23)	△	○	○	△	9.0
実施例33	(2)	(24)	△	○	○	△	9.0
実施例34	(2)	(25)	△	○	○	△	9.0
実施例35	(2)	(27)	△	△	○	△	9.0
比較例1	(1)	(R-1)	×	×	○	×	10.0
比較例2	(1)	(R-2)	△	△	△	×	7.0
比較例3	(1)	(R-3)	△	△	△	×	7.0
比較例4	(1)	(R-4)	×	×	△	×	10.0
比較例5	(1)	(R-5)	◎	×	×	◎	5.0
比較例6	(1)	(R-6)	×	×	△	×	10.0
比較例7	(R-1)	(5)	◎	○	◎	◎	2.0
比較例8	(R-2)	(5)	◎	○	◎	◎	1.0
比較例9	(R-3)	(5)	○	○	◎	○	4.0

10

20

30

## 【 0 1 7 4 】

表2の結果から、画像記録層にポリビニルブチラールを含有させ、保護層にポリビニルアルコールを含有させるとともに、本発明における特定化合物を特定割合で含有する現像液を使用することにより、現像性、印刷画像形成性及び耐刷性に優れ、かつ、現像液の処理性が高いことが分かった。

また、界面活性剤を含有する現像液を使用することにより、現像性、印刷画像形成性及び耐刷性をより向上できることが分かった。

40

また、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤の両方を含有する現像液を用いることにより、優れた耐刷性を維持しながら、現像性を向上できることが分かった。

また、水溶性高分子を含有する現像液を用いることにより、非画像部の汚れをより低減できることが分かった。

また、酸基を有するポリビニルブチラールを使用することにより、現像性をより向上できることが分かった。

## 【 符号の説明 】

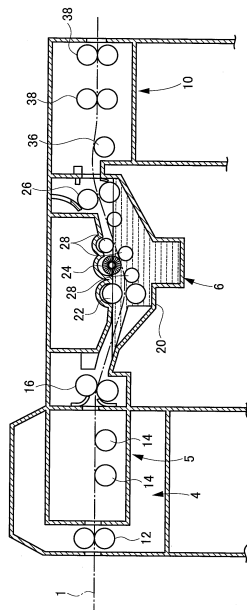
## 【 0 1 7 5 】

1 平版印刷版原版

50

- 4 前加熱部
- 5 加熱室
- 6 現像部
- 10 乾燥部
- 12 搬入ローラ
- 14 串ローラ
- 16 搬送ローラ
- 20 現像槽
- 22 搬送ローラ
- 24 ブラシローラ
- 26 スクイズローラ
- 28 バックアップローラ
- 36 ガイドローラ
- 38 串ローラ

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-139828(JP,A)  
特開2002-162741(JP,A)  
特開2002-196505(JP,A)  
特開2006-065321(JP,A)  
特開2005-301242(JP,A)  
特開2001-318463(JP,A)  
特開2000-206693(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/42