

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7528223号
(P7528223)

(45)発行日 令和6年8月5日(2024.8.5)

(24)登録日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(51)国際特許分類

B 4 1 N	1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 C	1/10 (2006.01)	B 4 1 C	1/10
B 4 1 M	1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06
G 0 3 F	7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 5

請求項の数 21 (全128頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-537966(P2022-537966)
 (86)(22)出願日 令和3年7月15日(2021.7.15)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/026683
 (87)国際公開番号 WO2022/019217
 (87)国際公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)
 審査請求日 令和5年1月19日(2023.1.19)
 (31)優先権主張番号 特願2020-124466(P2020-124466)
 (32)優先日 令和2年7月21日(2020.7.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2021-2134(P2021-2134)
 (32)優先日 令和3年1月8日(2021.1.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2021-61163(P2021-61163)
 最終頁に続く

(73)特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74)代理人 110001519
 弁理士法人太陽国際特許事務所
 難波 優介
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
 富士フィルム株式会社内
 (72)発明者 榎本 和朗
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
 富士フィルム株式会社内
 (72)発明者 小山 一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
 富士フィルム株式会社内
 (72)発明者 阪口 彰

最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bを含み、
 前記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長が830nmを超え、前記赤外線吸収剤Bの最大吸
 収波長が830nm以下であり、

前記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と前記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長の差が5nm
 ~50nmであり、

エネルギー密度110mJ/cm²にて波長830nmの赤外線による露光を行った場合の、前記露光を行った部分における前記露光前と前記露光後25~70%RHの条件下
 て24時間保管後との明度変化L_uが、3.0以上である

機上現像型平版印刷版原版。

【請求項2】

支持体上に画像記録層を有し、

前記画像記録層が、前記赤外線吸収剤A、及び、前記赤外線吸収剤Bを含む請求項1に
 記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項3】

支持体と、画像記録層と、最外層と、をこの順で有し、

前記画像記録層が、赤外線吸収剤Aを含み、

前記最外層が、赤外線吸収剤Bを含む請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項4】

支持体上に画像記録層を有し、

前記画像記録層が、赤外線吸収剤A、赤外線吸収剤B、及び、酸発色剤を含み、

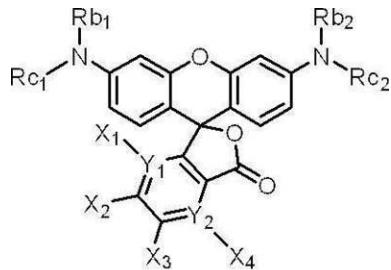
前記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と前記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長とが異なり、

前記酸発色剤が、下記式(Le-8)で表される化合物を含み、

エネルギー密度110mJ/cm²にて波長830nmの赤外線による露光を行った場合の、前記露光を行った部分における前記露光前と前記露光後25~70%RHの条件下で24時間保管後との明度変化Lが、3.0以上である、

機上現像型平版印刷版原版。

【化1】



10

式(Le-8)中、X₁~X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Rb₁及びRb₂はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、Rc₁及びRc₂はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

20

【請求項5】

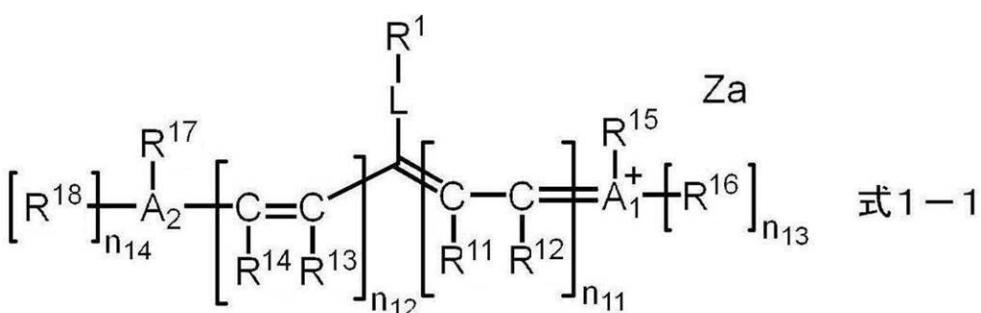
前記赤外線吸収剤Bが、赤外線露光に起因して分解する分解型赤外線吸収剤である請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項6】

前記分解型赤外線吸収剤が、下記式1-1で表される化合物である請求項5に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化2】

30



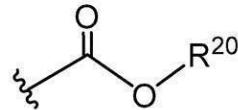
40

式1-1中、R¹は下記式2-1~式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹¹~R¹⁸はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-SR^c、又は-NR^dR^eを表し、R^a~R^eはそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、A₁、A₂及び複数のR¹¹~R¹⁸が連結して単環又は多環を形成してもよく、A₁及びA₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、n₁₁及びn₁₂はそれぞれ独立に、0~5の整数を表し、ただし、n₁₁及びn₁₂の合計は2以上であり、n₁₃及びn₁₄はそれぞれ独立に、0又は1を表し、Lは酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)-を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Zaは電荷を中和する対イ

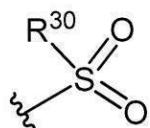
50

オンを表す。

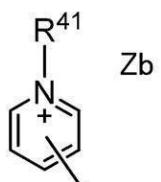
【化3】



式2-1



式3-1



式4-1

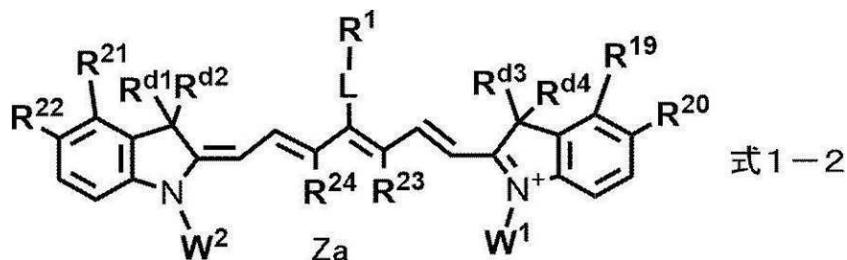
10

式2-1～式4-1中、R²⁰、R³⁰、R⁴¹及びR⁴²はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Zbは電荷を中和する対イオンを表し、波線は、前記式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

【請求項7】

前記分解型赤外線吸収剤が、下記式1-2で表される化合物である請求項6に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化4】



20

式1-2中、R¹は前記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹⁹～R²²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SRC^c、又は、-NRR^dR^eを表し、R²³及びR²⁴はそれぞれ独立に、-R^aを表し、R^a～R^eはそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、又は、R²³とR²⁴は、連結して单環又は多環を形成してもよく、Lは、酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)-を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1}～R^{d4}、W¹及びW²は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Zaは電荷を中和する対イオンを表す。

30

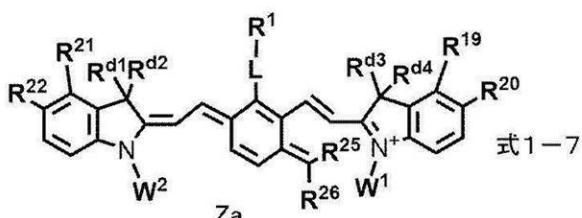
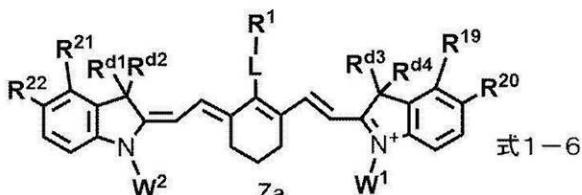
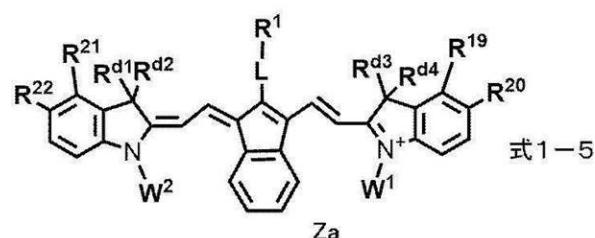
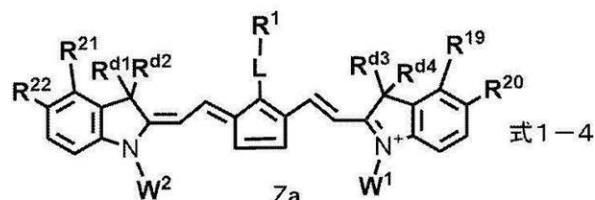
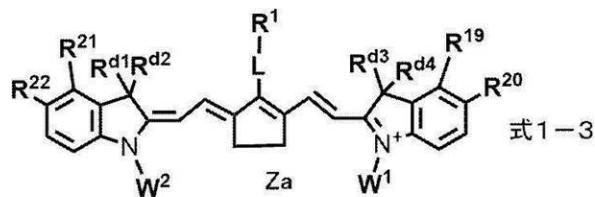
【請求項8】

前記分解型赤外線吸収剤が、下記式1-3～式1-7のいずれかで表される化合物である請求項6又は請求項7に記載の機上現像型平版印刷版原版。

40

50

【化 5】



式 1 - 3 ~ 式 1 - 7 中、R¹ は前記式 2 - 1 ~ 式 4 - 1 のいずれかで表される基を表し、R¹⁹ ~ R²² はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SR^c、又は、-NR^dR^e を表し、R²⁵ 及び R²⁶ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は -R^a を表し、R^a ~ R^e はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹ と R²⁰、R²¹ と R²²、又は、R²⁵ と R²⁶ は、連結して単環又は多環を形成してもよく、L は、酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)₂ を表し、R¹⁰ は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1} ~ R^{d4}、W¹ 及び W² はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【請求項 9】

前記画像記録層が、電子供与型重合開始剤を含む請求項 2 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 10】

前記赤外線吸収剤 A の HOMO - 前記電子供与型重合開始剤の HOMO の値が、0.6 eV 以下である請求項 9 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 11】

10

20

30

40

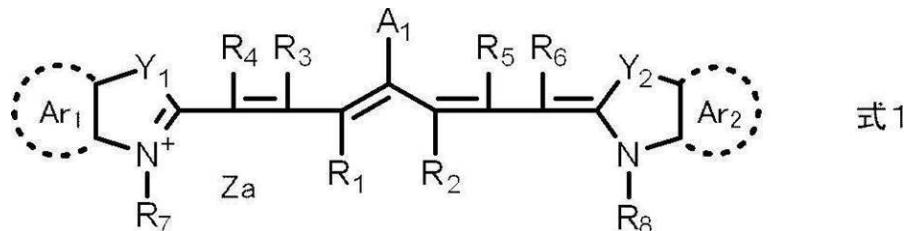
50

前記赤外線吸収剤 A の HOMO が、-5.30 eV 以下である請求項 2 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 1 2】

前記赤外線吸収剤 A が、下記式 1 で表される化合物を含む請求項 2 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化 6】



式1中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 R_3 ～ R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR₀-又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、A₁は、-NR₉R₁₀、-X₁-L₁又は後述する式2で表される基を表し、R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、X₁は酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基を表し、Z_aは電荷を中和する対イオンを表し、Ar₁及びAr₂の少なくとも一方に、下記式2で表される基を有する。

- X 式 2

式2中、Xは、ハロゲン原子、-C(=O)-X₂-R₁₁、-C(=O)-NR₁₂R₁₃、-O-C(=O)-R₁₄、-CN、-SO₂NR₁₅R₁₆、又は、パーフルオロアルキル基を表し、X₂は、単結合又は酸素原子を表し、R₁₁及びR₁₄はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、R₁₂、R₁₃、R₁₅及びR₁₆はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【請求項 1 3】

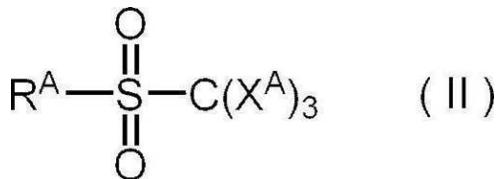
前記式2のXが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は- C (= O) OR₁₋₇である請求項1-2に記載の機上現像型平版印刷版原版。

なお、R₁₇は、アルキル基又はアリール基を表す。

【請求項 1 4】

前記画像記録層が電子受容型重合開始剤を含み、前記電子受容型重合開始剤が、下記式(II)で表される化合物を含む請求項2～請求項4のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化 7】



式(II)中、 X^A はハロゲン原子を表し、 R^A はアリール基を表す。

【請求項 15】

前記画像記録層が、酸発色剤を含む請求項2又は請求項3に記載の機上現像型平版印刷

10

20

30

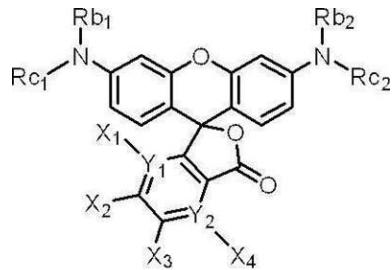
40

版原版。

【請求項 16】

前記酸発色剤が、下記式(Le-8)で表される化合物を含む請求項15に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化8】



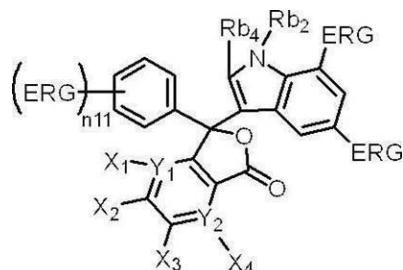
(Le-8)

式(Le-8)中、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Rb₁及びRb₂はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、Rc₁及びRc₂はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

【請求項 17】

前記酸発色剤が、下記式(Le-11)で表される化合物を含む請求項15に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【化9】



(Le-11)

式(Le-11)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、n11は、1～5の整数を表し、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、X₅～X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Ra₁は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、Rb₂及びRb₄はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

【請求項 18】

前記画像記録層が、赤外線吸収剤Cを更に含み、

前記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と前記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長と前記赤外線吸収剤Cの最大吸収波長とがいずれも異なる請求項2又は請求項3に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 19】

前記最外層が、疎水性ポリマーを含む請求項3に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 20】

請求項1～請求項19のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非

10

20

30

40

50

画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む
平版印刷版の作製方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 請求項 1 9 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む
平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

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

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

20

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（P S 版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によつて溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【0 0 0 3】

また、地球環境への関心の高まりから、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

30

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

本開示において、このような機上現像に用いることができる平版印刷版原版を、「機上現像型平版印刷版原版」という。

【0 0 0 4】

従来の平版印刷版原版としては、例えば、特許文献 1 又は 2 に記載されたものが挙げられる。

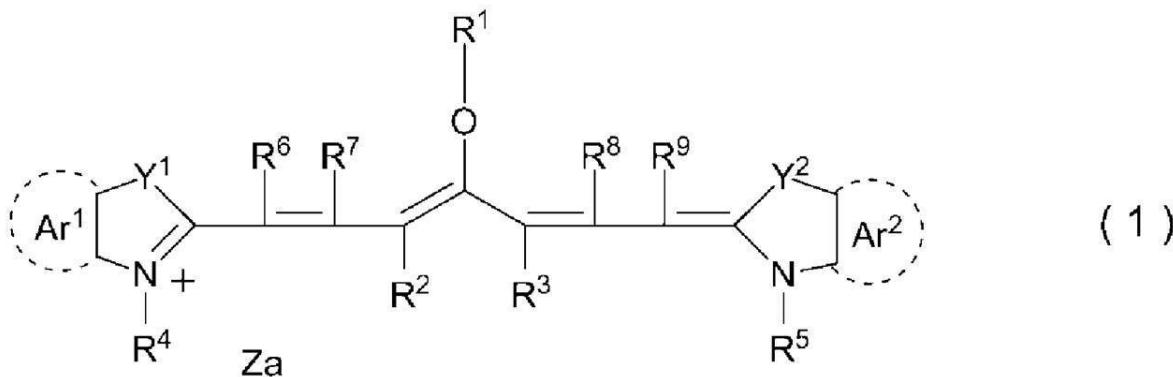
40

特許文献 1 には、画像記録層に下記式（1）で表される発色性化合物を含む平版印刷版原版が記載されている。

【0 0 0 5】

50

【化 1】



10

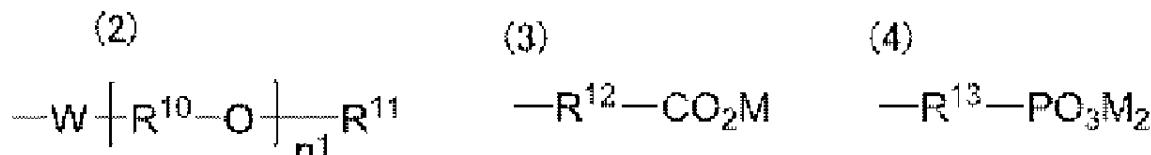
【 0 0 0 6 】

式(1)中、 R^1 は熱又は赤外線露光により R^1-O 結合が開裂する基を表す。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、あるいは R^2 及び R^3 は互いに連結して環を形成してもよい。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^0-$ 又はジアルキルメチレン基を表す。 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、アルキル基又は下記式(2)～(4)で表される基を表す。 R^6 ～ R^9 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R^0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 Za は電荷を中和するための対イオンを表す。但し、式(1)で表される化合物は、 R^4 若しくは R^5 として又は R^1 、 Ar^1 若しくは Ar^2 中に式(2)～(4)で表される基を少なくとも1つ有する。

20

〔 0 0 0 7 〕

【化 2】



30

[0 0 0 8]

式(2)～(4)中、 R^{10} は炭素数2～6のアルキレン基を表す。 W は単結合又は酸素原子を表す。 n_1 は1～45の整数を表す。 R^{11} は炭素数1～12のアルキル基又は $-C(=O)-R^{14}$ を表す。 R^{14} は炭素数1～12のアルキル基を表す。 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基を表す。 M は水素原子、 Na 原子、 K 原子又はオニウム基を表す。

〔 0 0 0 9 〕

特許文献2には、画像記録層に酸発色剤を含むネガ型平版印刷版原版が記載されている。

18

(0 0 1 0)

特許文献1：国際公開第2017/141882号

特許文献 2：米国特許出願公開第 2009 / 0269699 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

(0 0 1 1)

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる機上現像型平版印刷版原版を提供することである。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法、又は、平版印刷方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【0012】

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> 波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 2 つ以上有し、エネルギー密度 110 mJ / cm² にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後 25 ~ 70 % RH の条件にて 24 時間保管後との明度変化 L が、3.0 以上である機上現像型平版印刷版原版。

<2> 赤外線吸収剤 A、及び、赤外線吸収剤 B を含み、上記赤外線吸収剤 A の最大吸収波長と上記赤外線吸収剤 B の最大吸収波長とが異なり、エネルギー密度 110 mJ / cm² にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後 25 ~ 70 % RH の条件にて 24 時間保管後との明度変化 L が、3.0 以上である機上現像型平版印刷版原版。 10

<3> 支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、上記赤外線吸収剤 A、及び、上記赤外線吸収剤 B を含む <2> に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<4> 支持体と、画像記録層と、最外層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤 A を含み、上記最外層が、赤外線吸収剤 B を含む <2> に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<5> 上記赤外線吸収剤 A の最大吸収波長が、830 nm 超である <2> ~ <4> のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<6> 上記赤外線吸収剤 B の最大吸収波長が、830 nm 以下である <2> ~ <5> のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。 20

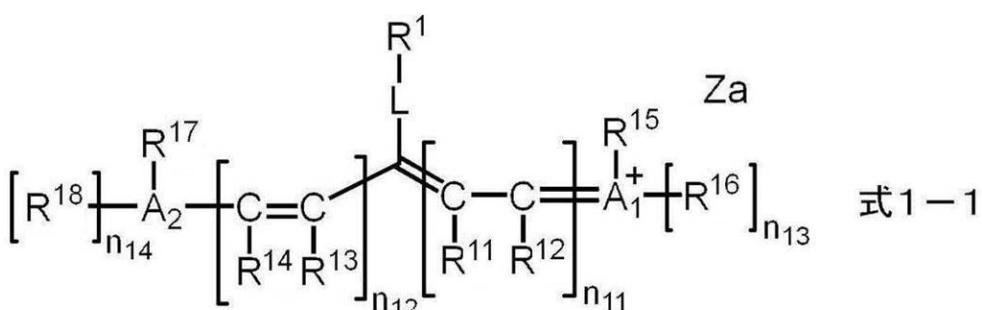
<7> 上記赤外線吸収剤 A の最大吸収波長と上記赤外線吸収剤 B の最大吸収波長の差が、5 nm ~ 50 nm である <2> ~ <6> のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<8> 上記赤外線吸収剤 B が、赤外線露光に起因して分解する分解型赤外線吸収剤である <2> ~ <7> のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<9> 上記分解型赤外線吸収剤が、下記式 1-1 で表される化合物である <8> に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0013】

【化3】

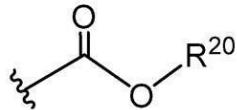


【0014】

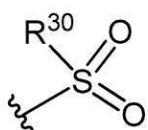
式 1-1 中、R¹ は下記式 2-1 ~ 式 4-1 のいずれかで表される基を表し、R¹¹ ~ R¹⁸ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-SR^c、又は-NR^dR^e を表し、R^a ~ R^e はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、A₁、A₂ 及び複数の R¹¹ ~ R¹⁸ が連結して単環又は多環を形成してもよく、A₁ 及び A₂ はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、n₁₁ 及び n₁₂ はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表し、ただし、n₁₁ 及び n₁₂ の合計は 2 以上であり、n₁₃ 及び n₁₄ はそれぞれ独立に、0 又は 1 を表し、L は酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)₂ を表し、R¹⁰ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Za は電荷を中和する対イオンを表す。 40

【0015】

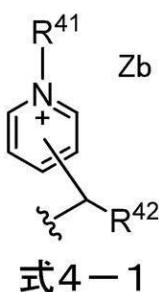
【化4】



式2-1



式3-1



式4-1

【0016】

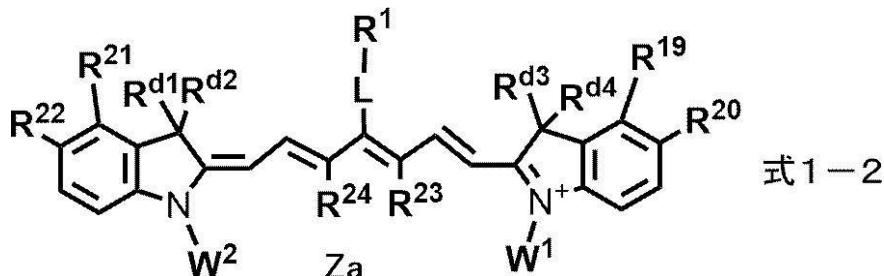
式2-1～式4-1中、R²⁰、R³⁰、R⁴¹及びR⁴²はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Zbは電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

【0017】

<10> 上記分解型赤外線吸収剤が、下記式1-2で表される化合物である<9>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0018】

【化5】



【0019】

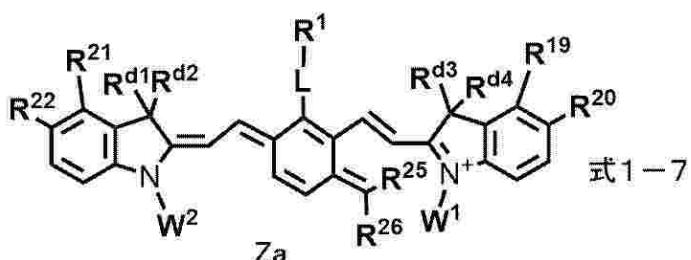
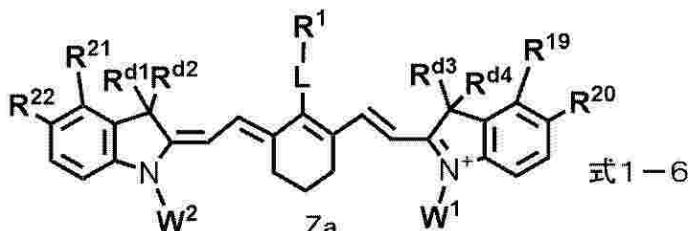
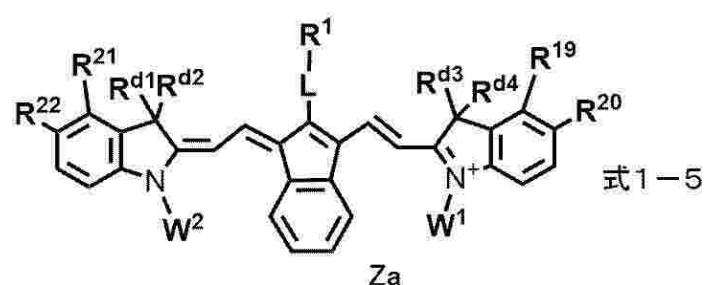
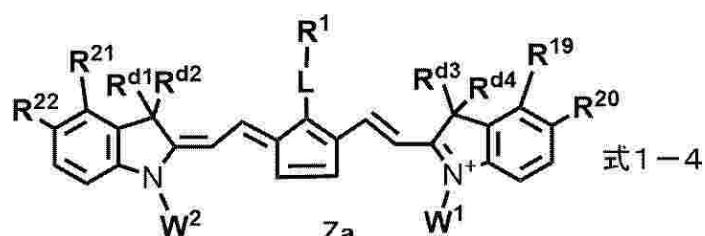
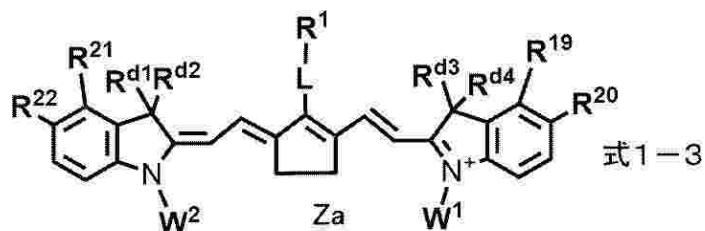
式1-2中、R¹は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹⁹～R²²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SRC^c、又は、-N(R^d)₂R^eを表し、R²³及びR²⁴はそれぞれ独立に、-R^aを表し、R^a～R^eはそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、又は、R²³とR²⁴は、連結して单環又は多環を形成してもよく、Lは、酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)₂を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1}～R^{d4}、W¹及びW²は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Z^aは電荷を中和する対イオンを表す。

【0020】

<11> 上記分解型赤外線吸収剤が、下記式1-3～式1-7のいずれかで表される化合物である<9>又は<10>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0021】

【化6】



【0022】

式1-3～式1-7中、R¹は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹⁹～R²²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SRC^c、又は、-N(R^d)₂を表し、R²⁵及びR²⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は-R^aを表し、R^a～R^eはそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、又は、R²⁵とR²⁶は、連結して单環又は多環を形成してもよく、Lは、酸素原子、硫黄原子、又は、-N(R¹⁰)₂を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1}～R^{d4}、W¹及びW²はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Zaは電荷を中和する対イオンを表す。

【0023】

10

20

30

40

50

<12> 上記式1-2～式1-7におけるW¹及びW²はそれぞれ独立に、置換基を有するアルキル基であり、かつ、上記置換基として、-OCH₂CH₂-、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基である<10>又は<11>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<13> 上記画像記録層が、電子供与型重合開始剤を含む<3>又は<4>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

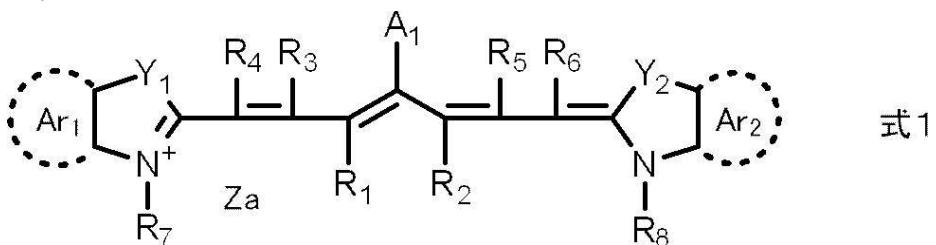
<14> 上記赤外線吸収剤AのHOMO-上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値が、0.60eV以下である<13>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<15> 上記赤外線吸収剤AのHOMOが、-5.30eV以下である<2>～<14>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<16> 上記赤外線吸収剤Aが、下記式1で表される化合物を含む<2>～<15>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0024】

【化7】



【0025】

式1中、R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₁及びR₂は互いに連結して環を形成してもよく、R₃～R₆はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR₉-又はジアルキルメチレン基を表し、R₉は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、A₁は、-NR₉R₁₀、-X₁-L₁又は後述する式2で表される基を表し、R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、X₁は酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基を表し、Zaは電荷を中和する対イオンを表し、Ar₁及びAr₂の少なくとも一方に、下記式2で表される基を有する。

-X 式2

式2中、Xは、ハロゲン原子、-C(=O)-X₂-R₁₁、-C(=O)-NR₁₂R₁₃、-O-C(=O)-R₁₄、-CN、-SO₂NR₁₅R₁₆、又は、パーカルオロアルキル基を表し、X₂は、単結合又は酸素原子を表し、R₁₁及びR₁₄はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、R₁₂、R₁₃、R₁₅及びR₁₆はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0026】

<17> 上記式2のXが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は-C(=O)OR₁₇である<16>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

なお、R₁₇は、アルキル基又はアリール基を表す。

<18> 式1におけるAr₁及びAr₂の少なくとも一方に、臭素原子を有する<16>又は<17>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<19> 上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、-5.90eVより大きい<13>又は<14>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<20> 上記画像記録層が、電子受容型重合開始剤を含む<3>又は<4>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

10

20

30

40

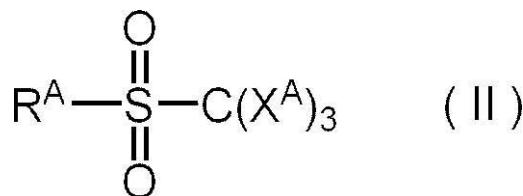
50

< 2 1 > 上記電子受容型重合開始剤が、オニウム塩化合物である< 2 0 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 2 2 > 上記電子受容型重合開始剤が、下記式(II)で表される化合物を含む< 2 0 >又は< 2 1 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0027】

【化8】



10

【0028】

式(II)中、 X^A はハロゲン原子を表し、 R^A はアリール基を表す。

【0029】

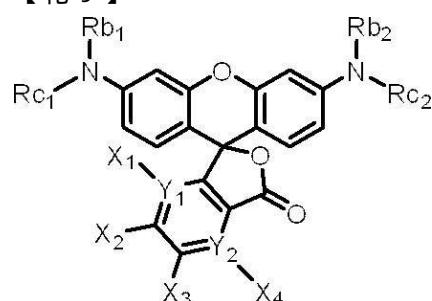
< 2 3 > 上記画像記録層が、酸発色剤を含む< 3 >又は< 4 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 2 4 > 上記酸発色剤が、下記式(Le-8)で表される化合物を含む< 2 3 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0030】

20

【化9】



(Le-8)

30

【0031】

式(Le-8)中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアミニノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Rb_1 及び Rb_2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 Rc_1 及び Rc_2 はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

【0032】

< 2 5 > 上記 Rc_1 及び上記 Rc_2 がそれぞれ独立に、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基である< 2 4 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

40

< 2 6 > 上記酸発色剤が、下記式(Le-10)で表される化合物を含む< 2 3 >に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0033】

50

【化10】



(Le-10)

10

【0034】

式(Le-10)中、Ar₁はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、Ar₂はそれぞれ独立に、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基、又は、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基を表す。

【0035】

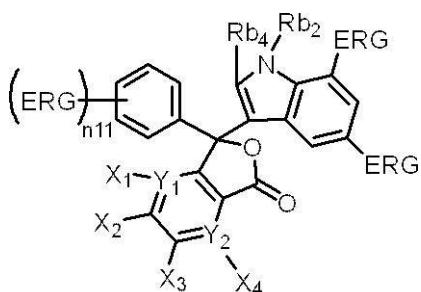
<27> 上記Ar₁がそれぞれ独立に、電子供与性基を有するアリール基、又は、電子供与性基を有するヘテロアリール基であり、上記Ar₂がそれぞれ独立に、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基である<26>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<28> 上記酸発色剤が、下記式(Le-11)で表される化合物を含む<23>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

20

【0036】

【化11】



(Le-11)

30

【0037】

式(Le-11)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、n11は、1～5の整数を表し、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアミノ基を表し、X₅～X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、R_{a1}は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R_{b2}及びR_{b4}はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

40

【0038】

<29> 上記画像記録層が、赤外線吸収剤Cを更に含み、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Cの最大吸収波長とがいずれも異なる<4>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<30> 上記画像記録層が、重合性化合物を含む<3>、<4>及び<23>～<29>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<31> 上記重合性化合物が、2官能以下の重合性化合物を含む<30>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<32> 上記重合性化合物が、7官能以上の重合性化合物を含む<30>又は<31>

50

に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 3 > 上記支持体と、上記画像記録層と、最外層と、をこの順で有する < 3 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 4 > 上記最外層が、疎水性ポリマーを含む < 4 > 、 < 2 9 > 又は < 3 3 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 5 > 上記疎水性ポリマーが、疎水性ポリマー粒子である < 3 4 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 6 > 上記支持体が、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、10 nm を超え 100 nm 以下である < 3 > 又は < 4 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 7 > 上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm ~ 1,000 nm の位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ 20 nm ~ 2,000 nm の位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、15 nm ~ 100 nm であり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、13 nm 以下である < 3 6 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 8 > < 1 > ~ < 3 7 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

< 3 9 > < 1 > ~ < 3 7 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。

【発明の効果】

【0039】

本開示の一実施形態によれば、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる機上現像型平版印刷版原版を提供することができる。

また、本開示の他の実施形態によれば、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法又は平版印刷版の印刷方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】支持体の一実施形態の模式的断面図である。

【図 2】支持体の別の実施形態の模式的断面図である。

【図 3】陽極酸化皮膜を有する支持体の製造方法における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

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値及び上限値として含む意味で使用される。

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。

10

20

30

40

50

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。

特に限定しない限りにおいて、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上を併用してもよいものとする。

更に、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位の量は、組成物中に各成分、又は、ポリマー中の各構成単位に該当する物質又は構成単位が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質、又は、ポリマー中に存在する該当する複数の各構成単位の合計量を意味する。

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

また、本開示における重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、特に断りのない限り、TSKgel GMH_xL、TSKgel G4000H_xL、TSKgel G2000H_xL(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キエーションクロマトグラフィ(GPC)分析装置により、溶媒THF(テトラヒドロフラン)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本開示において、「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。

また、本開示において、化学構造式における「*」は、他の構造との結合位置を表す。

以下、本開示を詳細に説明する。

【0042】

(機上現像型平版印刷版原版)

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版(単に「平版印刷版原版」ともいう。)の第一の実施態様は、波長760nm~900nmの範囲において、極大吸収波長を2つ以上有し、エネルギー密度110mJ/cm²にて波長830nmの赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後25~70%RHの条件下で24時間保管後との明度変化_Lが、3.0以上である。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版の第二の実施態様は、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bを含み、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長とが異なり、エネルギー密度110mJ/cm²にて波長830nmの赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後25~70%RHの条件下で24時間保管後との明度変化_Lが、3.0以上である。

【0043】

なお、本明細書において、特に断りなく、単に「本開示に係る機上現像型平版印刷版原版」又は「本開示に係る平版印刷版原版」という場合は、上記第一の実施態様及び上記第二の実施態様の両方について述べるものとする。また、特に断りなく、単に「画像記録層」等という場合は、上記第一の実施態様及び上記第二の実施態様の全ての画像記録層等について述べるものとする。

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、ネガ型平版印刷版原版であることが好ましい。

【0044】

従来の特許文献1又は2に記載されているような従来のネガ型平版印刷版原版では、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性を両立させることが困難であることを本発明者らは見出した。

本発明者らが鋭意検討した結果、経時後における露光部の視認性(単に「経時視認性」

10

20

30

40

50

ともいう。)、及び、保存安定性に優れる平版印刷版原版を提供することができることを見出した。

上記効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 2 つ以上有するか、又は、最大吸収波長が互いに異なる赤外線吸収剤 A 及び赤外線吸収剤 B を含むことにより、互いの極大又は最大吸収波長における吸収が、暗重合を抑制するとともに、露光時に生じる発色の経時による劣化も抑制することにより、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れると推定している。

【0045】

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、詳細なメカニズムは不明であるが、UV 耐刷性にも優れる。

平版印刷版において、版の印刷可能な枚数が多いことを、「耐刷性に優れる」という。紫外線硬化型インキ (UV インキ) を用いた場合の耐刷性を、以下、「UV 耐刷性」ともいう。

【0046】

以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

【0047】

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、エネルギー密度 110 mJ / cm² にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後 25~70% RH の条件にて 24 時間保管後との明度変化 L が、3.0 以上である。上記範囲であると、経時視認性、保存安定性、及び、UV 耐刷性に優れる。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記明度変化 L が、経時視認性、保存安定性、及び、UV 耐刷性の観点から、5.0 以上であることが好ましく、5.0 ~ 20.0 であることが特に好ましい。

【0048】

エネルギー密度 110 mJ / cm² にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、上記露光を行った部分における上記露光前と上記露光後 25~70% RH の条件にて 24 時間保管後との明度変化 L の測定は、以下の方法により行う。

平版印刷版原版を、波長 830 nm の赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム グラフィックシステムズ(株)製 Luxe 1 PLATE SETTER T-9800 により、出力 99.5%、外面ドラム回転数 220 rpm、解像度 2,400 dpi (dots per inch, 1 inch = 25.4 mm) の条件 (エネルギー密度 110 mJ / cm²) で露光する。露光は 25~50% RH の環境下で行う。

露光した平版印刷版原版を 25~70% RH の条件にて 24 保管し、保管前後の平版印刷版原版の明度変化を測定する。測定には、X-Rite 社製分光測色計 eXact を用いる。L* a* b* 表色系の L* 値 (明度) を用い、露光後の露光部の L* 値と露光前の露光部の L* 値との差の絶対値を明度変化 L とする。

【0049】

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版の第一の実施態様は、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 2 つ以上有し、経時視認性、保存安定性、及び、UV 耐刷性の観点から、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 3 つ以上有することが好ましく、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 3 つ以上 10 以下有することがより好ましい。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版の第二の実施態様は、経時視認性、保存安定性、及び、UV 耐刷性の観点から、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 2 つ以上有することが好ましく、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 3 つ以上有することがより好ましく、波長 760 nm ~ 900 nm の範囲において、極大吸収波長を 3 つ以上 10 以下有することが更に好ましい。

【0050】

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、経時視認性、保存安定性、及び、U

10

20

30

40

50

UV耐刷性の観点から、波長760 nm ~ 900 nmの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を2種以上含むことが好ましく、波長760 nm ~ 900 nmの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を2種以上4種以下含むことがより好ましく、波長760 nm ~ 900 nmの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を2種又は3種含むことが更に好ましく、波長760 nm ~ 900 nmの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を3種以上含むことが特に好ましい。また、上記赤外線吸収剤の上記極大吸収波長は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、最大吸収波長(λ_{max})であることが好ましい。

【0051】

上記極大吸収波長及び上記最大吸収波長は、化合物20 mgを100 mLメスフラスコに精秤し、分光分析用メタノール80 mLを加え、軽く振り混ぜる。化合物が完溶していることを目視で確認し、メタノールで100 mLにメスアップする。上記液をホールピペットで2 mL測り取り、別の100 mLメスフラスコに入れ、メタノールでメスアップする。このようにして調製した液を用いて紫外可視分光光度計((株)島津製作所製UV-1800)にて測定される。

10

【0052】

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版の第二の実施態様は、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bを含み、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長とが異なる。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版の第一の実施態様は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bを含むことが好ましく、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長とが異なることがより好ましい。

20

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bをいずれの層に含んでいてもよく、また、別々の層にそれぞれ含んでいてもよいが、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、上記赤外線吸収剤A、及び、上記赤外線吸収剤Bを含むか、又は、支持体と、画像記録層と、最外層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤Aを含み、上記最外層が、赤外線吸収剤Bを含むことが好ましい。

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、UV耐刷性の観点からは、支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、上記赤外線吸収剤A、及び、上記赤外線吸収剤Bを含むことはより好ましく、保存安定性の観点からは、支持体と、画像記録層と、最外層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤Aを含み、上記最外層が、赤外線吸収剤Bを含むことがより好ましい。

30

更に、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、上記画像記録層が、赤外線吸収剤Cを更に含み、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Cの最大吸収波長とがいずれも異なることが好ましく、支持体と、画像記録層と、最外層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bを含み、上記最外層が、赤外線吸収剤Cを含むことが特に好ましい。

40

【0053】

画像記録層は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、少なくとも1種の赤外線露光に起因して分解する赤外線吸収剤(「分解型赤外線吸収剤」)を含むことが好ましく、2種以上の赤外線吸収剤を含み、かつ少なくとも1種の分解型赤外線吸収剤を含むことが特に好ましい。

また、最外層は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、少なくとも1種の分解型赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

更に、上記分解型赤外線吸収剤は、上記分解により発色する分解発色型赤外線吸収剤であることが好ましい。

なお、本開示において、赤外線吸収剤における発色とは、赤外線露光前よりも、赤外線

50

露光後に可視光領域（400 nm以上750 nm未満の波長域）における吸収が増加することを示す。例えば、赤外線吸収剤における発色には、赤外線露光前よりも、赤外線露光後において、可視光領域よりも低波長領域の吸収が可視光領域に長波長化することも包含する。

また、上記赤外線吸収剤Bは、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、赤外線露光に起因して分解する分解型赤外線吸収剤であることが好ましい。

更に、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、上記赤外線吸収剤Aが、非分解型赤外線吸収剤又は分解型赤外線吸収剤であり、かつ上記赤外線吸収剤Bが、分解型赤外線吸収剤であることが好ましく、上記赤外線吸収剤Aが、非分解型赤外線吸収剤であり、かつ上記赤外線吸収剤Bが、分解型赤外線吸収剤であることがより好ましい。

また、上記最外層が赤外線吸収剤を含む場合、上記最外層に含まれる赤外線吸収剤は、分解型赤外線吸収剤であることが好ましい。

【0054】

上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、820 nm超であることが好ましく、830 nm超であることがより好ましく、830 nm超900 nm以下であることが更に好ましく、840 nm～900 nmであることが特に好ましい。

上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、830 nm以下であることが好ましく、760 nm～830 nmであることがより好ましく、760 nm～820 nmであることが更に好ましく、765 nm～810 nmであることが特に好ましい。

また、上記赤外線吸収剤Aの最大吸収波長と上記赤外線吸収剤Bの最大吸収波長の差は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、5 nm以上であることが好ましく、5 nm～50 nmであることがより好ましく、10 nm～50 nmであることが更に好ましく、20 nm～50 nmであることが特に好ましい。

【0055】

上記赤外線吸収剤Aの最高被占軌道（HOMO）は、耐刷性及び視認性の観点から、-5.250 eV以下であることが好ましく、-5.30 eV以下であることがより好ましく、-5.80 eV以上-5.35 eV以下であることが更に好ましく、-5.65 eV以上-5.40 eV以下であることが特に好ましい。

【0056】

本開示において、最高被占軌道（HOMO）及び最低空軌道（LUMO）のMO（分子軌道）エネルギー計算は、以下の方法により行う。

まず、計算対象となる化合物における遊離の対イオンは計算対象から除外する。例えば、カチオン性の一電子受容型重合開始剤、カチオン性の赤外線吸収剤では対アニオンを、アニオン性の一電子供与型重合開始剤では対カチオンをそれぞれ計算対象から除外する。ここでいう遊離とは、対象とする化合物とその対イオンが共有結合で連結されていないことを意味する。

量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09 を用い、構造最適化は DFT (B3LYP / 6-31G (d)) で行う。

MO（分子軌道）エネルギー計算は、上記構造最適化で得た構造で DFT (B3LYP / 6-31+G (d, p) / CPCM (solvent = methanol)) で行う。

上記MOエネルギー計算で得られたMOエネルギーEbare（単位：hartree）を以下の公式により、本開示においてHOMO及びLUMOの値として用いるEscal ed（単位：eV）へ変換する。

$$E_{\text{scaled}} = 0.823168 \times 27.2114 \times E_{\text{bare}} - 1.07634$$

なお、27.2114は単にhartreeをeVに変換するための係数であり、0.823168と-1.07634とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOとを計算が実測の値に合うように定める。

【0057】

10

20

30

40

50

< 画像記録層 >

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に形成された画像記録層を有することが好ましい。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、重合性化合物、重合開始剤、赤外線吸収剤（例えば、赤外線吸収剤A若しくは赤外線吸収剤Bのみ、又は、赤外線吸収剤A及び赤外線吸収剤Bを含む）を含むことが好ましい。

本開示に用いられる画像記録層は、ネガ型画像記録層であることが好ましく、水溶性又は水分散性のネガ型画像記録層であることがより好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像性の観点から、画像記録層の未露光部が湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかにより除去可能であることが好ましい。

10

【 0 0 5 8 】

以下、画像記録層に含まれる各成分の詳細について説明する。

【 0 0 5 9 】

〔赤外線吸収剤〕

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、画像記録層に、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bの少なくともいずれかを含むことが好ましい。

また、上記画像記録層は、赤外線吸収剤A、及び、赤外線吸収剤Bだけでなく、これら以外の、赤外線吸収剤C、赤外線吸収剤D等を更に含んでいてもよい。

なお、本明細書において、特に断りなく、単に「赤外線吸収剤」という場合は、赤外線吸収剤A、赤外線吸収剤B、赤外線吸収剤C、赤外線吸収剤D等の全てについて述べるものとする。

20

【 0 0 6 0 】

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

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

30

【 0 0 6 1 】

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、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素又は窒素原子を有するカチオン性のポリメチル色素であることが好ましい。カチオン性のポリメチル色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

40

【 0 0 6 3 】

シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落0017～0019に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落0016～0021、特開2002-040638号公報の段落0012～0037に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034～0041、特開2008-195018号公報の段落0080～0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035～0043に記載の化合物、特開2012-206495号公報の段落0105～0113に記載の化合物が挙げられる。

また、特開平5-5005号公報の段落0008～0009、特開2001-222101号公報の段落0022～0025に記載の化合物も好ましく使用することができる。

顔料としては、特開2008-195018号公報の段落0072～0076に記載の

50

化合物が好ましい。

【0064】

また、上記赤外線吸収剤は、例えば、赤外線吸収剤A又は赤外線吸収剤Bとして、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤（分解型赤外線吸収剤）を含むことが好ましく、分解発色性赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

上記赤外線吸収剤として、分解型赤外線吸収剤を用いることにより、上記赤外線吸収剤又はその分解物が重合を促進し、また、上記赤外線吸収剤の分解物と重合性化合物とが相互作用することにより、UV耐刷性に優れると推定している。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して、発色する機能を有する赤外線吸収剤であることが好ましい。

以降、分解型赤外線吸収剤が、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して形成される発色した化合物を、「分解型赤外線吸収剤の発色体」ともいう。

また、分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有することが好ましい。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線波長域（波長750nm～1mm）の少なくとも1部の光を吸収し、分解するものであればよいが、750nm～1,400nmの波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることが好ましく、760nm～900nmの波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることがより好ましい。

より具体的には、分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光に起因して分解し、500nm～600nmの波長域に極大吸収波長を有する化合物を生成する化合物であることが好ましい。

【0065】

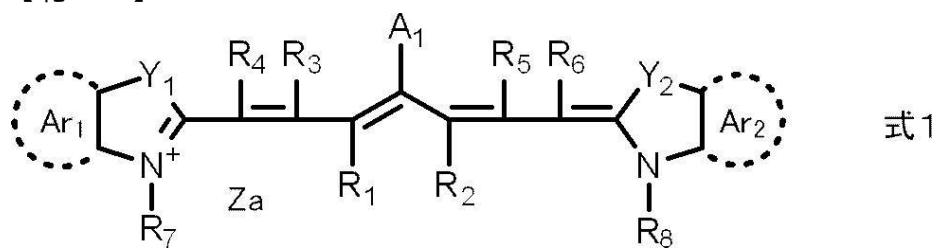
上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光に起因する熱、電子移動又はその両方により分解する赤外線吸収剤であることが好ましく、赤外線露光に起因する電子移動により分解する赤外線吸収剤であることがより好ましい。ここで、「電子移動により分解する」とは、赤外線露光によって分解型赤外線吸収剤のHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起した電子が、分子内の電子受容基（LUMOと電位が近い基）に分子内電子移動し、それに伴って分解が生じることを意味する。

【0066】

また、赤外線吸収剤は、下記式1で表される化合物を含むことが好ましく、赤外線吸収剤Aとして、下記式1で表される化合物を含むことがより好ましい。

【0067】

【化12】



【0068】

式1中、R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₁及びR₂は互いに連結して環を形成してもよく、R₃～R₆はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR₀-又はジアルキルメチレン基を表し、R₀は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、A₁は、-NR₉R₁₀、-X₁-L₁又は後述する式2で表される基を表し、R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、X₁は酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁は炭化水素

10

20

30

40

50

基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Z_a は電荷を中和する対イオンを表し、 A_{r1} 及び A_{r2} の少なくとも一方に、下記式 2 で表される基を有する。

- X 式 2

式 2 中、 X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0069】

10

A_{r1} 及び A_{r2} はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。上記ベンゼン環及びナフタレン環上には、 $-X$ 以外の置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基であることが好ましい。

また、式 1 においては、 A_{r1} 及び A_{r2} の少なくとも一方に、上記式 2 で表される基を有し、耐刷性、及び、視認性の観点から、 A_{r1} 及び A_{r2} の両方に、上記式 2 で表される基を有することが好ましい。

【0070】

式 2 における X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、耐刷性、視認性及び経時安定性の観点から、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 CN 、又は、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ であることが好ましく、ハロゲン原子、 $-C(=O)-O-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、又は、 $-O-C(=O)-R_{14}$ であることが好ましく、ハロゲン原子、 $-C(=O)-O-R_{11}$ 、又は、 $-O-C(=O)-R_{14}$ であることが更に好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、 $-C(=O)OR_{17}$ であることが特に好ましく、塩素原子、又は、臭素原子が最も好ましい。

20

【0071】

X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、酸素原子であることが好ましい。

30

R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることが更に好ましい。

R_{17} は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

40

【0072】

A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は $-X$ を表し、耐刷性、視認性及び経時安定性の観点から、 $-NR_9R_{10}$ 又は $-X_1-L_1$ であることが好ましく、 $-NR_{18}R_{19}$ 、 $-S-R_{20}$ であることがより好ましい。

また、 A_1 は、UV 版飛び抑制性、GLV 適性及び UV 耐刷性の観点からは、 $-X$ であることが好ましく、ハロゲン原子であることがより好ましく、塩素原子、又は、臭素原子であることが更に好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

50

X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 が炭化水素基又はヘテロアリール基である場合は、硫黄原子であることが好ましく、 L_1 が熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基であることが好ましい。

L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、耐刷性の観点からは、炭化水素基又はヘテロアリール基が好ましく、アリール基又はヘテロアリール基がより好ましく、ヘテロアリール基が更に好ましい。

また、 L_1 は、視認性及び経時における退色抑制性の観点からは、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基が好ましい。

熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基については、後述する。

R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ独立に、アリール基を表し、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

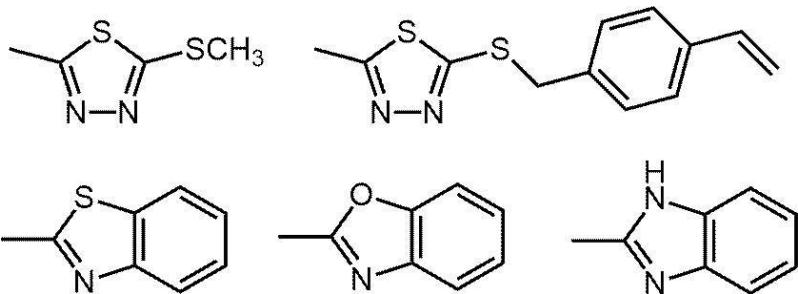
R_{20} は炭化水素基又はヘテロアリール基を表し、アリール基又はヘテロアリール基が好ましく、ヘテロアリール基がより好ましい。

【0073】

L_1 及び R_{20} におけるヘテロアリール基としては、下記の基が好ましく挙げられる。

【0074】

【化13】



10

20

【0075】

R_1 ~ R_{10} 、及び R_0 におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

30

具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び、2 - ノルボルニル基を挙げられる。

これらアルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が特に好ましい。

【0076】

また、上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられる。

40

【0077】

R_9 、 R_{10} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_0 におけるアリール基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基が更に好ましい。

また、上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロ

50

ゲン原子、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられる。

上記アリール基としては具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メチルチオフェニル基、p-フェニルチオフェニル基等が挙げられる。

これらアリール基の中で、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、又は、ナフチル基が好ましい。

【0078】

R₁及びR₂は、連結して環を形成していることが好ましい。

R₁及びR₂が連結して環を形成する場合、好ましい環員数は5又は6員環が好ましく、6員環がより好ましい。また、R₁及びR₂が連結して形成される環は、エチレン性不飽和結合を有していてもよい炭化水素環であることが好ましい。

【0079】

Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR₀-又はジアルキルメチレン基を表し、-NR₀-又はジアルキルメチレン基が好ましく、ジアルキルメチレン基がより好ましい。

R₀は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基であることが好ましい。

【0080】

R₇及びR₈は、同じ基であることが好ましい。

また、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、直鎖アルキル基又は末端にスルホネート基を有するアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基又は末端にスルホネート基を有するブチル基であることがより好ましい。

また、上記スルホネート基の対カチオンは、式1中の窒素原子上のカチオンであってもよいし、アルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンであってもよい。

更に、式1で表される化合物の水溶性をさせる観点から、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、アニオン構造を有するアルキル基であることが好ましく、カルボキシレート基又はスルホネート基を有するアルキル基であることがより好ましく、末端にスルホネート基を有するアルキル基であることが更に好ましい。

また、式1で表される化合物の極大吸収波長を長波長化し、また、視認性及び平版印刷版における耐刷性の観点から、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、芳香環を有するアルキル基であることが好ましく、末端に芳香環を有するアルキル基であることがより好ましく、2-フェニルエチル基、2-ナフタレニルエチル基、又は、2-(9-アントラセニル)エチル基であることが特に好ましい。

【0081】

R₃～R₆はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子であることが好ましい。

【0082】

また、式1で表される化合物は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及びUV耐刷性の観点から、ハロゲン原子を1つ以上有することが好ましく、A₁、Ar₁及びAr₂よりなる群から選ばれる少なくとも1つに、ハロゲン原子を1つ以上有することがより好ましく、A₁、Ar₁及びAr₂がそれぞれハロゲン原子を1つ以上有することが特に好ましい。

更に、式1で表される化合物は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及びUV耐刷性の観点から、ハロゲン原子を2つ以上有することがより好ましく、ハロゲン原子を3つ以上有することが更に好ましく、ハロゲン原子を3つ以上6つ以下有することが特に好ましい。

また、上記ハロゲン原子としては、塩素原子、又は、臭素原子が好ましく挙げられる。

更にまた、式1で表される化合物は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及び

10

20

30

40

50

UV耐刷性の観点から、 A_{r_1} 及び A_{r_2} の少なくとも1方に、ハロゲン原子を有することが好ましく、 A_{r_1} 及び A_{r_2} の少なくとも1方に、塩素原子、又は、臭素原子を有することがより好ましく、 A_{r_1} 及び A_{r_2} の少なくとも1方に、臭素原子を有することが特に好ましい。

【0083】

Z_a は、電荷を中和する対イオンを表し、アニオン種を示す場合は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、過塩素酸塩イオン、スルホンアミドアニオン、スルホンイミドアニオン等が挙げられる。カチオン種を示す場合は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンがより好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンが更に好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はトリアルキルアンモニウムイオンが特に好ましい。

中でも、 Z_a は、耐刷性及び視認性の観点から、炭素原子を含む有機アニオンであることが好ましく、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンであることがより好ましく、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンであることが更に好ましく、スルホンイミドアニオンであることが特に好ましい。

$R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r_1} 、 A_{r_2} 、 Y_1 及び Y_2 は、アニオン構造やカチオン構造を有していてもよく、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r_1} 、 A_{r_2} 、 Y_1 及び Y_2 の全てが電荷的に中性の基であれば、 Z_a は一価の対アニオンであるが、例えば、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r_1} 、 A_{r_2} 、 Y_1 及び Y_2 に2以上のアニオン構造を有する場合、 Z_a は対力チオニにもなり得る。

また、式1において、 Z_a 以外の部分が電荷的に中性であれば、 Z_a はなくともよい。

【0084】

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

また、スルホンイミドアニオンとしては、ビスアリールスルホンイミドアニオンが好ましい。

スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、 P_h はフェニル基を、 M_e はメチル基を、 E_t はエチル基を、それぞれ表す。

【0085】

10

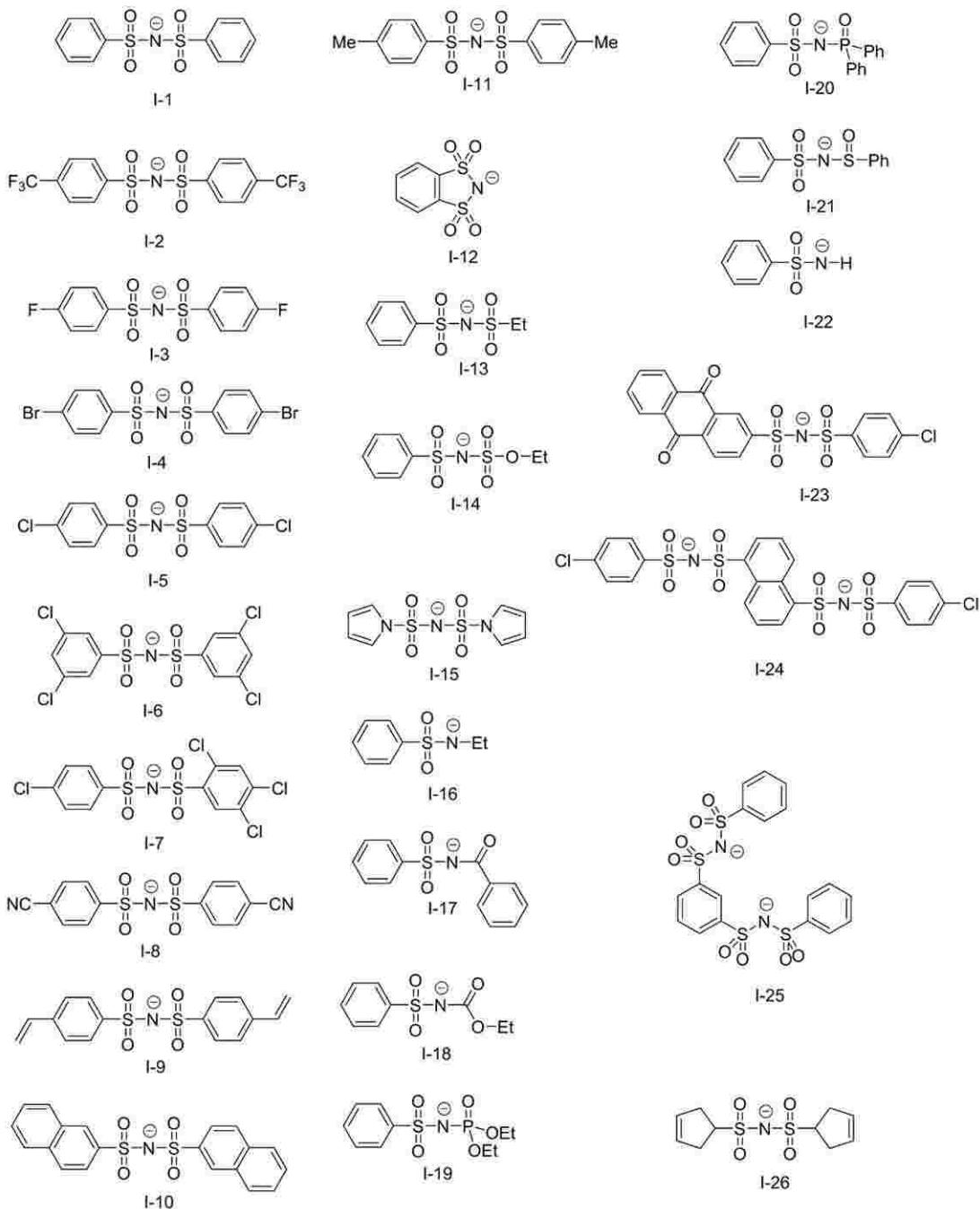
20

30

40

50

【化14】

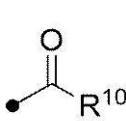


【0086】

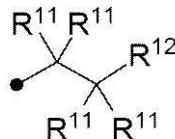
上記熱又は赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基は、視認性の観点から、下記式(1-1)～式(1-7)のいずれかで表される基であることが好ましく、下記式(1-1)～式(1-3)のいずれかで表される基であることがより好ましい。

【0087】

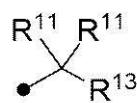
【化15】



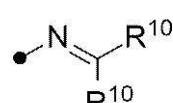
(1-1)



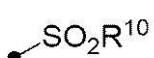
(1-2)



(1-3)



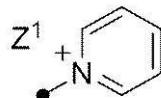
(1-4)



(1-5)



(1-6)



(1-7)

10

20

30

【0088】

式(1-1)～式(1-7)中、 \bullet は、式1中の X_1 との結合部位を表し、 R^{10} 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、-OR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶又は-SR¹⁷を表し、R¹¹はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R¹²はアリール基、-OR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-SR¹⁷、-C(=O)R¹⁸、-OC(=O)R¹⁸又はハロゲン原子を表し、R¹³はアリール基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表し、R¹⁴～R¹⁷はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R¹⁸はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、-OR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶又は-SR¹⁷を表し、Z¹は電荷を中和する対イオンを表す。

【0089】

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{14} ～ R^{18} がアルキル基である場合の好ましい態様は、 R^2 ～ R^9 及び R^0 におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

R^{10} 及び R^{13} におけるアルケニル基の炭素数は、1～30であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10であることが更に好ましい。

R^{10} ～ R^{18} がアリール基である場合の好ましい態様は、 R^0 におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

【0090】

視認性の観点から、式(1-1)における R^{10} は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、-OR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶又は-SR¹⁷であることが好ましく、アルキル基、-OR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶又は-SR¹⁷であることがより好ましく、アルキル基又は-OR¹⁴であることが更に好ましく、-OR¹⁴であることが特に好ましい。

また、式(1-1)における R^{10} がアルキル基である場合、上記アルキル基は、位にアリールチオ基又はアルキルオキシカルボニル基を有するアルキル基であることが好ましい。

式(1-1)における R^{10} が-OR¹⁴である場合、 R^{14} は、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基又はt-ブチル基であることが更に好ましく、t-ブチル基であることが特に好ましい。

【0091】

視認性の観点から、式(1-2)における R^{11} は、水素原子であることが好ましい。

また、視認性の観点から、式(1-2)における R^{12} は、-C(=O)OR¹⁴、-OC(=O)OR¹⁴又はハロゲン原子であることが好ましく、-C(=O)OR¹⁴又は-OC(=O)OR¹⁴であることがより好ましい。式(1-2)における R^{12} が-C(=O)OR¹⁴又は-OC(=O)OR¹⁴である場合、 R^{14} は、アルキル基であることが好ましい。

【0092】

視認性の観点から、式(1-3)における R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子又はアル

40

50

キル基であることが好ましく、また、式(1-3)における少なくとも1つのR¹¹が、アルキル基であることがより好ましい。

また、R¹¹におけるアルキル基は、炭素数1~10のアルキル基であることが好ましく、炭素数3~10のアルキル基であることがより好ましい。

更に、R¹¹におけるアルキル基は、分岐を有するアルキル基、又は、シクロアルキル基であることが好ましく、第二級又は第三級アルキル基、又は、シクロアルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又は、t-ブチル基であることが更に好ましい。

また、視認性の観点から、式(1-3)におけるR¹³は、アリール基、アルコキシ基又はオニウム基であることが好ましく、p-ジメチルアミノフェニル基又はピリジニウム基であることがより好ましく、ピリジニウム基であることが更に好ましい。

R¹³におけるオニウム基としては、ピリジニウム基、アンモニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。オニウム基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基、アリール基及びこれらを組み合わせた基であることが好ましい。

中でも、ピリジニウム基が好ましく、N-アルキル-3-ピリジニウム基、N-ベンジル-3-ピリジニウム基、N-(アルコキシポリアルキレンオキシアルキル)-3-ピリジニウム基、N-アルコキシカルボニルメチル-3-ピリジニウム基、N-アルキル-4-ピリジニウム基、N-ベンジル-4-ピリジニウム基、N-(アルコキシポリアルキレンオキシアルキル)-4-ピリジニウム基、N-アルコキシカルボニルメチル-4-ピリジニウム基、又は、N-アルキル-3,5-ジメチル-4-ピリジニウム基がより好ましく、N-アルキル-3-ピリジニウム基、又は、N-アルキル-4-ピリジニウム基が更に好ましく、N-メチル-3-ピリジニウム基、N-オクチル-3-ピリジニウム基、N-メチル-4-ピリジニウム基、又は、N-オクチル-4-ピリジニウム基が特に好ましく、N-オクチル-3-ピリジニウム基、又は、N-オクチル-4-ピリジニウム基が最も好ましい。

また、R¹³がピリジニウム基である場合、対アニオンとしては、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。

【0093】

視認性の観点から、式(1-4)におけるR¹⁰は、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、2つのR¹⁰のうち、一方がアルキル基、他方がアリール基であることがより好ましい。

視認性の観点から、式(1-5)におけるR¹⁰は、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましく、p-メチルフェニル基であることが更に好ましい。

視認性の観点から、式(1-6)におけるR¹⁰はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、メチル基又はフェニル基であることがより好ましい。

視認性の観点から、式(1-7)におけるZ¹は、電荷を中和する対イオンであればよく、化合物全体として、上記Z^aに含まれてもよい。

Z¹は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p-トルエンスルホネートイオン、又は、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

【0094】

また、上記熱若しくは赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基は、式(1-8)で表される基であることが特に好ましい。

10

20

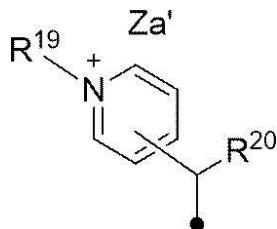
30

40

50

【0095】

【化16】



(1-8)

10

【0096】

式(1-8)中、 \square は、式1中の X_1 との結合部位を表し、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、 Za' は、電荷を中和する対イオンを表す。

【0097】

式(1-8)におけるピリジニウム環と R^{20} を含む炭化水素基との結合位置は、ピリジニウム環の3位又は4位であることが好ましく、ピリジニウム環の4位であることがより好ましい。

R^{19} 及び R^{20} におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

20

また、上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルコキシ基、及び、末端アルコキシポリアルキレンオキシ基が好ましく挙げられる。

R^{19} は、炭素数1～12のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数1～8の直鎖アルキル基であることが更に好ましく、メチル基又はn-オクチル基であることが特に好ましい。

R^{20} は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～8の分岐アルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基又はt-ブチル基であることが更に好ましく、イソプロピル基であることが特に好ましい。

Za' は、電荷を中和する対イオンであればよく、化合物全体として、上記 Za に含まれてもよい。

30

Za' は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p-トルエンスルホネートイオン、又は、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

【0098】

また、上記分解型赤外線吸収剤は、露光部の視認性を高める観点から、赤外線露光により分解する基(具体的には、下記式1-1～式1-7における R^1)を有する、シアニン色素であることが好ましい。

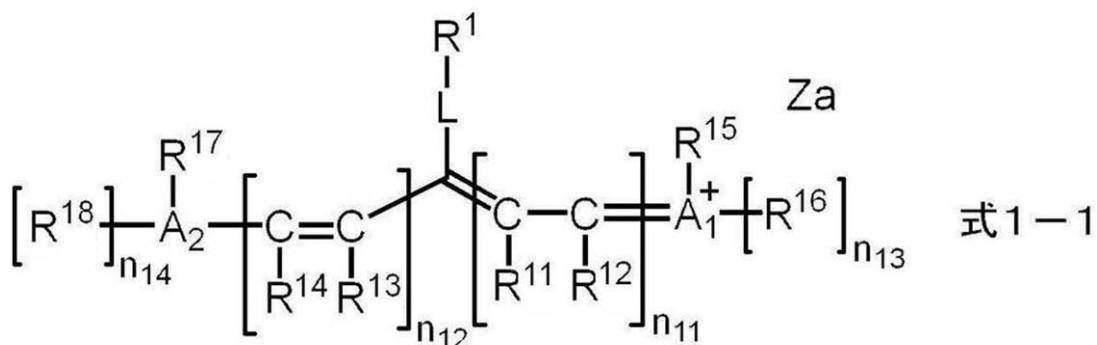
分解型赤外線吸収剤としては、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-1で表される化合物であることがより好ましい。

40

【0099】

50

【化 1 7】



10

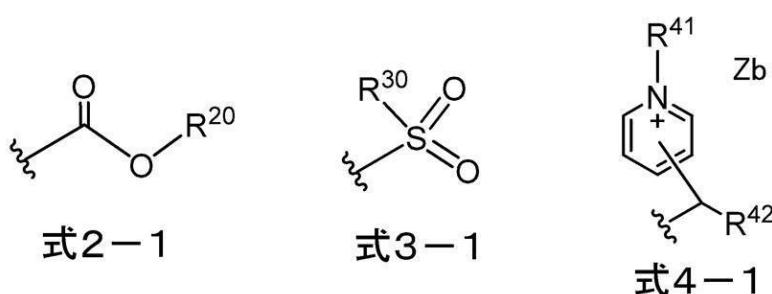
[0 1 0 0]

式 1 - 1 中、 R^1 は下記式 2 - 1 ~ 式 4 - 1 のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、 水素原子、 ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、 又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、 炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の $R_{11} \sim R_{18}$ が連結して单環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、 酸素原子、 硫黄原子、 又は、 窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、 0 ~ 5 の整数を表し、 但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は 2 以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、 0 又は 1 を表し、 L は、 酸素原子、 硫黄原子、 又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、 水素原子、 アルキル基、 又は、 アリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

20

[0 1 0 1]

【化 1 8 】



30

【 0 1 0 2 】

式2-1～式4-1中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Z_b は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中の L で表される基との結合部位を表す。

[0 1 0 3]

式 1 - 1 で表される化合物は、赤外線で露光されると、 $R^1 - L$ 結合が開裂し、 L は、 $= O$ 、 $= S$ 、又は $= NR^{10}$ となって、変色する。

40

[0 1 0 4]

式 1 - 1 において、 R^1 は上記式 2 - 1 ~ 式 4 - 1 のいずれかで表される基を表す。

以下、式2-1で表される基、式3-1で表される基、及び式4-1で表される基についてそれぞれ説明する。

(0 1 0 5)

式2-1中、R²⁰は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は、式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が更に好ましい。

50

上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてよい。

R^{20} で表されるアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましく、炭素数6～12のアリール基が更に好ましい。

R^{20} としては、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

【0106】

また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{20} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

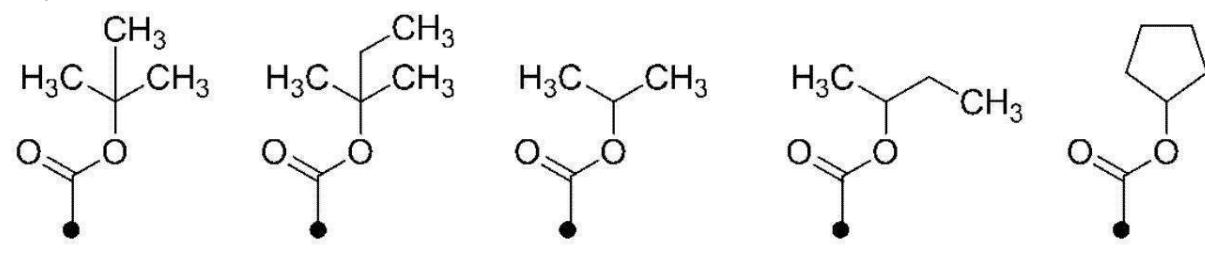
更に、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～10の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数3～6の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又はtert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0107】

以下に、上記式2-1で表される基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。下記構造式中、 L は式1-1中の L で表される基との結合部位を表す。

【0108】

【化19】



10

20

【0109】

式3-1中、 R^{30} は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は、式1-1中の L で表される基との結合部位を表す。

R^{30} で表されるアルキル基及びアリール基としては、式2-1中の R^{20} で表されるアルキル基及びアリール基と同様であり、好ましい様も同様である。

【0110】

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～10の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数3～6の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又はtert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

更に、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基は、置換アルキル基であることが好ましく、フルオロ置換アルキル基であることがより好ましく、パーフルオロアルキル基であることが更に好ましく、トリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

【0111】

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアリール基は置換アリール基であることが好ましく、置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基）等が挙げられる。

【0112】

30

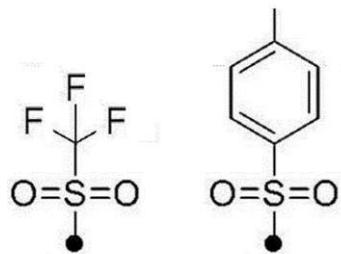
40

50

以下に、上記式 3 - 1 で表される基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。下記構造式中、
は式 1 - 1 中の L で表される基との結合部位を表す。

【0 1 1 3】

【化 2 0】



10

【0 1 1 4】

式 4 - 1 中、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Z_b は電荷を中和する対イオンを表し、波線部分は、式 1 - 1 中の L で表される基との結合部位を表す。

R^{41} 又は R^{42} で表されるアルキル基及びアリール基としては、式 2 - 1 中の R^{20} で表されるアルキル基及びアリール基と同様であり、好ましい態様も同様である。

R^{41} としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

R^{42} としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

20

【0 1 1 5】

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{41} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{42} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{42} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3 ~ 10 の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 3 ~ 6 の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又は、tert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

30

【0 1 1 6】

式 4 - 1 における Z_b は、電荷を中和するための対イオンであればよく、化合物全体として、式 1 - 1 における Z_a に含まれてもよい。

Z_b は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p - トルエンスルホネートイオン、又は過塩素酸塩イオンが好ましく、テトラフルオロボレートイオンがより好ましい。

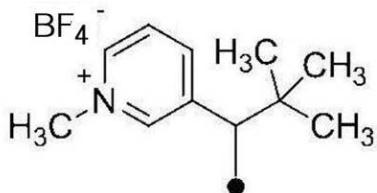
40

【0 1 1 7】

以下に、上記式 4 - 1 で表される基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。下記構造式中、
は式 1 - 1 中の L で表される基との結合部位を表す。

【0 1 1 8】

【化 2 1】



50

【0119】

式1-1において、Lは、酸素原子、又は- NR^{10} -が好ましく、酸素原子が特に好みしい。

また、- NR^{10} -における R^{10} は、アルキル基が好ましい。 R^{10} で表されるアルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましい。また、 R^{10} で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

アルキル基の中では、メチル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

- NR^{10} -における R^{10} がアリール基の場合、炭素数6~30のアリール基が好ましく、炭素数6~20のアリール基がより好ましく、炭素数6~12のアリール基が更に好みしい。また、これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

10

【0120】

式1-1において、 R^{11} ~ R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、- R^a 、- OR^b 、- SR^c 、又は- NR^dR^e であることが好ましい。

R^a ~ R^e で表される炭化水素基は、炭素数1~30の炭化水素基が好ましく、炭素数1~15の炭化水素基がより好ましく、炭素数1~10の炭化水素基が更に好ましい。

上記炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

上記炭化水素基としては、アルキル基が特に好みしい。

【0121】

上記アルキル基としては、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、炭素数1~15のアルキル基がより好ましく、炭素数1~10のアルキル基が更に好ましい。

20

上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び、2-ノルボルニル基が挙げられる。

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。

30

【0122】

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

【0123】

式1-1における R^{11} ~ R^{14} はそれぞれ独立に、水素原子、又は、- R^a （即ち炭化水素基）であることが好ましく、水素原子、又は、アルキル基であることがより好ましく、以下の場合を除き、水素原子であることが更に好ましい。

40

中でも、Lが結合する炭素原子と結合する炭素原子に結合する R^{11} 及び R^{13} は、アルキル基が好ましく、両者が連結して環を形成することがより好ましい。上記形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環、インドール環等の多環が挙げられる。

また、 A_1^+ が結合する炭素原子に結合する R^{12} は R^{15} 又は R^{16} （好ましくは R^{16} ）と連結して環を形成することが好ましく、 A_2 が結合する炭素原子に結合する R^{14} は R^{17} 又は R^{18} （好ましくは R^{18} ）と連結して環を形成することが好ましい。

【0124】

式1-1において、 n_{13} は1であり、 R^{16} は、- R^a （即ち炭化水素基）であること

50

が好ましい。

また、 R^{16} は、 A_1^+ が結合する炭素原子に結合する R^{12} と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドリウム環、ピリリウム環、チオピリリウム環、ベンゾオキサゾリン環、又はベンゾイミダゾリン環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドリウム環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

式1-1において、 n_{14} は1であり、 R^{18} は、- R^a （即ち炭化水素基）であること 10 が好ましい。

また、 R^{18} は、 A_2 が結合する炭素原子に結合する R^{14} と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドール環、ピラン環、チオピラン環、ベンゾオキサゾール環、又はベンゾイミダゾール環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドール環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

式1-1における R^{16} 及び R^{18} は同一の基であることが好ましく、それぞれが環を形成する場合、 A_1^+ 及び A_2 を除き、同一の構造の環を形成することが好ましい。

【0125】

式1-1における R^{15} 及び R^{17} は同一の基であることが好ましい。また、 R^{15} 及び R^{17} は、- R^a （即ち炭化水素基）であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、置換アルキル基であることが更に好ましい。

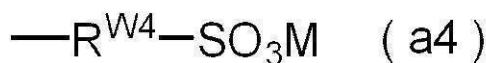
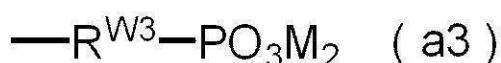
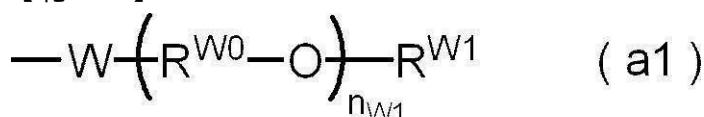
【0126】

式1-1により表される化合物において、水溶性を向上させる観点からは、 R^{15} 及び R^{17} は置換基アルキル基であることが好ましい。

R^{15} 又は R^{17} で表される置換アルキル基としては、下記式(a1)～式(a4)のいずれかで表される基が挙げられる。

【0127】

【化22】



【0128】

式(a1)～式(a4)中、 R^{W0} は炭素数2～6のアルキレン基を表し、Wは単結合又は酸素原子を表し、 n_{W1} は1～45の整数を表し、 R^{W1} は炭素数1～12のアルキル基又は- $\text{C}(\text{=O})-\text{R}^{W5}$ を表し、 R^{W5} は炭素数1～12のアルキル基を表し、 R^{W2} ～ R^{W4} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基を表し、Mは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、又は、オニウム基を表す。

【0129】

式(a1)において、 R^{W0} で表されるアルキレン基の具体例としては、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられ、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、又はn-ブチレン基が好ましく、n-プロピレン基が特に好ましい。

n_{W1} は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

R^{W1} で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基

10

20

30

40

50

、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、又はn-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基、又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

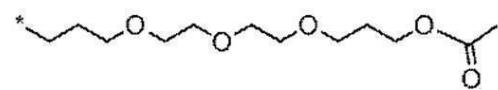
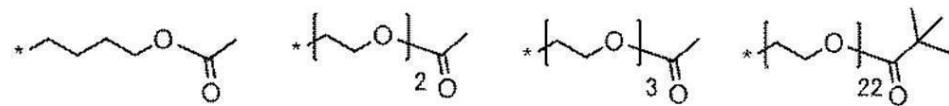
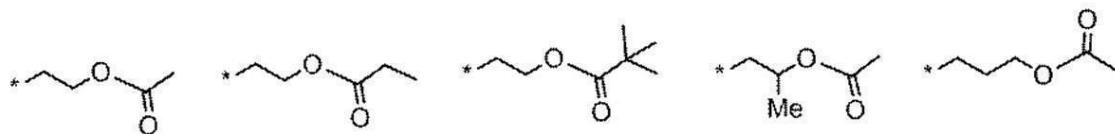
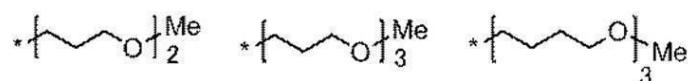
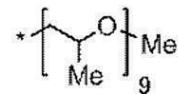
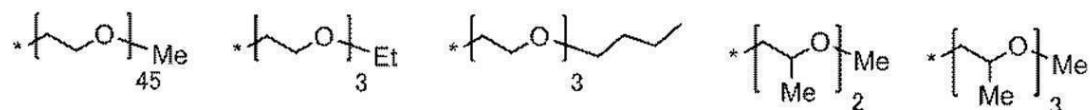
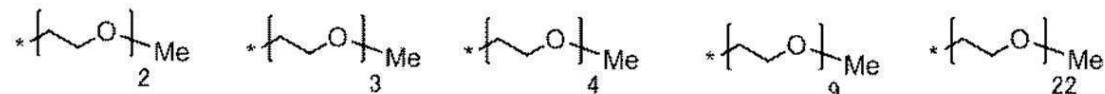
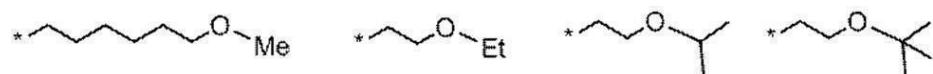
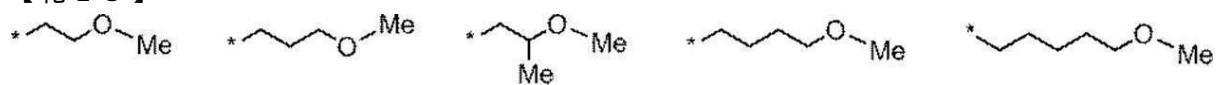
R^{W5} で表されるアルキル基は、 R^{W1} で表されるアルキル基と同様であり、好ましい様も R^{W1} で表されるアルキル基の好ましい様と同様である。

【0130】

式(a1)で表される基の具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、Meはメチル基、Etはエチル基を表し、*は結合部位を表す。

【0131】

【化23】



【0132】

式(a2)～式(a4)において、 $R^{W2} \sim R^{W4}$ で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-オクチレン基、n-ドデシレン基等が挙げられ、エチレン基、n-プロピレン

10

20

30

40

50

基、イソプロピレン基、又は、n-ブチレン基が好ましく、エチレン基、又は、n-プロピレン基が特に好ましい。

式(a3)において、2つ存在するMは同じでも異なってもよい。

【0133】

式(a2)～式(a4)において、Mで表されるオニウム基としては、アンモニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。

式(a2)におけるCO₂M、式(a2)におけるPO₃M₂、及び式(a4)におけるSO₃Mは、いずれもMが解離したアニオン構造を有していてもよい。アニオン構造の対カチオンは、A₁⁺であってもよいし、式1-1中のR¹-Lに含まれうるカチオンであってもよい。

10

【0134】

式(a1)～式(a4)で表される基の中で、式(a1)、式(a2)、又は式(a4)で表される基が好ましい。

【0135】

式1-1におけるn₁₁及びn₁₂は同一であることが好ましく、いずれも、1～5の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1又は2が更に好ましく、2が特に好ましい。

【0136】

式1-1におけるA₁及びA₂は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表し、窒素原子が好ましい。

20

式1-1におけるA₁及びA₂は同一の原子であることが好ましい。

【0137】

式1-1におけるZaは、電荷を中和する対イオンを表す。

R¹¹～R¹⁸及びR¹-Lの全てが電荷的に中性の基であれば、Zaは一価の対アニオンとなる。但し、R¹¹～R¹⁸及びR¹-Lは、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、R¹¹～R¹⁸及びR¹-Lに2以上のアニオン構造を有する場合、Zaは対カチオンにもなり得る。

なお、式1-1で表されるシアニン色素が、Zaを除き、化合物の全体において電荷的に中性な構造であれば、Zaは必要ない。

Zaが対アニオンである場合、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p-トルエンスルホネトイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、テトラフルオロボレートイオンが好ましい。

30

Zaが対カチオンである場合、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンがより好ましい。

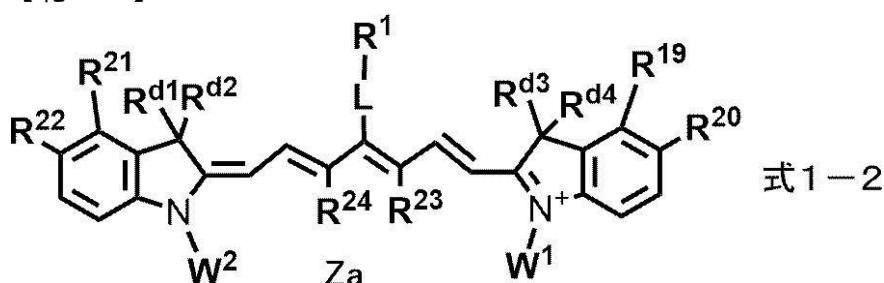
【0138】

分解型赤外線吸収剤としては、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-2で表される化合物(即ち、シアニン色素)であることがより好ましい。

40

【0139】

【化24】



50

【0140】

式1-2中、 R^1 は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、- R^a 、- OR^b 、- CN 、- SR^c 、又は- NR^dR^e を表し、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、水素原子、又は、- R^a を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、- NR^{10-} を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、 Z^a は電荷を中和する対イオンを表す。

【0141】

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

【0142】

式1-2において、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、- R^a 、- OR^b 、又は- CN であることが好ましい。

より具体的には、 R^{19} 及び R^{21} は、水素原子、又は- R^a であることが好ましい。

また、 R^{20} 及び R^{22} は、水素原子、- R^a 、- OR^b 、又は- CN であることが好ましい。

$R^{19} \sim R^{22}$ で表される- R^a としては、アルキル基、又はアルケニル基が好ましい。

$R^{19} \sim R^{22}$ のすべてが- R^a である場合、 R^{19} と R^{20} 及び R^{21} と R^{22} が連結して単環又は多環を形成することが好ましい。

R^{19} と R^{20} 又は R^{21} と R^{22} が連結して形成される環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0143】

式1-2において、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成していることが好ましい。

R^{23} と R^{24} が連結して形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロヘキサン環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環等の多環が挙げられる。

【0144】

式1-2において、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、無置換アルキル基であることが好ましい。また、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、いずれも同一の基であることが好ましい。

無置換アルキル基としては、炭素数1～4の無置換アルキル基が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。

【0145】

式1-2において、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、式1-2で表される化合物に水溶性を高める観点から、置換アルキル基であることが好ましい。

W^1 及び W^2 で表される置換アルキル基としては、式1-1における式(a1)～式(a4)のいずれかで表される基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

また、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、機上現像性の観点から、置換基を有するアルキル基であり、かつ、上記置換基として、- OCH_2CH_2- 、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基であることが好ましい。

【0146】

Z^a は、分子内の電荷を中和する対イオンを表す。

$R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 - L$ の全てが電荷的に中性の基であれば、 Z^a は一価の対アニオンとなる。但し、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 - L$ は、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 - L$ に2以上のアニオン構造を有する場合、 Z^a は対カチオンにもな

10

20

30

40

50

り得る。

なお、式 1 - 2 で表される化合物が、Z a を除き、化合物の全体において電荷的に中性な構造であれば、Z a は必要ない。

Z a が対アニオンである場合の例は、式 1 - 1 における Z a と同様であり、好ましい態様も同様である。また、Z a が対カチオンである場合の例も、式 1 - 1 における Z a と同様であり、好ましい態様も同様である。

【 0 1 4 7 】

分解型赤外線吸収剤としてのシアニン色素は、分解性、及び、視認性の観点から、下記式 1 - 3 ~ 式 1 - 7 のいずれかで表される化合物であることが更に好ましい。

特に、分解性、及び、視認性の観点から、式 1 - 3、式 1 - 5、及び式 1 - 6 のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 4 8 】

10

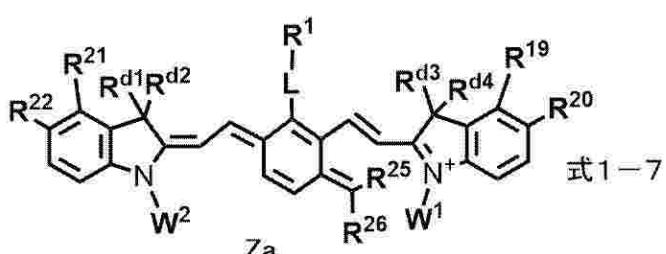
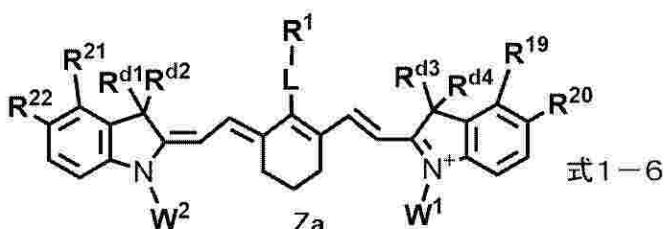
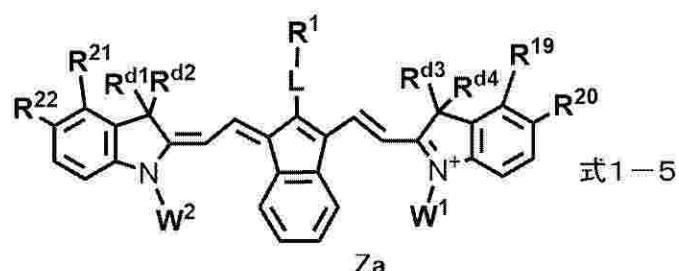
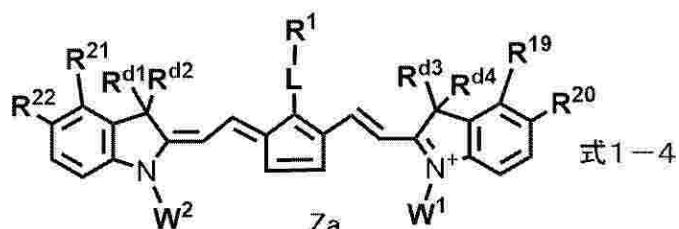
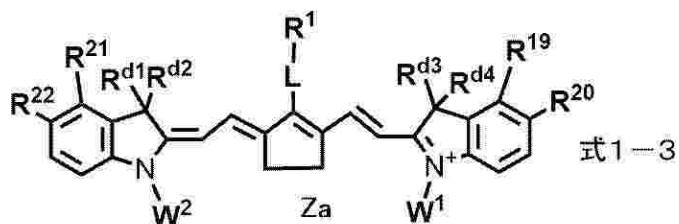
20

30

40

50

【化 2 5】



【0 1 4 9】

式 1-3 ~ 式 1-7 中、R¹ は上記式 2-1 ~ 式 4-1 のいずれかで表される基を表し、R¹⁹ ~ R²² はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SR^c、又は、-NRR^dR^e を表し、R²⁵ 及び R²⁶ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は、-R^a を表し、R^a ~ R^e はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹ と R²⁰、R²¹ と R²²、又は、R²⁵ と R²⁶ は、連結して单環又は多環を形成してもよく、L は、酸素原子、硫黄原子、又は、-NRR¹⁰- を表し、R¹⁰ は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1} ~ R^{d4}、W¹ 及び W² は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【0 1 5 0】

式 1-3 ~ 式 1-7 における R¹、R¹⁹ ~ R²²、R^{d1} ~ R^{d4}、W¹、W²、及び L

10

20

30

40

50

は、式 1 - 2 における R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び L と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 1 - 7 における R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

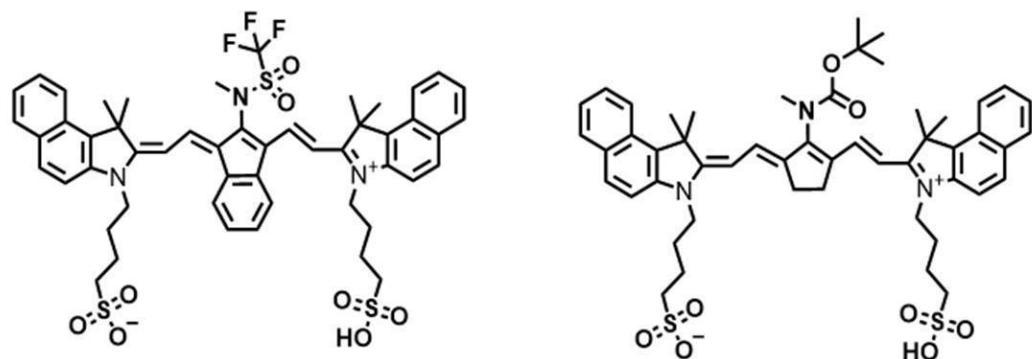
【0151】

以下に、分解型赤外線吸収剤のシアニン色素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。

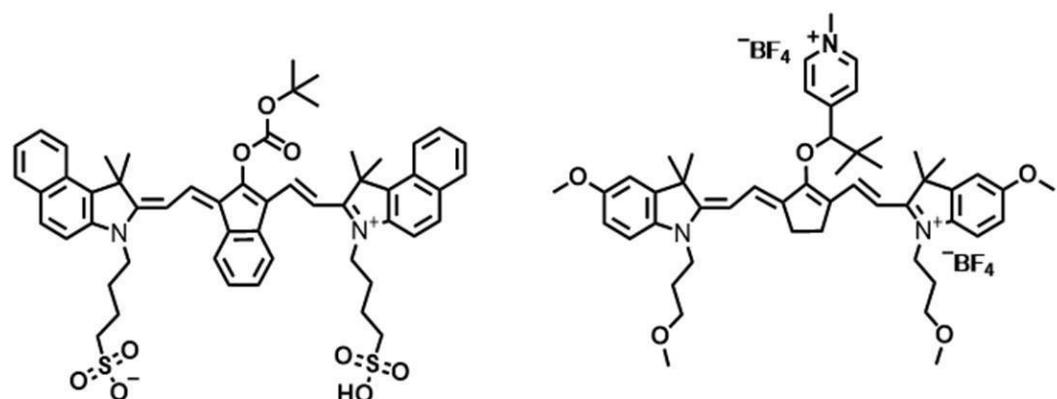
【0152】

【化26】

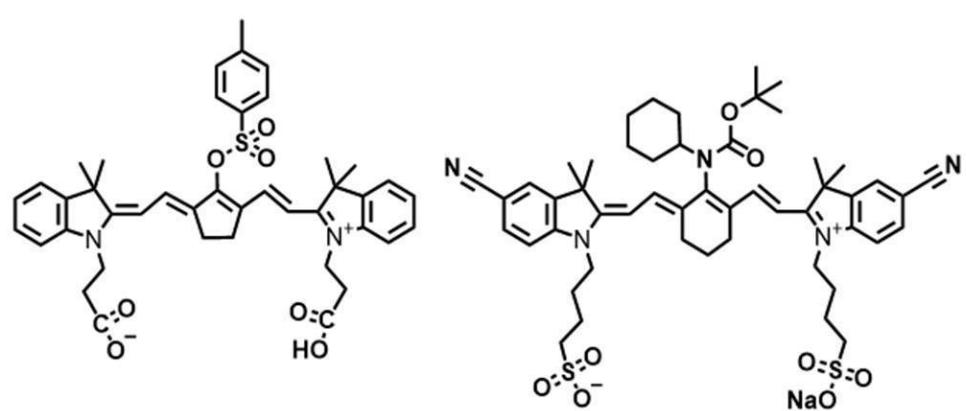
10



20



30



40

【0153】

また、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、特表 2008-544322 号公報、又は、国際公開第 2016/027886 号に記載のものを好適に用いることができる。

50

また、分解型赤外線吸収剤であるシアニン色素としては、国際公開第2019/219560号に記載の赤外線吸収性化合物を好適に用いることができる。

【0154】

赤外線吸収剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

上記画像記録層中の赤外線吸収剤の総含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～10.0質量%が好ましく、0.5質量%～5.0質量%がより好ましい。

上記画像記録層が赤外線吸収剤A及び赤外線吸収剤Bを含む場合、上記画像記録層中の赤外線吸収剤A及び赤外線吸収剤Bの含有量はそれぞれ独立に、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～8.0質量%が好ましく、0.5質量%～4.5質量%がより好ましい。

また、上記画像記録層が赤外線吸収剤A及び赤外線吸収剤Bを含む場合、上記画像記録層中の赤外線吸収剤Aの含有量は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、赤外線吸収剤Bの含有量以上であることが好ましく、赤外線吸収剤Bの含有量よりも1.2質量倍～2.5質量倍多いことがより好ましく、赤外線吸収剤Bの含有量よりも1.2質量倍～2.5質量倍多いことが特に好ましい。

更に、上記最外層が赤外線吸収剤を含む場合、上記画像記録層中の赤外線吸収剤の総含有量は、経時視認性、保存安定性、及び、UV耐刷性の観点から、上記最外層中の赤外線吸収剤の総含有量以上であることが好ましく、上記最外層中の赤外線吸収剤の総含有量よりも多いことがより好ましい。

【0155】

〔重合性化合物〕

本開示における画像記録層は、重合性化合物を含むことが好ましい。

本開示において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物をいう。

重合性基としては、特に限定されず公知の重合性基であればよいが、エチレン性不飽和基であることが好ましい。また、重合性基としては、ラジカル重合性基であってもカチオン重合性基であってもよいが、ラジカル重合性基であることが好ましい。

ラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニルフェニル基、ビニル基等が挙げられ、反応性の観点から(メタ)アクリロイル基が好ましい。

重合性化合物の分子量(分子量分布を有する場合には、重量平均分子量)は、50以上2,500未満であることが好ましい。

【0156】

本開示に用いられる重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物(エチレン性不飽和化合物)であることが好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であることがより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

中でも、上記重合性化合物としては、UV耐刷性の観点から、3官能以上の重合性化合物を含むことが好ましく、7官能以上の重合性化合物を含むことがより好ましく、10官能以上の重合性化合物を含むことが更に好ましい。また、上記重合性化合物は、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、3官能以上(好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上)のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、3官能以上(好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上)の(メタ)アクリレート化合物を含むことが更に好ましい。

【0157】

また、上記重合性化合物としては、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、2官能以下の重合性化合物を含むことが好ましく、2官能重合性化合物を含むことがより好ましく、2官能(メタ)アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

10

20

30

40

50

2官能以下の重合性化合物（好ましくは2官能重合性化合物）の含有量は、耐刷性、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、上記画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、5質量%～100質量%であることが好ましく、10質量%～100質量%であることがより好ましく、15質量%～100質量%であることが特に好ましい。

【0158】

<<オリゴマー>>

画像記録層に含まれる重合性化合物としては、オリゴマーである重合性化合物（以下、単に「オリゴマー」ともいう。）を含有することが好ましい。

本開示においてオリゴマーとは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が600以上10,000以下であり、かつ、重合性基を少なくとも1つ含む重合性化合物を表す。

耐薬品性、UV耐刷性に優れる観点から、オリゴマーの分子量としては、1,000以上5,000以下であることが好ましい。

【0159】

また、UV耐刷性を向上させる観点から、1分子のオリゴマーにおける重合性基数は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、6以上であることが更に好ましく、10以上であることが特に好ましい。

また、オリゴマーにおける重合性基の上限値は、特に制限はないが、重合性基の数は20以下であることが好ましい。

【0160】

UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーとしては、重合性基の数が7以上であり、かつ、分子量が1,000以上10,000以下であることが好ましく、重合性基の数が7以上20以下であり、かつ、分子量が1,000以上5,000以下であることがより好ましい。

なお、オリゴマーを製造する過程で生じる可能性のある、ポリマー成分を含有していてもよい。

【0161】

UV耐刷性、視認性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、ウレタン結合を有する化合物を有することが好ましい。

本開示においてエポキシ残基とは、エポキシ基により形成される構造を指し、例えば酸基（カルボン酸基等）とエポキシ基との反応により得られる構造と同様の構造を意味する。

【0162】

オリゴマーの例であるウレタン結合を有する化合物としては、例えば、下記式（Ac-1）又は式（Ac-2）で表される基を少なくとも有する化合物であることが好ましく、下記式（Ac-1）で表される基を少なくとも有する化合物であることがより好ましい。

【0163】

10

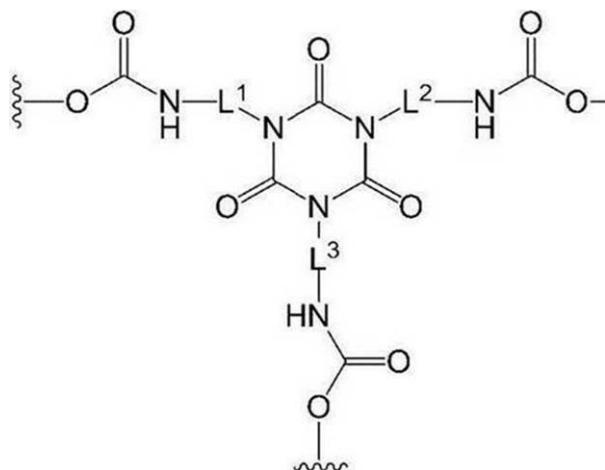
20

30

40

50

【化 2 7 】



(Ac - 1)

〔 0 1 6 4 〕

式 (Ac-1) 及び式 (Ac-2) 中、 L^1 ~ L^4 はそれぞれ独立に、炭素数 2 ~ 20 の二価の炭化水素基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

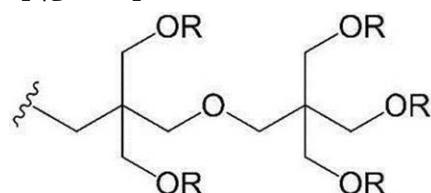
$L^1 \sim L^4$ としては、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 4 ~ 8 のアルキレン基であることが更に好ましい。また、上記アルキレン基は、分岐又は環構造を有していてもよいが、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

(0 1 6 5)

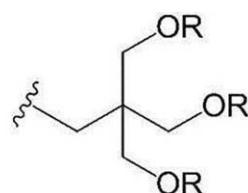
式 (A c - 1) 又は式 (A c - 2) における波線部はそれぞれ独立に、下記式 (A e - 1) 又は式 (A e - 2) で表される基における波線部と直接結合することが好ましい。

〔 0 1 6 6 〕

【化 2 8】



(Ae - 1)



(Ae - 2)

【 0 1 6 7 】

式 (Ae-1) 及び式 (Ae-2) 中、R はそれぞれ独立に、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表し、波線部分は式 (Ac-1) 及び式 (Ac-2) における波線部との結合位置を表す。

〔 0 1 6 8 〕

また、ウレタン結合を有する化合物として、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物との反応により得られるポリウレタンに、高分子反応により重合性基を導入した化合物を用いてもよい。

例えば、酸基を有するポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリウレタンオリゴマーに、エポキシ基及び重合性基を有する化合物を反応させることにより、ウレタン結合を有する化合物を得てもよい。

(0 1 6 9)

オリゴマーの例であるエステル結合を有する化合物における重合性基の数は、3以上であることが好ましく、6以上であることが更に好ましい。

【0170】

オリゴマーの例であるエポキシ残基を有する化合物としては、化合物内にヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。

また、エポキシ残基を有する化合物における重合性基の数は、2～6であることが好ましく、2～3であることがより好ましい。

上記エポキシ残基を有する化合物としては、例えば、エポキシ基を有する化合物にアクリル酸を反応することにより得ることができる。

【0171】

オリゴマーの具体例を下記表に示すが、本開示において用いられるオリゴマーはこれに限定されるものではない。

オリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、UA510H、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学（株）製）、UV-1700B、UV-6300B、UV7620EA（いずれも日本合成化学工業（株）製）、U-15HA（新中村化学工業（株）製）、EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL885、EBECRYL800、EBECRYL3416、EBECRYL860（いずれもダイセルオルネクス（株）製）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0172】

オリゴマーの含有量は、耐薬品性、UV耐刷性、及び機上現像カスの抑制性を向上させる観点から、画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、30質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることが更に好ましい。

【0173】

<<低分子重合性化合物>>

重合性化合物は、上記オリゴマー以外の重合性化合物を更に含んでいてもよい。

オリゴマー以外の重合性化合物としては、耐薬品性の観点から、低分子重合性化合物であることが好ましい。低分子重合性化合物としては、単量体、2量体、3量体又は、それらの混合物などの化学的形態であってもよい。

また、低分子重合性化合物としては、耐薬品性の観点から、エチレン性不飽和基を3つ以上有する重合性化合物、及びイソシアヌル環構造を有する重合性化合物からなる群より選ばれる少なくとも一方の重合性化合物であることが好ましい。

【0174】

本開示において低分子重合性化合物とは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）50以上600未満の重合性化合物を表す。

低分子重合性化合物の分子量としては、耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性に優れる観点から、100以上600未満であることが好ましく、300以上600未満であることがより好ましく、400以上600未満であることが更に好ましい。

【0175】

重合性化合物が、オリゴマー以外の重合性化合物として低分子重合性化合物を含む場合（2種以上の低分子重合性化合物を含む場合はその合計量）、耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性の観点から、上記オリゴマーと低分子重合性化合物との比（オリゴマー／低分子重合性化合物）は、質量基準で、10/1～1/10であることが好ましく、10/1～3/7であることがより好ましく、10/1～7/3であることが更に好ましい。

【0176】

また、低分子重合性化合物としては、国際公開第2019/013268号の段落0082～0086に記載の重合性化合物も好適に用いることができる。

【0177】

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、任意に設定できる。

10

20

30

40

50

中でも、画像記録層は、UV耐刷性の観点から、2種以上の重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物の含有量（重合性化合物を2種以上含む場合は、重合性化合物の総含有量）は、画像記録層の全質量に対して、5質量%～75質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましく、15質量%～60質量%であることが更に好ましい。

【0178】

〔重合開始剤〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、重合開始剤を含むことが好ましい。

また、重合開始剤としては、感度、耐刷性、機上現像性、及び、着肉性の観点から、電子受容型重合開始剤を含むことが好ましく、電子受容型重合開始剤、及び、電子供与型重合開始剤を含むことがより好ましい。

【0179】

-電子受容型重合開始剤-

上記画像記録層は、重合開始剤として、電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

電子受容型重合開始剤は、赤外線露光により赤外線吸収剤の電子が励起した際に、分子間電子移動で一電子を受容することにより、ラジカル等の重合開始種を発生する化合物である。

本開示に用いられる電子受容型重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルやカチオン等の重合開始種を発生する化合物であって、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適宜選択して用いることができる。

電子受容型重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、オニウム塩化合物がより好ましい。

また、電子受容型重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤であることが好ましい。

電子受容型ラジカル重合開始剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ化合物、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(i)ジスルホン化合物、(j)オキシムエステル化合物、(k)オニウム塩化合物が挙げられる。

【0180】

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

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

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

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

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

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

(g)ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0027に記載の化合物が好ましい。

(i)ジスルホン化合物としては、例えば、特開昭61-166544号、特開2002-328465号の各公報に記載の化合物が挙げられる。

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

【0181】

上記電子受容型重合開始剤の中でも好ましいものとして、硬化性の観点から、オキシム

10

20

30

40

50

エステル化合物及びオニウム塩化合物が挙げられる。中でも、耐刷性の観点から、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物又はアジニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩化合物又はスルホニウム塩化合物がより好ましく、ヨードニウム塩化合物が特に好ましい。

これら化合物の具体例を以下に示すが、本開示はこれに限定されるものではない。

【0182】

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

10

【0183】

スルホニウム塩化合物の例としては、トリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、特に電子求引性基、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩化合物が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル) フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル) - 4 - メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラート、トリス(4 - クロロフェニル) スルホニウム = 3, 5 - ビス(メトキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、トリス(4 - クロロフェニル) スルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリス(2, 4 - ジクロロフェニル) スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

20

【0184】

また、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物の対アニオンとしては、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが好ましく、スルホンイミドアニオンがより好ましい。

30

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

また、スルホンイミドアニオンとしては、ビスアリールスルホンイミドアニオンが好ましい。

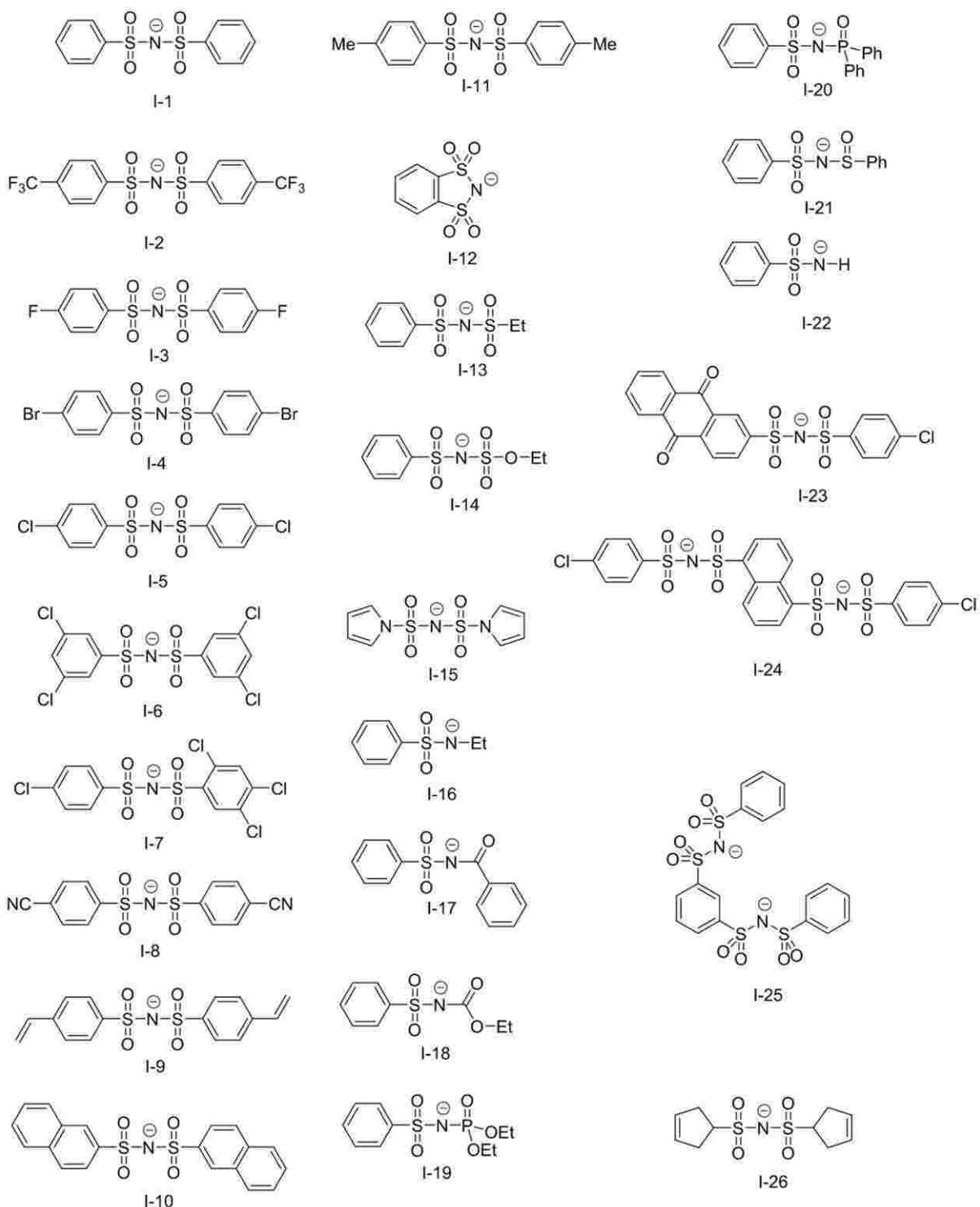
スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、Phはフェニル基を、Meはメチル基を、Etはエチル基を、それぞれ表す。

40

【0185】

50

【化29】

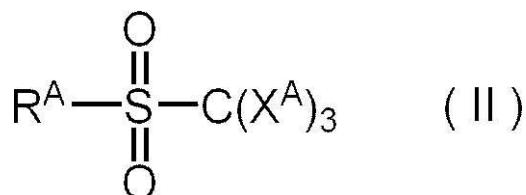


【0186】

また、上記電子受容型重合開始剤は、現像性、及び、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、下記式(II)で表される化合物を含んでいてもよい。

【0187】

【化30】



10

20

30

40

50

【0188】

式(II)中、 X^A はハロゲン原子を表し、 R^A はアリール基を表す。

【0189】

式(II)における X^A としては、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

また、式(II)において、 R^A としては、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基が好ましい。

【0190】

上記式(II)で表される電子受容型重合開始剤の具体例としては、下記式に示す化合物などが挙げられるが、本開示はこれらに限定されるものではない。 10

【0191】

10

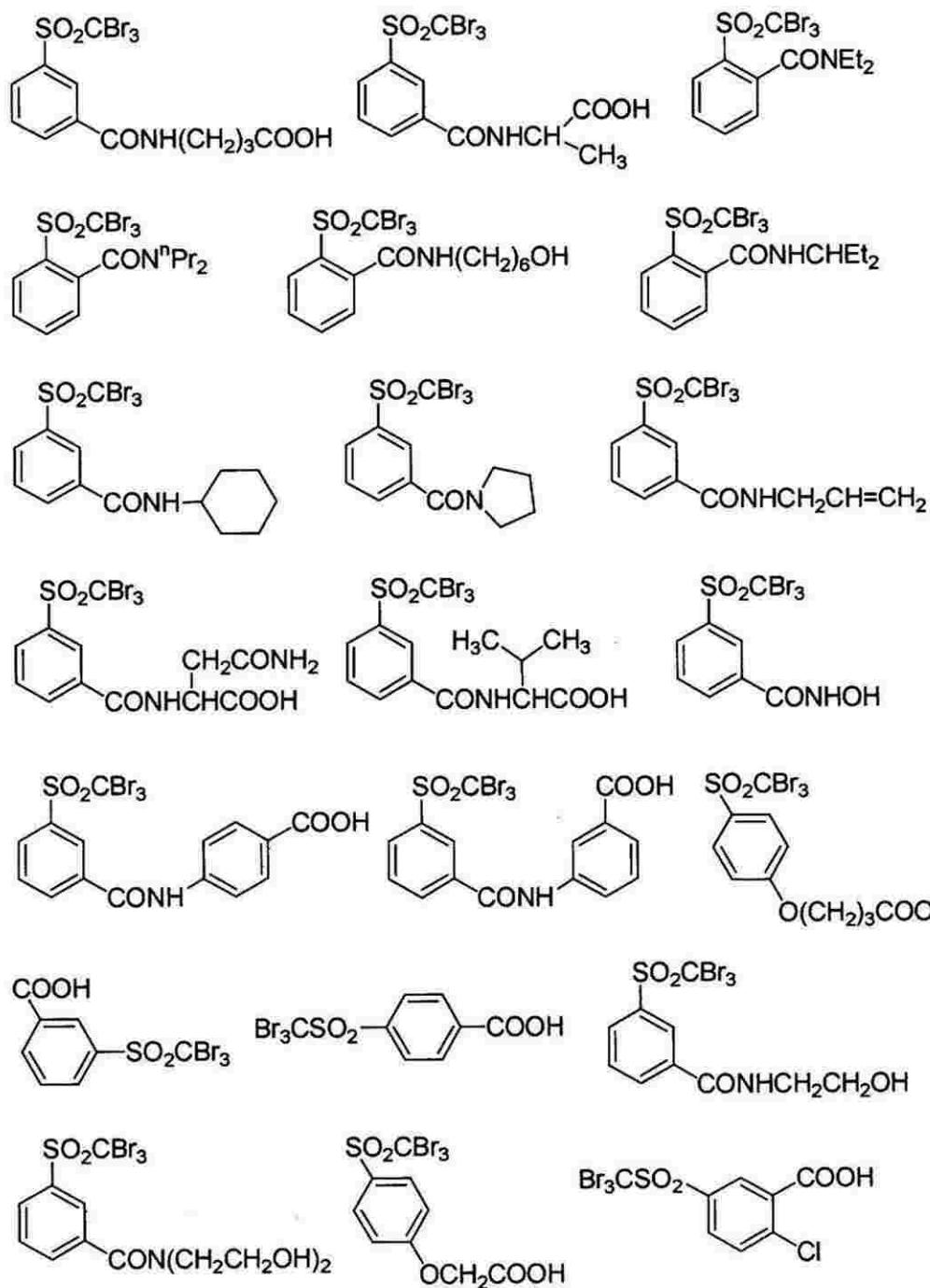
20

30

40

50

【化 3 1】

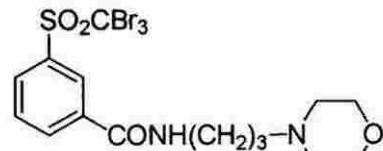
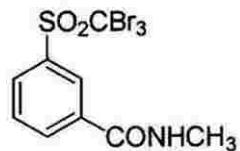
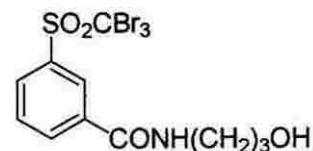
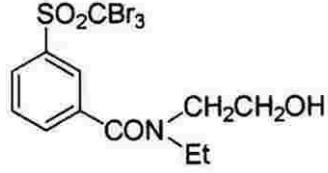
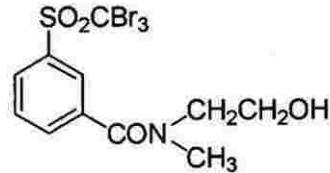
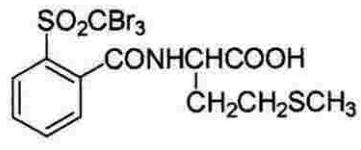
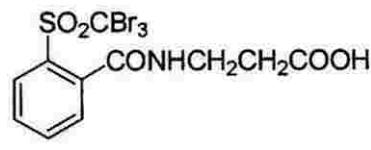
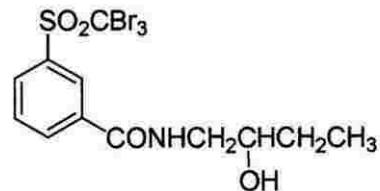
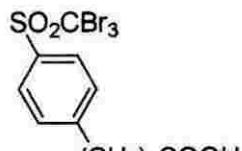
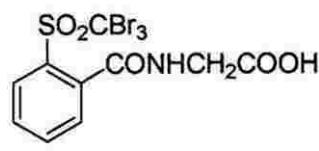
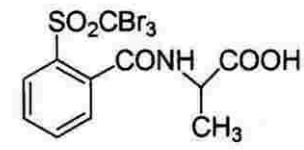
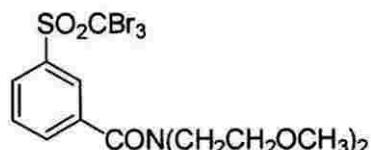
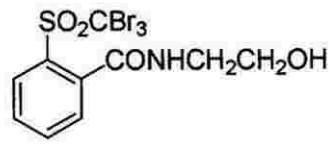
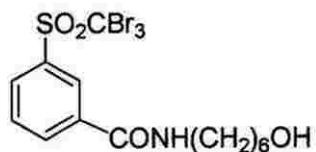
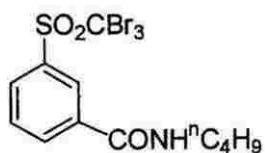


【0 1 9 2】

40

50

【化 3 2】



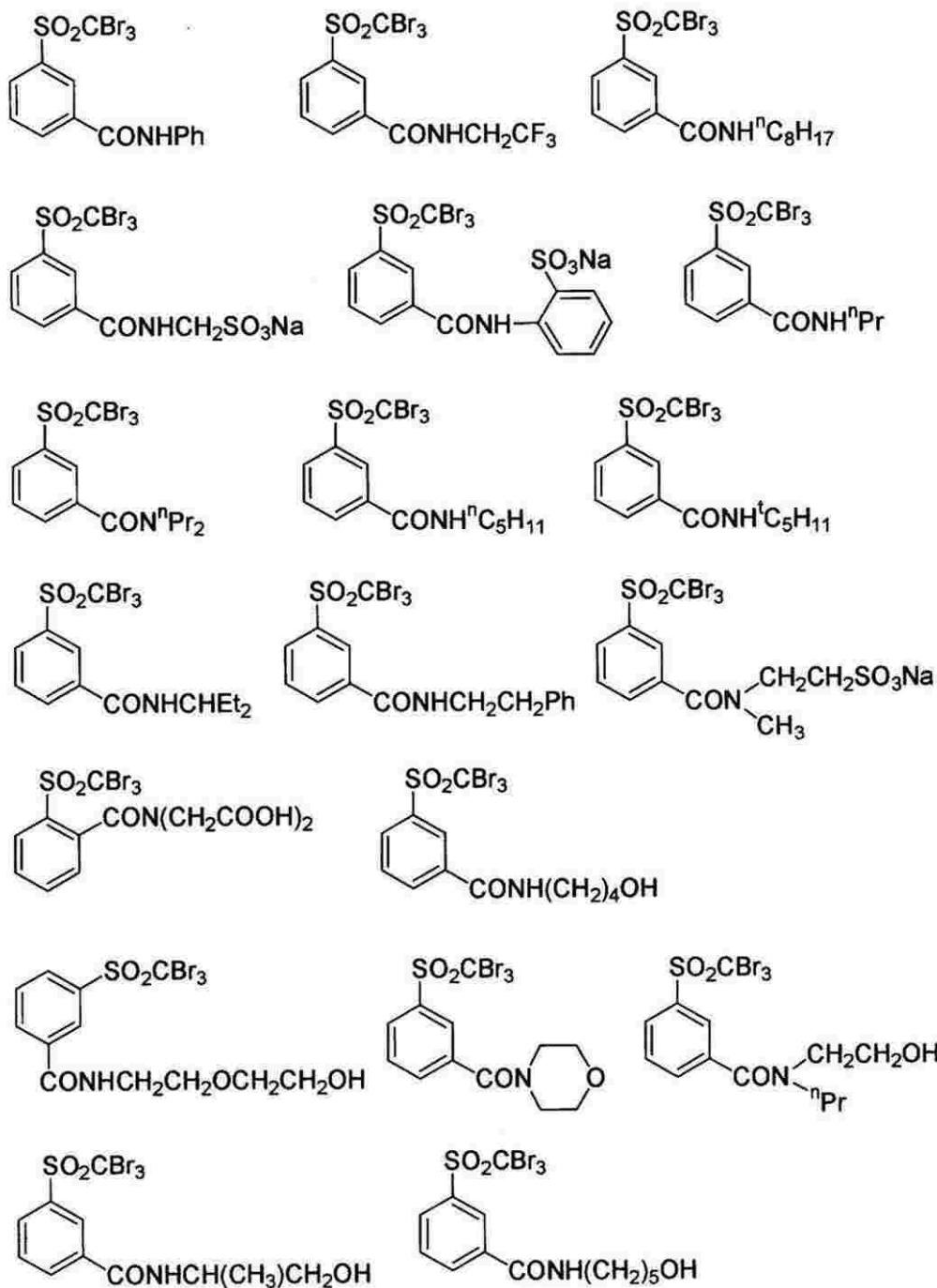
【 0 1 9 3 】

40



50

【化33】

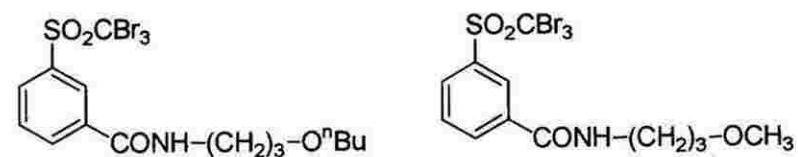
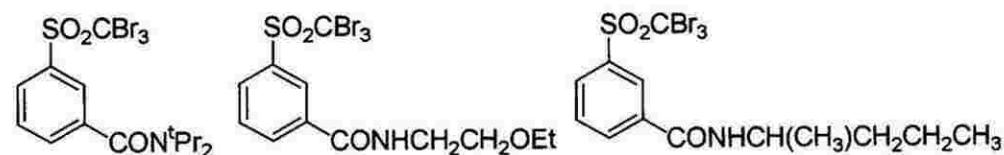
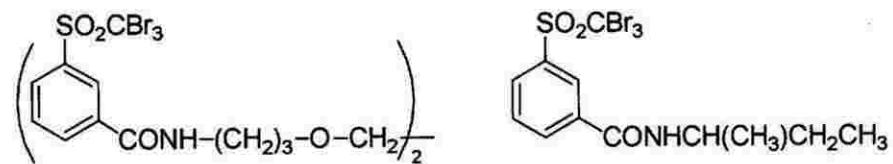
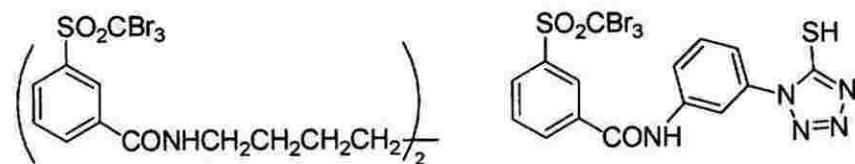
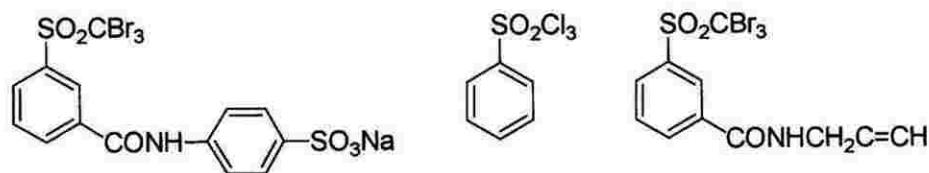
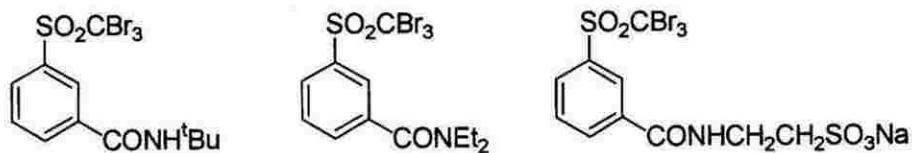
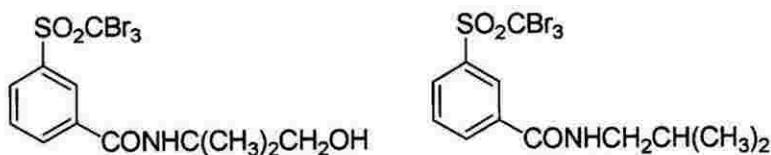


【0194】

40

50

【化34】



【0195】

10

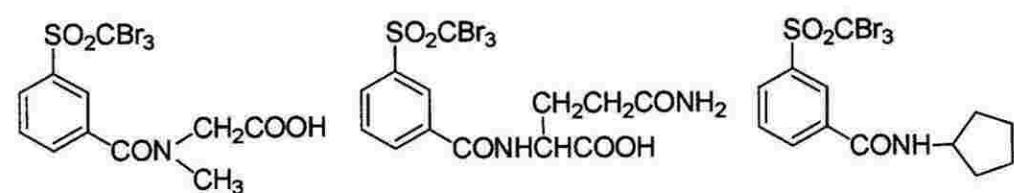
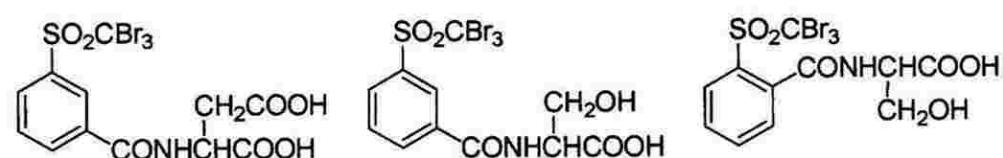
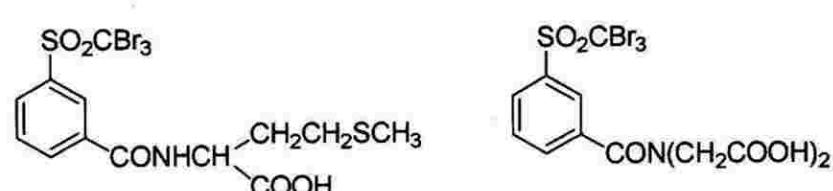
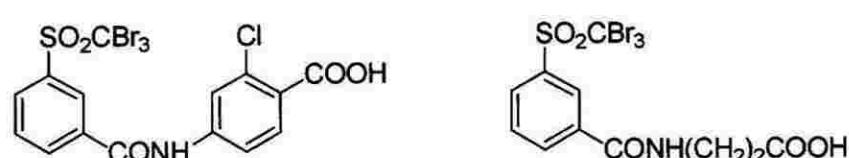
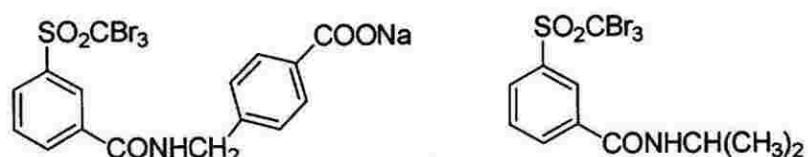
20

30

40

50

【化35】



【0196】

10

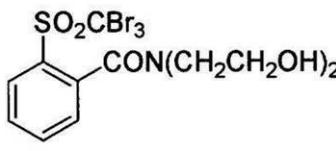
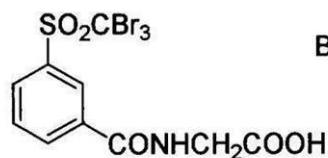
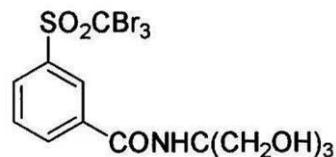
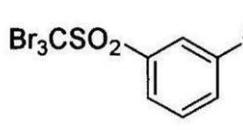
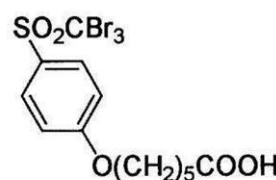
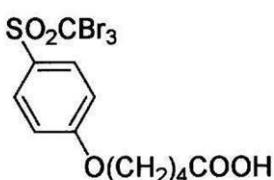
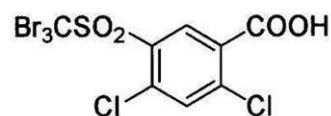
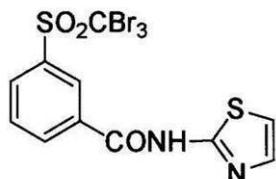
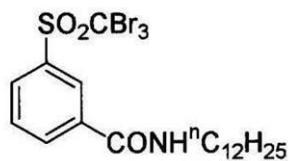
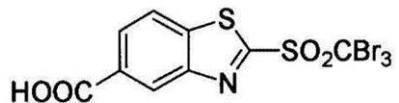
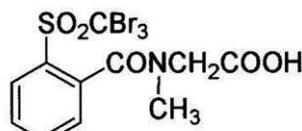
20

30

40

50

【化 3 6】



【0 1 9 7】

10

20

30

40

50

【化37】



(IS-1)



(IS-2)



(IS-3)



(IS-4)



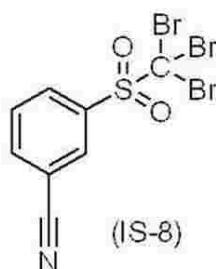
(IS-5)



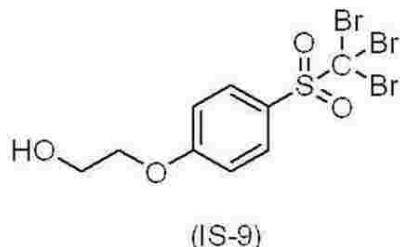
(IS-6)



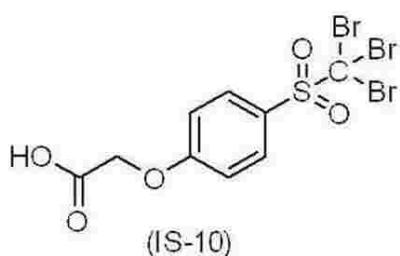
(IS-7)



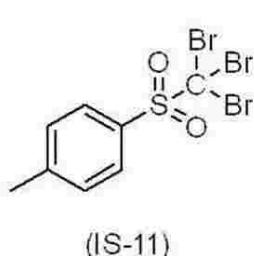
(IS-8)



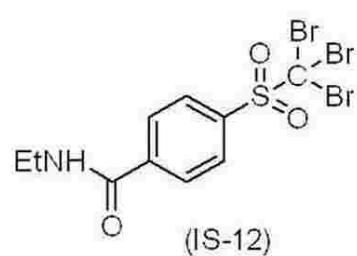
(IS-9)



(IS-10)



(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

【0198】

電子受容型重合開始剤の最低空軌道 (LUMO) は、感度の向上及び版飛びを発生しにくくする観点から、-3.00 eV 以下であることが好ましく、-3.02 eV 以下であることがより好ましい。

また、下限としては、-3.80 eV 以上であることが好ましく、-3.60 eV 以上であることがより好ましい。

【0199】

電子受容型重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

電子受容型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

10

20

30

40

50

質量%であることが好ましく、0.5質量%～30質量%であることがより好ましく、0.8質量%～20質量%であることが特に好ましい。

【0200】

- 電子供与型重合開始剤 -

重合開始剤は、平版印刷版における耐薬品性、及び、UV耐刷性の向上に寄与する観点から、電子供与型重合開始剤を含むことが好ましく、電子供与型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤の両方を含むことがより好ましい。

電子供与型重合開始剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

(i) アルキル又はアリールアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、ボレート塩化合物等が挙げられる。

(ii) アミノ酢酸化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシ基、トリメチルシリル基又はベンジル基が好ましい。具体的には、N-フェニルグリシン類（フェニル基に置換基を有していてもよい。）、N-フェニルイミノジ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(iii) 含硫黄化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を硫黄原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、フェニルチオ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(iv) 含錫化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。

(v) スルフィン酸塩類：酸化により活性ラジカルを生成し得る。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0201】

これら電子供与型重合開始剤の中でも、画像記録層は、ボレート塩化合物を含有することが好ましい。ボレート塩化合物としては、テトラアリールボレート塩化合物又はモノアルキルトリアリールボレート塩化合物が好ましく、化合物の安定性の観点から、テトラアリールボレート塩化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート塩化合物が特に好ましい。

ボレート塩化合物が有する対カチオンとしては、特に制限はないが、アルカリ金属イオン、又は、テトラアルキルアンモニウムイオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は、テトラブチルアンモニウムイオンであることがより好ましい。

【0202】

ボレート塩化合物として具体的には、ナトリウムテトラフェニルボレートが好ましく挙げられる。

【0203】

また、本開示に用いられる電子供与型重合開始剤の最高被占軌道（HOMO）は、耐薬品性及びUV耐刷性の観点から、-6.00eV以上であることが好ましく、-5.95eV以上であることがより好ましく、-5.93eV以上であることが更に好ましく、-5.90eVより大きいことが特に好ましい。

また、上限としては、-5.00eV以下であることが好ましく、-5.40eV以下であることがより好ましい。

【0204】

以下に電子供与型重合開始剤の好ましい具体例として、B-1～B-8及び他の化合物を示すが、これらに限定されることは、言うまでもない。また、下記化学式において、Buはn-ブチル基を表し、Zは対カチオンを表す。

Z⁺で表される対カチオンとしては、Na⁺、K⁺、N⁺(Bu)₄等が挙げられる。上記Buはn-ブチル基を表す。

また、Z⁺で表される対カチオンとしては、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウムイオンも好適にあげられる。

【0205】

10

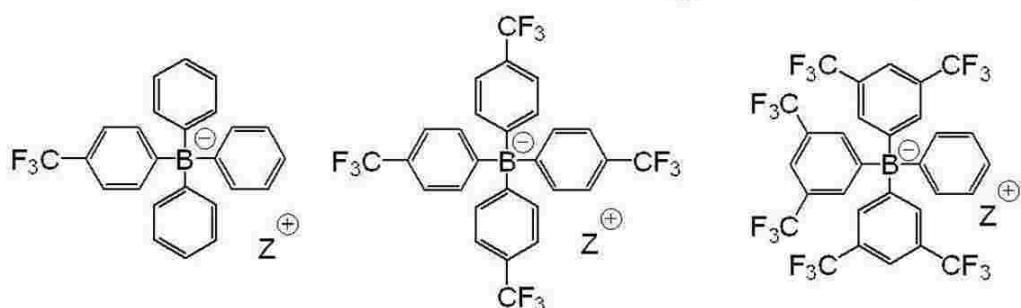
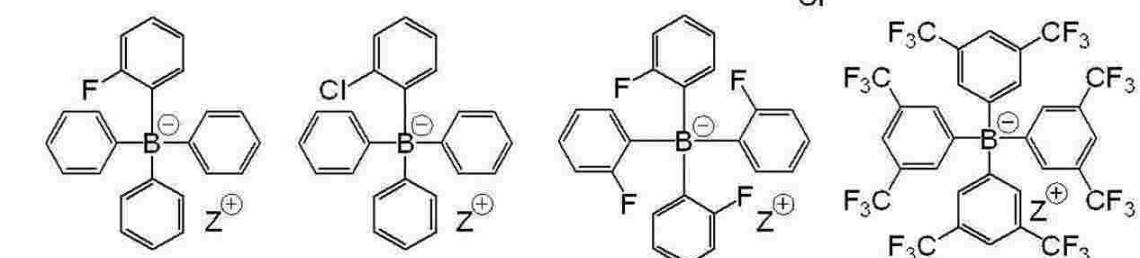
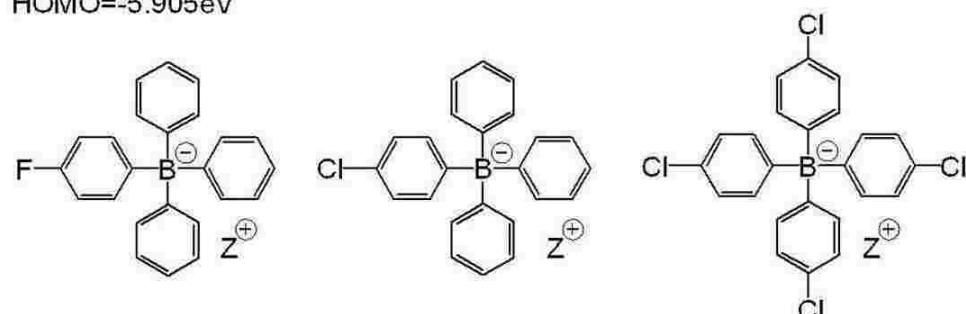
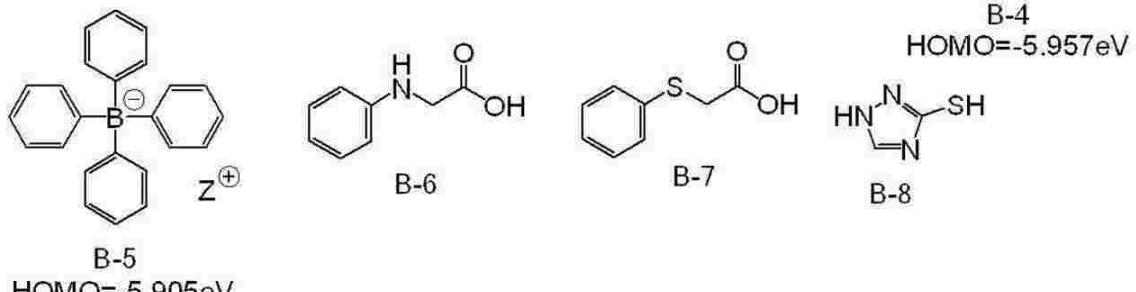
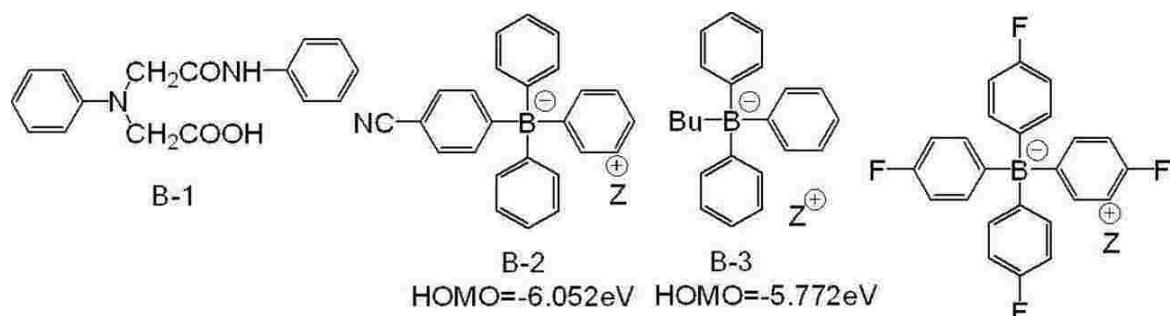
20

30

40

50

【化 3 8】



【 0 2 0 6 】

10

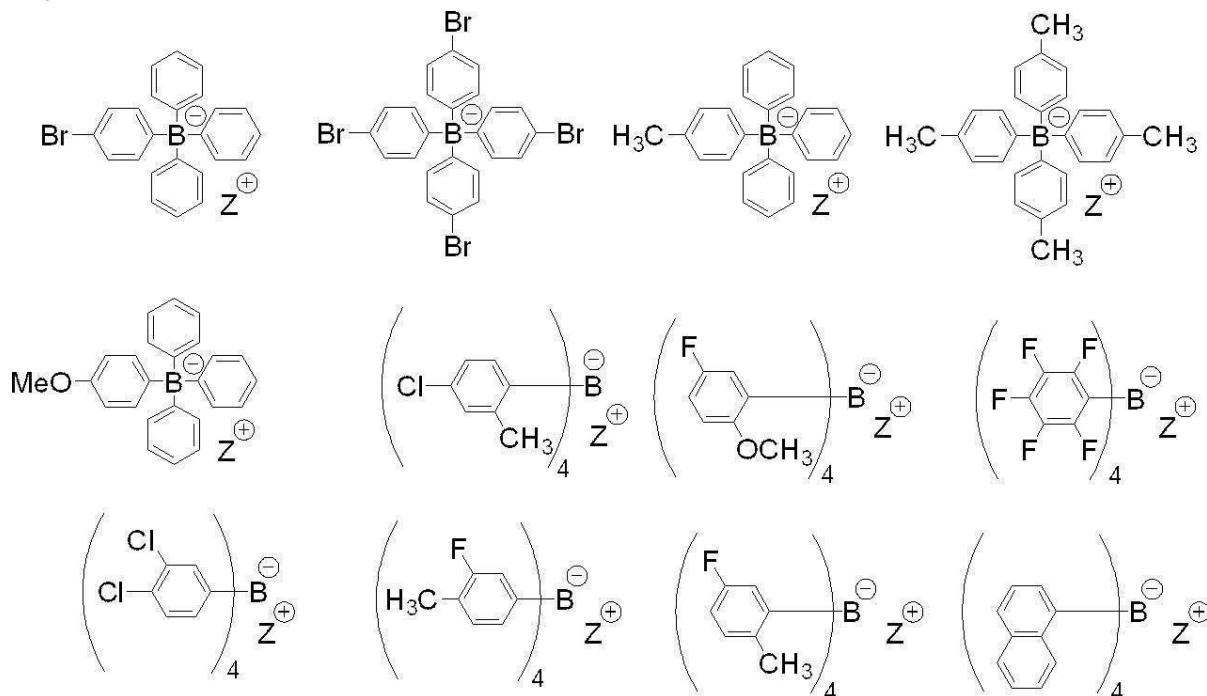
20

30

40

50

【化39】



10

20

30

【0207】

また、上記画像記録層は、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、上記電子受容型重合開始剤として、オニウム塩化合物、及び、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、上記電子受容型重合開始剤として、オニウム塩化合物と、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物とを含むことがより好ましい。

また、上記画像記録層は、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物を含むことが好ましく、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物を含み、かつ上記赤外線吸収剤AのHOMO - 上記ボレート塩化合物のHOMOの値が、0.70eV以下であることがより好ましい。

上記各HOMOは、後述する方法にて算出するものとする。

【0208】

電子供与型重合開始剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

電子供与型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量% ~ 30質量%が好ましく、0.05質量% ~ 2.5質量%がより好ましく、0.1質量% ~ 2.0質量%が更に好ましい。

【0209】

また、本開示における好ましい態様の一つは、上記電子受容型重合開始剤と、上記電子供与型重合開始剤と、が塩を形成している態様である。

具体的には、例えば、上記オニウム塩化合物が、オニウムイオンと、上記電子供与型重合開始剤におけるアニオン（例えば、テトラフェニルボレートアニオン）との塩である態様が挙げられる。また、より好ましくは、上記ヨードニウム塩化合物におけるヨードニウムカチオン（例えば、ジ-p-トリルヨードニウムカチオン）と、上記電子供与型重合開始剤におけるボレートアニオンとが塩を形成した、ヨードニウムボレート塩化合物が挙げられる。

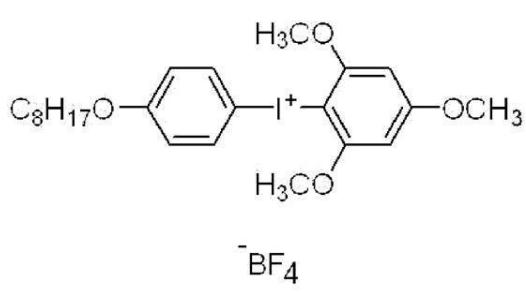
上記電子受容型重合開始剤と上記電子供与型重合開始剤とが塩を形成している態様の具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【0210】

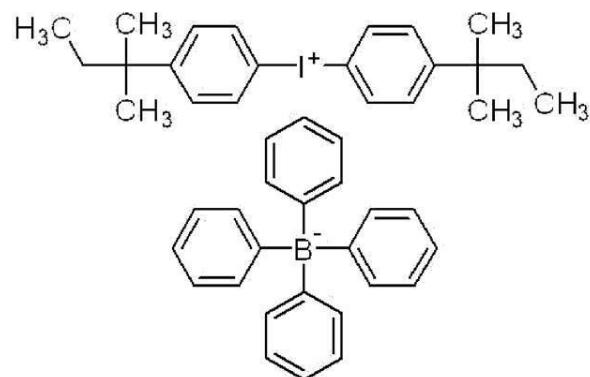
40

50

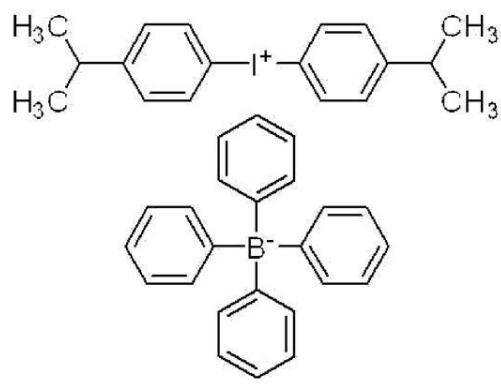
【化40】



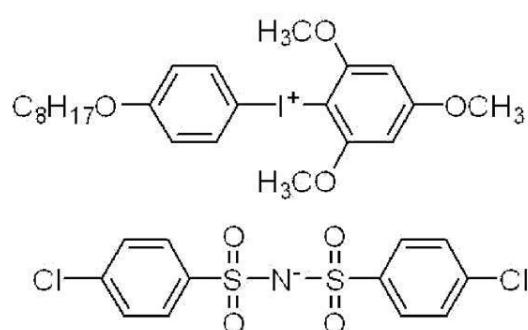
(IA-1)



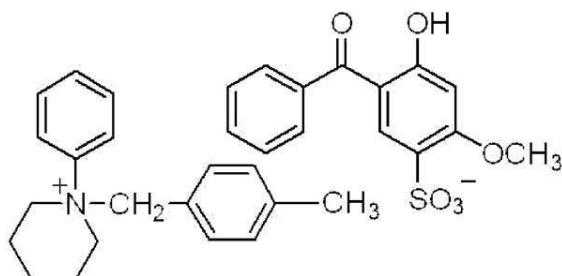
(IA-2)



(IA-3)



(IA-4)



(IA-5)

【0211】

本開示において、画像記録層が、オニウムイオンと、上述の電子供与型重合開始剤におけるアニオンと、を含む場合、画像記録層は電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤を含むものとする。

【0212】

〔電子供与型重合開始剤と、電子受容型重合開始剤と、赤外線吸収剤との関係〕

本開示における画像記録層は、上記電子供与型重合開始剤と、上記電子受容型重合開始剤と、上記赤外線吸収剤と、を含み、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが-6.0 eV以上であり、かつ、上記電子受容型重合開始剤のLUMOが-3.0 eV以下であることが好ましい。

上記電子供与型重合開始剤のHOMO、及び、上記電子受容型重合開始剤のLUMOのより好ましい態様は、それぞれ上述の通りである。

本開示における画像記録層において、上記電子供与型重合開始剤と、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）と、上記電子受容型重合開始剤とは、例

10

20

30

40

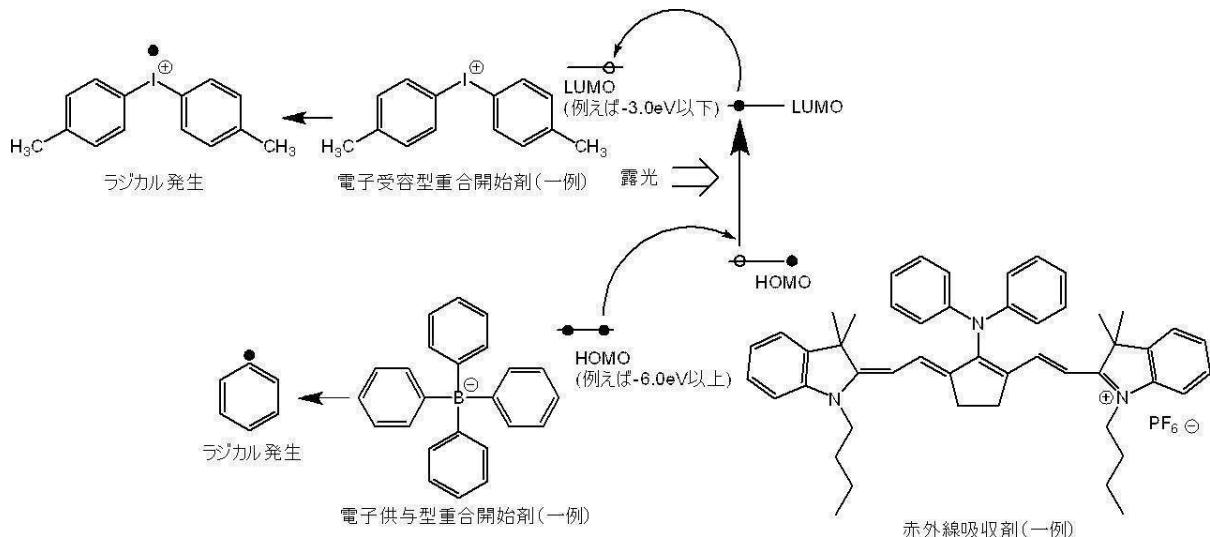
50

えば、下記化学式に記載のようにエネルギーの受け渡しを行っていると推測される。

そのため、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが-6.0eV以上であり、かつ、上記電子受容型重合開始剤のLUMOが-3.0eV以下であれば、ラジカルの発生効率が向上するため、耐薬品性及びUV耐刷性により優れやすいと考えられる。

【0213】

【化41】



10

20

30

【0214】

UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のHOMO - 上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、1.0eV以下であることが好ましく、0.70eV以下であることがより好ましく、0.60eV以下であることが特に好ましい。また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のHOMO - 上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、-0.200eV以上であることが好ましく、-0.100eV以上であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のHOMOよりも高くなることを意味する。

また、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のLUMOの値は、1.00eV以下であることが好ましく、0.700eV以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のLUMOの値は、-0.200eV以上であることが好ましく、-0.100eV以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のLUMOの値は、1.00eV ~ -0.200eVであることが好ましく、0.700eV ~ -0.100eVであることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種（好ましくは赤外線吸収剤A）のLUMOが、上記電子受容型重合開始剤のLUMOよりも高くなることを意味する。

【0215】

-粒子-

上記画像記録層は、UV耐刷性の観点から、粒子を含むことが好ましい。

粒子としては、有機粒子であっても、無機粒子であってもよいが、UV耐刷性の観点から、有機粒子を含むことが好ましく、ポリマー粒子を含むことがより好ましい。

無機粒子としては、公知の無機粒子を用いることができ、シリカ粒子、チタニア粒子等の金属酸化物粒子を好適に用いることができる。

40

50

【0216】

ポリマー粒子は、熱可塑性樹脂粒子、熱反応性樹脂粒子、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、ミクロゲル（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又はミクロゲルが好ましい。特に好ましい実施形態では、ポリマー粒子は少なくとも1つのエチレン性不飽和重合性基を含む。このようなポリマー粒子の存在により、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、ポリマー粒子は、UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、熱可塑性樹脂粒子であることが好ましい。

【0217】

熱可塑性樹脂粒子としては、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。

熱可塑性樹脂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。熱可塑性樹脂粒子の平均粒径は0.01μm～3.0μmが好ましい。

【0218】

熱反応性樹脂粒子としては、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。

【0219】

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。

【0220】

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。

【0221】

ミクロゲル（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ゲルは、得られる平版印刷版原版の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。

【0222】

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ゲル化するには、公知の方法が適用できる。

【0223】

10

20

30

40

50

また、ポリマー粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性、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。10

【0224】

更に、ポリマー粒子としては、得られる平版印刷版の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、- [CH₂CH(CN)] - 又は - [CH₂C(CH₃)(CN)] - が好ましく挙げられる。20

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。30

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。

【0225】

また、上記ポリマー粒子は、UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましい。

上記親水性基としては、親水性を有する構造であれば、特に制限はないが、カルボキシ基等の酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ポリアルキレンオキシド構造等が挙げられる。

中でも、機上現像性、及び、UV耐刷性の観点から、ポリアルキレンオキシド構造が好ましく、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリエチレン/プロピレンオキシド構造がより好ましい。

また、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点からは、上記ポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を有することが好ましく、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有することがより好ましい。

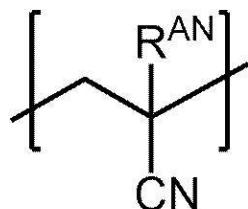
また、上記親水性基としては、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、シアノ基を有する構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことが好ましく、下記式(AN)で表される構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことがより好ましく、下記式Zで表される基を含むことが特に好ましい。40

* - Q - W - Y 式 Z

式 Z 中、 Q は二価の連結基を表し、 W は親水性構造を有する二価の基又は疎水性構造を有する二価の基を表し、 Y は親水性構造を有する一価の基又は疎水性構造を有する一価の基を表し、 W 及び Y のいずれかは親水性構造を有し、 * は他の構造との結合部位を表す。

【 0 2 2 6 】

【 化 4 2 】



(AN)

【 0 2 2 7 】

式 (AN) 中、 R^AN は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 2 2 8 】

上記ポリマー粒子に含まれるポリマーは、 UV 耐刷性の観点から、シアノ基を有する化合物により形成される構成単位を含むことが好ましい。

シアノ基は、通常、シアノ基を有する化合物（モノマー）を用いて、シアノ基を含む構成単位として樹脂に導入されることが好ましい。シアノ基を有する化合物としては、アクリロニトリル化合物が挙げられ、（メタ）アクリロニトリルが好適に挙げられる。

シアノ基を有する構成単位としては、アクリロニトリル化合物により形成される構成単位であることが好ましく、（メタ）アクリロニトリルにより形成される構成単位、すなわち、上記式 (AN) で表される構成単位がより好ましい。

上記ポリマーが、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーを含む場合、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーにおけるシアノ基を有する構成単位、好ましくは上記式 (AN) で表される構成単位の含有量は、 UV 耐刷性の観点から、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーの全質量に対し、5 質量 % ~ 90 質量 % であることが好ましく、20 質量 % ~ 80 質量 % であることがより好ましく、30 質量 % ~ 60 質量 % であることが特に好ましい。

【 0 2 2 9 】

また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、上記式 Z で表される基を有するポリマー粒子を含むことが好ましい。

【 0 2 3 0 】

上記式 Z における Q は、炭素数 1 ~ 20 の二価の連結基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の二価の連結基であることがより好ましい。

また、上記式 Z における Q は、アルキレン基、アリーレン基、エステル結合、アミド結合、又は、これらを 2 以上組み合わせた基であることが好ましく、フェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であることがより好ましい。

【 0 2 3 1 】

上記式 Z の W における親水性構造を有する二価の基は、ポリアルキレンオキシ基、又は、ポリアルキレンオキシ基の一方の末端に $-CH_2CH_2NR^W$ が結合した基であることが好ましい。なお、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

上記式 Z の W における疎水性構造を有する二価の基は、 $-R^{WA}$ 、 $-O-R^{WA}-O-$ 、 $-R^{WN}-R^{WA}-NR^W$ 、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ 、又は、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ であることが好ましい。なお、 R^{WA} はそれぞれ独立に、炭素数 6 ~ 120 の直鎖、分岐若しくは環状アルキレン基、炭素数 6 ~ 120 のハロアルキレン基、炭素数 6 ~ 120 のアリーレン基、炭素数 6 ~ 120 のアルカーリレン基（アルキルアリール基か

10

20

30

40

50

ら水素原子を1つ除いた二価の基)、又は、炭素数6~120のアラルキレン基を表す。

【0232】

上記式ZのYにおける親水性構造を有する一価の基は、-OH、-C(=O)OH、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基、又は、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基の他方の末端に-CH₂CH₂N(R^W)-が結合した基であることが好ましい。

上記式ZのYにおける疎水性構造を有する一価の基は、炭素数6~120の直鎖、分岐若しくは環状アルキル基、炭素数6~120のハロアルキル基、炭素数6~120のアリール基、炭素数7~120のアルカーリル基(アルキルアリール基)、炭素数7~120のアラルキル基、-OR^WB、-C(=O)OR^WB、又は、-OC(=O)R^WBであることが好ましい。R^WBは、炭素数6~20を有するアルキル基を表す。

10

【0233】

上記式Zで表される基を有するポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、Wが親水性構造を有する二価の基であることがより好ましく、Qがフェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であり、Wは、ポリアルキレンオキシ基であり、Yが、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

【0234】

また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、重合性基を有するポリマー粒子を含むことが好ましく、粒子表面に重合性基を有するポリマー粒子を含むことがより好ましい。

20

更に、上記ポリマー粒子は、耐刷性の観点から、親水性基及び重合性基を有するポリマー粒子を含むことが好まし

上記重合性基は、カチオン重合性基であっても、ラジカル重合性基であってもよいが、反応性の観点からは、ラジカル重合性基であることが好ましい。

上記重合性基としては、重合可能な基であれば特に制限はないが、反応性の観点から、エチレン性不飽和基が好ましく、ビニルフェニル基(スチリル基)、(メタ)アクリロキシ基、又は、(メタ)アクリルアミド基がより好ましく、(メタ)アクリロキシ基が特に好ましい。

また、重合性基を有するポリマー粒子におけるポリマーは、重合性基を有する構成単位を有することが好ましい。

30

更に、高分子反応によりポリマー粒子表面に重合性基を導入してもよい。

【0235】

また、上記画像記録層は、UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、上記ポリマー粒子として、分散性基を有する付加重合型樹脂粒子を含むことが好ましく、上記分散性基が、上記式Zで表される基を含むことがより好ましい。

【0236】

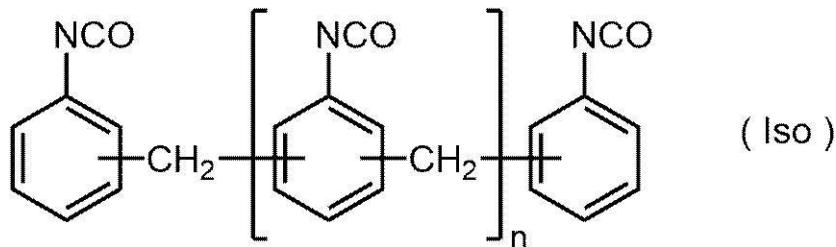
また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、機上現像性、及び、機上現像時の現像力抑制性の観点から、ウレア結合を有する樹脂を含むことが好ましく、下記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を有する樹脂を含むことがより好ましく、下記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を有し、かつポリオキシアルキレン構造として、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有する樹脂を含むことが特に好ましい。また、上記ウレア結合を有する樹脂を含む粒子は、ミクロゲルであることが好ましい。

40

【0237】

50

【化43】



【0238】

式(Iso)中、nは0～10の整数を表す。

10

【0239】

上記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水との反応の一例としては、下記に示す反応が挙げられる。なお、下記の例は、n=0、4、4-異性体を使用した例である。

下記に示すように、上記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水とを反応させると、水によりイソシアネート基の一部が加水分解し、アミノ基が生じ、生じたアミノ基とイソシアネート基とが反応し、ウレア結合が生成し、二量体が形成される。また、下記反応が繰り返され、ウレア結合を有する樹脂が形成される。

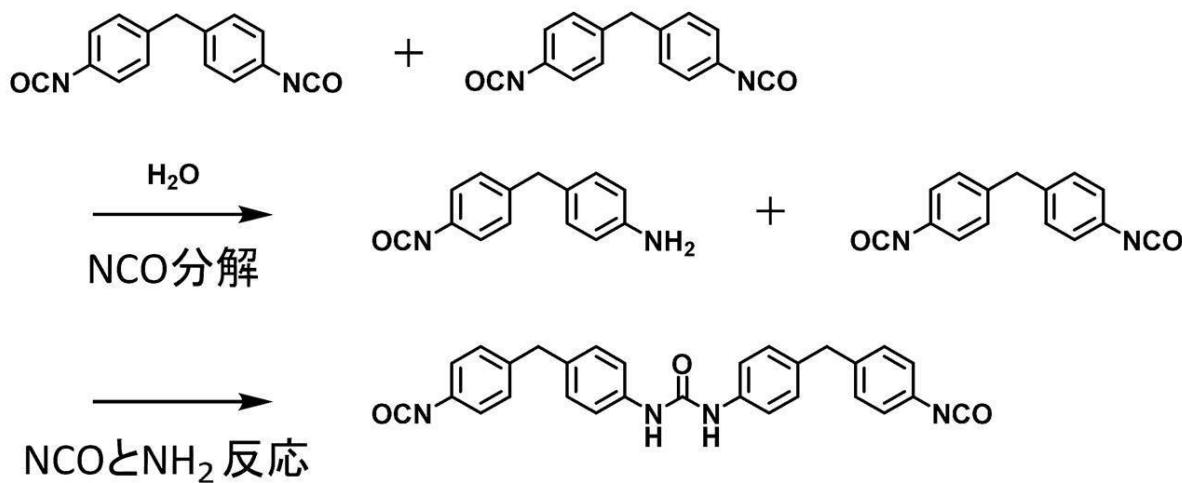
また、下記反応において、アルコール化合物、アミン化合物等のイソシアネート基と反応性を有する化合物（活性水素を有する化合物）を添加することにより、アルコール化合物、アミン化合物等の構造をウレア結合を有する樹脂に導入することもできる。

20

上記活性水素を有する化合物としては、上述したミクロゲルにおいて記載したものが好ましく挙げられる。

【0240】

【化44】



【0241】

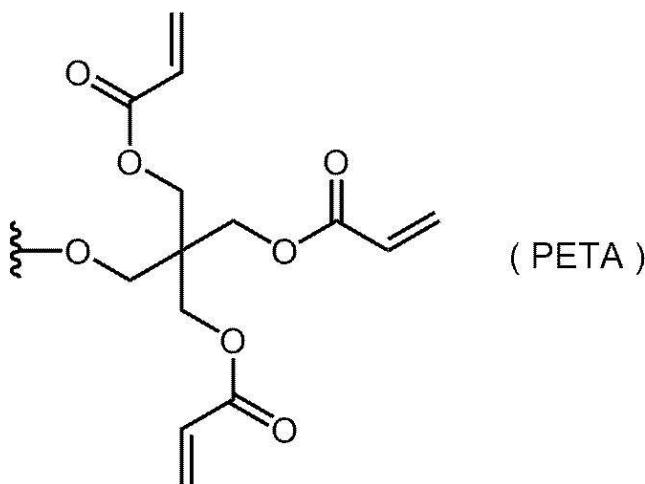
また、上記ウレア結合を有する樹脂は、エチレン性不飽和基を有することが好ましく、下記式(PETA)で表される基を有することがより好ましい。

40

【0242】

50

【化45】



10

【0243】

式(PET A)中、波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

【0244】

また、上記画像記録層は、UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、熱可塑性樹脂粒子を含むことが好ましい。

20

熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂は、特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、それらの共重合体等が挙げられる。熱可塑性樹脂はラテックス状態であってもよい。

本開示に係る熱可塑性樹脂は、後述する露光工程において生成された熱により、熱可塑性樹脂が溶融又は軟化することで、記録層を形成する疎水性の膜の一部又は全部を形成する樹脂であることが好ましい。

【0245】

上記熱可塑性樹脂としては、インキ着肉性及びUV耐刷性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位、及び、シアノ基を有する構成単位を有する樹脂A含むことが好ましい。

30

【0246】

熱可塑性樹脂に含まれる樹脂Aは、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有することが好ましい。

芳香族ビニル化合物としては、芳香環にビニル基が結合した構造を有する化合物であればよいが、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等が挙げられ、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

スチレン化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、-メチルスチレン、p-メチル- -メチルスチレン、-メチルスチレン、及びp-メトキシ- -メチルスチレン等が挙げられ、スチレンが好ましく挙げられる。

40

ビニルナフタレン化合物としては、1-ビニルナフタレン、メチル-1-ビニルナフタレン、-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等が挙げられ、1-ビニルナフタレンが好ましく挙げられる。

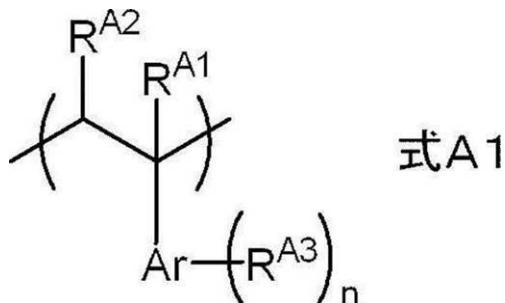
【0247】

また、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位としては、下記式A1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0248】

50

【化46】



10

【0249】

式A1中、R^{A1}及びR^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、Arは芳香環基を表し、R^{A3}は置換基を表し、nは0以上Arの最大置換基数以下の整数を表す。

式A1中、R^{A1}及びR^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、いずれも水素原子であることが更に好ましい。

式A1中、Arはベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

式A1中、R^{A3}はアルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であることがより好ましく、メチル基又はメトキシ基であることが更に好ましい。

式A1中、R^{A3}が複数存在する場合、複数のR^{A3}は同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。

式A1中、nは0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

【0250】

熱可塑性樹脂に含まれる樹脂Aにおいて、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位の含有量は、インキ着肉性の観点から、後述するシアノ基を有する構成単位の含有量よりも多いことが好ましく、熱可塑性樹脂の全質量に対し、15質量%～85質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることが更に好ましい。

30

【0251】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂Aは、シアノ基を有する構成単位を含むことが好ましい。

シアノ基は、通常、シアノ基を有する化合物（モノマー）を用いて、シアノ基を含む構成単位として樹脂Aに導入されることが好ましい。シアノ基を有する化合物としては、アクリロニトリル化合物が挙げられ、（メタ）アクリロニトリルが好適に挙げられる。

シアノ基を有する構成単位としては、アクリロニトリル化合物により形成される構成単位であることが好ましく、（メタ）アクリロニトリルにより形成される構成単位がより好ましい。

40

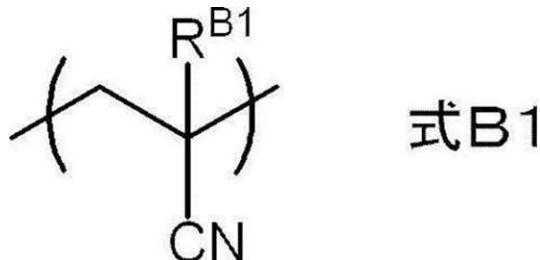
【0252】

また、シアノ基を有する化合物により形成される構成単位としては、下記式B1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0253】

50

【化47】



【0254】

10

式B1中、 R^{B1} は水素原子又はアルキル基を表す。

式B1中、 R^{B1} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

【0255】

樹脂Aにおけるシアノ基を有する構成単位の含有量は、インキ着肉性の観点から、上記芳香族ビニル化合物により形成される構成単位の含有量よりも少ないことが好ましく、樹脂Aの全質量に対し、55質量%～90質量%であることがより好ましく、60質量%～85質量%であることが更に好ましい。

【0256】

20

また、熱可塑性樹脂に含まれる樹脂Aが芳香族ビニル化合物により形成される構成単位及びシアノ基を有する構成単位を含む場合、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位及びシアノ基を有する構成単位の含有量比（芳香族ビニル化合物により形成される構成単位：シアノ基を有する構成単位）としては、質量基準で5：5～9：1であることが好ましく、より好ましくは、6：4～8：2である。

【0257】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂Aは、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位を更に有することが好ましい。

N-ビニル複素環化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルコハク酸イミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、及びN-ビニルイミダゾールが挙げられ、N-ビニルピロリドンが好ましい。

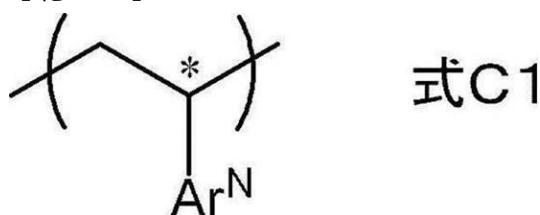
30

【0258】

また、N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位としては、下記式C1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0259】

【化48】



40

【0260】

式C1中、 Ar^N は窒素原子を含む複素環構造を表し、 Ar^N 中の窒素原子が*で示した炭素原子と結合する。

式C1中、 Ar^N により表される複素環構造は、ピロリドン環、カルバゾール環、ピロール環、フェノチアジン環、スクシンイミド環、フタルイミド環、カプロラクタム環、及びイミダゾール環であることが好ましく、ピロリドン環であることがより好ましい。

また、 Ar^N により表される複素環構造は公知の置換基を有していてもよい。

【0261】

50

樹脂 A における、N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位の含有量は、樹脂 A の全質量に対し、5 質量% ~ 50 質量% であることが好ましく、10 質量% ~ 40 質量% であることがより好ましい。

【0262】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂 A は、酸性基を有する構成単位を含有してもよいが、機上現像性及びインキ着肉性の観点からは、酸性基を有する構成単位を含有しないことが好ましい。

具体的には、熱可塑性樹脂における酸性基を有する構成単位の含有量は、20 質量% 以下であることが好ましく、10 質量% 以下であることがより好ましく、5 質量% 以下であることが更に好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、0 質量% であってもよい。

また、熱可塑性樹脂の酸価は、160 mg KOH / g 以下であることが好ましく、80 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、40 mg KOH / g 以下であることが更に好ましい。上記酸価の下限は特に限定されず、0 mg KOH / g であってもよい。

本開示において、酸価は JIS K 0070 : 1992 に準拠した測定法により求められる。

【0263】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂 A は、インキ着肉性の観点から、疎水性基を含む構成単位を含有してもよい。

上記疎水性基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

疎水性基を含む構成単位としては、アルキル(メタ)アクリレート化合物、アリール(メタ)アクリレート化合物、又は、アラルキル(メタ)アクリレート化合物により形成される構成単位が好ましく、アルキル(メタ)アクリレート化合物により形成される構成単位がより好ましい。

上記アルキル(メタ)アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。アルキル(メタ)アクリレート化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペントナリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記アリール(メタ)アクリレート化合物におけるアリール基の炭素数は、6 ~ 20 であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。また、上記アリール基は公知の置換基を有していてもよい。アリール(メタ)アクリレート化合物としては、フェニル(メタ)アクリレートが好ましく挙げられる。

上記アラルキル(メタ)アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記アラルキル(メタ)アクリレート化合物におけるアリール基の炭素数は、6 ~ 20 であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。アラルキル(メタ)アクリレート化合物としては、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましく挙げられる。

【0264】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂 A における、疎水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂 A の全質量に対し、5 質量% ~ 50 質量% であることが好ましく、10 質量% ~ 30 質量% であることがより好ましい。

【0265】

上記熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂は、UV 耐刷性及び機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましい。

親水性基としては、親水性を有する構造であれば、特に制限はないが、カルボキシ基等の酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ポリアルキレンオキシド構造等が挙げられる。

上記親水性基としては、UV 耐刷性及び機上現像性の観点から、ポリアルキレンオキシ

10

20

30

40

50

ド構造を有する基、ポリエステル構造を有する基、又は、スルホン酸基であることが好ましく、ポリアルキレンオキシド構造を有する基、又は、スルホン酸基であることがより好ましく、ポリアルキレンオキシド構造を有する基であることが更に好ましい。

【0266】

上記ポリアルキレンオキシド構造としては、機上現像性の観点から、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)構造であることが好ましい。

また、機上現像性の観点からは、上記親水性基の中でもポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を有することが好ましく、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有することがより好ましい。

上記ポリアルキレンオキシド構造におけるアルキレンオキシド構造の数は、機上現像性の観点から、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、5~200であることが更に好ましく、8~150であることが特に好ましい。

【0267】

また、機上現像性の観点から、上記親水性基として、上記式Zで表される基が好ましい。

【0268】

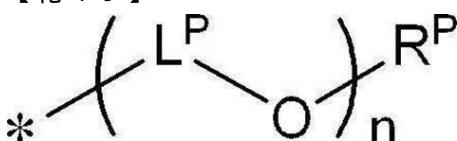
熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂Aは、UV耐刷性、耐薬品性及び機上現像性の向上の観点から、親水性基を有する構成単位を含むことが好ましい。

上記親水性基としては、-OH、-CN、-CONR¹R²、-NR²COR¹(R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、又は、アリール基を表す。R¹とR²とは結合して環を形成してもよい。)-NR³R⁴、-N⁺R³R⁴R⁵X⁻(R³~R⁵は、それぞれ独立して炭素数1~8のアルキル基を表し、X⁻はカウンターアニオンを表す)、下記式POにより表される基、上記の熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂が好ましく有する親水性基等が挙げられる。

これら親水性基の中でも、-CONR¹R²又は式POにより表される基が好ましく、式POにより表される基がより好ましい。

【0269】

【化49】



式PO

【0270】

式PO中、L^Pはそれぞれ独立に、アルキレン基を表し、R^Pは水素原子又はアルキル基を表し、nは1~100の整数を表す。

式PO中、L^Pはそれぞれ独立に、エチレン基、1-メチルエチレン基又は2-メチルエチレン基であることが好ましく、エチレン基であることがより好ましい。

式PO中、R^Pは水素原子又は炭素数1~18のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

式PO中、nは1~10の整数が好ましく、1~4の整数がより好ましい。

【0271】

樹脂Aにおける、親水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、5質量%~60質量%であることが好ましく、10質量%~30質量%であることがより好ましい。

【0272】

10

20

30

40

50

熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂Aは、その他の構成単位を更に含有してもよい。その他の構成単位としては、上述の各構成単位以外の構成単位を特に限定なく含有することができ、例えば、アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物等により形成される構成単位が挙げられる。

アクリルアミド化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t e r t - ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、クロロブチルビニルエーテル、クロロエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル、などが挙げられる。

【0273】

熱可塑性樹脂における、その他の構成単位の含有量は、熱可塑性樹脂の全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

【0274】

熱可塑性樹脂のガラス転移温度(Tg)は、UV耐刷性及びインキ着肉性の観点から、60～150であることが好ましく、80～140であることがより好ましく、90～130であることが更に好ましい。

熱可塑性樹脂粒子が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合には、後述するFOX式により求められた値を、熱可塑性樹脂のガラス転移温度という。

【0275】

本開示において、樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)を用いて測定することができる。

具体的な測定方法は、JIS K 7121(1987年)又はJIS K 6240(2011年)に記載の方法に順じて行なう。本明細書におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度(以下、T_{ig}と称することがある)を用いている。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想される樹脂のTgより約50低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度：20/分で、ガラス転移が終了した温度よりも約30高い温度まで加熱し、示差熱分析(DTA)曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度(T_{ig})、すなわち、本明細書におけるガラス転移温度Tgは、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度として求める。

【0276】

10

20

30

40

50

熱可塑性樹脂粒子が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合、熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂のTgは下記のように求められる。

1つ目の熱可塑性樹脂のTgをTg1(K)、熱可塑性樹脂粒子における熱可塑性樹脂成分の合計質量に対する1つ目の熱可塑性樹脂の質量分率をW1とし、2つ目のTgをTg2(K)とし、熱可塑性樹脂粒子における熱可塑性樹脂成分の合計質量に対する2つ目の樹脂の質量分率をW2としたときに、熱可塑性樹脂粒子のTg0(K)は、以下のFOX式にしたがって推定することが可能である。

$$FOX\text{式: } 1/Tg0 = (W1/Tg1) + (W2/Tg2)$$

また、熱可塑性樹脂粒子が3種の樹脂を含むか、含まれる熱可塑性樹脂種の異なる3種の熱可塑性樹脂粒子が前処理液に含有される場合、熱可塑性樹脂粒子のTgは、n個目の樹脂のTgをTgn(K)、熱可塑性樹脂粒子における樹脂成分の合計質量に対するn個目の樹脂の質量分率をWnとしたときに、上記と同様、以下の式にしたがって推定することが可能である。

$$FOX\text{式: } 1/Tg0 = (W1/Tg1) + (W2/Tg2) + (W3/Tg3) \dots + (Wn/Tgn)$$

【0277】

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

【0278】

熱可塑性樹脂粒子の算術平均粒子径は、UV耐刷性の観点から、1nm以上200nm以下であることが好ましく、3nm以上80nm未満であることがより好ましく、10nm以上49nm以下であることが更に好ましい。

【0279】

本開示における熱可塑性樹脂粒子における算術平均粒子径は、特に断りのない限り、動的光散乱法(DLS)によって測定された値を指す。DLSによる熱可塑性樹脂粒子の算術平均粒子径の測定は、Brookhaven BI-90(Brookhaven Instrument Company製)を用い、上記機器のマニュアルに沿って行われる。

【0280】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、3,000~300,000であることが好ましく、5,000~100,000であることがより好ましい。

【0281】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

例えば、スチレン化合物と、アクリロニトリル化合物と、必要に応じて上記N-ビニル複素環化合物、上記エチレン性不飽和基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、上記酸性基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、上記疎水性基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、及び、上記その他の構成単位の形成に用いられる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、とを、公知の方法により重合することにより得られる。

【0282】

熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の具体例を下記表に示すが、本開示において用いられる熱可塑性樹脂はこれに限定されるものではない。

【0283】

10

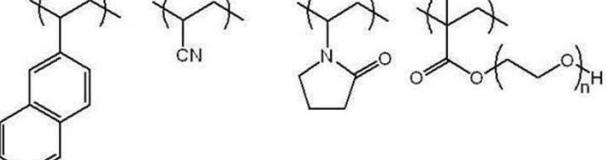
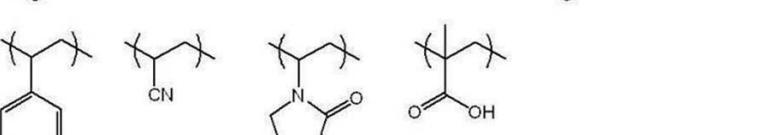
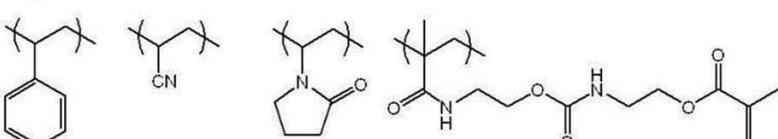
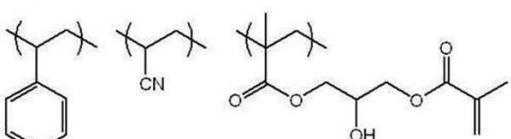
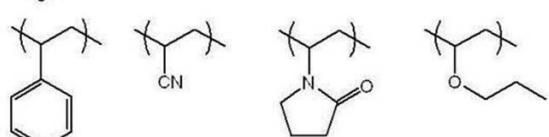
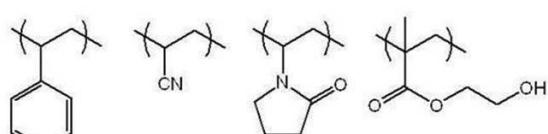
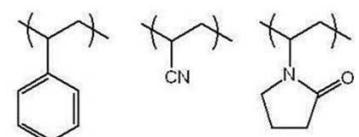
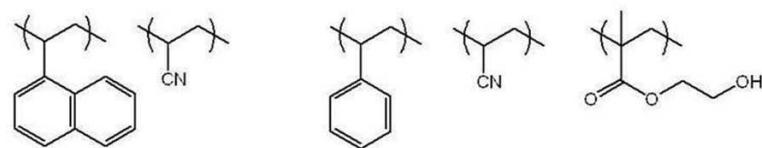
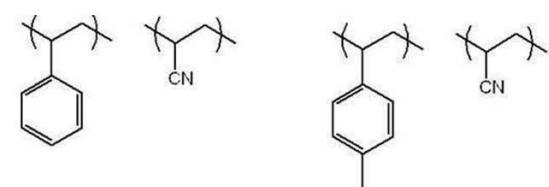
20

30

40

50

【化 5 0】



10

20

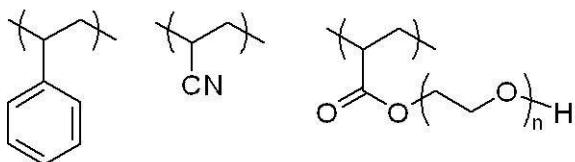
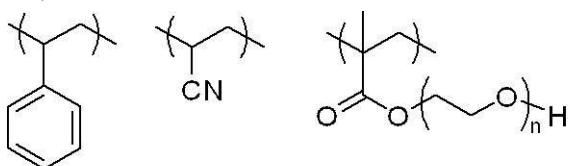
30

40

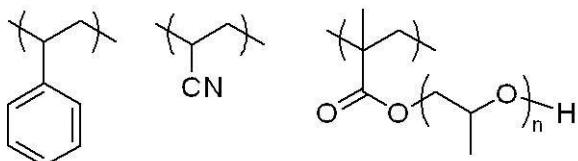
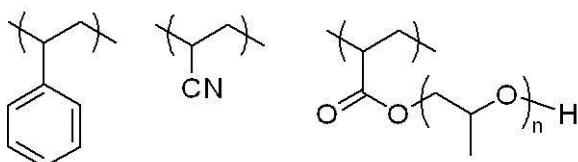
【 0 2 8 4 】

50

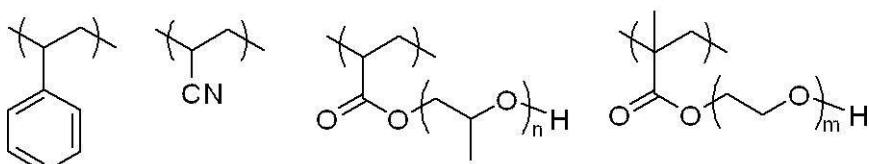
【化51】



10



20



【0285】

また、上記具体例中、各構成単位の含有比は、上述の各構成単位の含有量の好ましい範囲に従って、適宜変更可能である。

30

また、上記具体例に示す各化合物の重量平均分子量は、上述の熱可塑性樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲に従って、適宜変更可能である。

【0286】

上記粒子の平均粒径は、0.01 μm ~ 3.0 μm が好ましく、0.03 μm ~ 2.0 μm がより好ましく、0.10 μm ~ 1.0 μm 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。

本開示における上記粒子の平均一次粒径は、光散乱法により測定するか、又は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、平均値を算出するものとする。なお、非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を有する球形粒子の粒径値を粒径とする。

40

また、本開示における平均粒径は、特に断りのない限り、体積平均粒径であるものとする。

【0287】

上記画像記録層は、粒子、特にポリマー粒子を1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

また、上記画像記録層における粒子、特にポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及び、UV耐刷性の観点から、上記画像記録層の全質量に対し、5質量% ~ 90質量%が好ましく、10質量% ~ 90質量%であることがより好ましく、20質量% ~ 90質量%であることが更に好ましく、50質量% ~ 90質量%であることが特に好ましい。

50

また、上記画像記録層におけるポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及び、UV耐刷性の観点から、上記画像記録層の分子量3,000以上の成分の全質量に対し、20質量%～100質量%が好ましく、35質量%～100質量%であることがより好ましく、50質量%～100質量%であることが更に好ましく、80質量%～100質量%であることが特に好ましい。

【0288】

- バインダーポリマー -

画像記録層は、バインダーポリマーを含んでいてもよい。

上記熱可塑性樹脂粒子、及び、上記ポリマー粒子は、上記他のバインダーポリマーに該当しない。すなわち、他のバインダーポリマーは、粒子形状ではない重合体である。

他のバインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、又は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0289】

中でも、バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー(以下、機上現像用バインダーポリマーともいう)について、詳細に記載する。

機上現像用バインダーポリマーとしては、アルキレンオキシド鎖を有するバインダーポリマーが好ましい。アルキレンオキシド鎖を有するバインダーポリマーは、ポリ(アルキレンオキシド)部位を主鎖に有していても側鎖に有していてもよい。また、ポリ(アルキレンオキシド)を側鎖に有するグラフトポリマーでも、ポリ(アルキレンオキシド)含有繰返し単位で構成されるブロックと(アルキレンオキシド)非含有繰返し単位で構成されるブロックとのブロックコポリマーでもよい。

ポリ(アルキレンオキシド)部位を主鎖に有する場合は、ポリウレタン樹脂が好ましい。ポリ(アルキレンオキシド)部位を側鎖に有する場合の主鎖のポリマーとしては、(メタ)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、ポリスチレン樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特に(メタ)アクリル樹脂が好ましい。

【0290】

また、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。

【0291】

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、ビニルフェニル基(スチリル基)などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、(メタ)アクリル基、ビニル基、ビニルフェニル基(スチリル基)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。これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有する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。

【0292】

バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量(M_w)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

10

20

30

40

50

り好ましく、10,000～300,000であることが更に好ましい。

【0293】

必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

【0294】

また、上記画像記録層は、UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有するポリマーを含むことが好ましく、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有するポリマーを含み、かつ赤外線露光により分解する赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

10

【0295】

また、本開示に用いられるバインダーポリマーは、例えば、経時による機上現像性の低下を抑制する観点から、ガラス転移温度(T_g)が50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、80以上であることが更に好ましく、90以上であることが特に好ましい。

また、バインダーポリマーのガラス転移温度の上限としては、画像記録層への水の浸み込みやすさの観点から、200が好ましく、120以下がより好ましい。

【0296】

上記のガラス転移温度を有するバインダーポリマーとしては、経時による機上現像性の低下をより抑制する観点から、ポリビニルアセタールが好ましい。

20

【0297】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化させて得られた樹脂である。

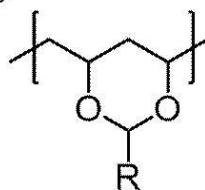
特に、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、ブチルアルデヒドでアセタール化(即ち、ブチラール化)したポリビニルブチラールが好ましい。

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化することで、下記(a)で表される構成単位を含むことが好ましい。

【0298】

【化52】

(a)



30

【0299】

ここで、Rとしては、アセタール化に用いられたアルデヒドの残基を表す。

Rとしては、水素原子、アルキル基等の他、後述するエチレン性不飽和基が挙げられる。

【0300】

上記(a)で表される構成単位の含有量(上記(a)で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量ともいう。また、アセタール化度ともいう。)としては、ポリビニルアセタールの全構成単位(主鎖の全エチレン基量)に対して、50mol%～90mol%が好ましく、55mol%～85mol%がより好ましく、55mol%～80mol%が更に好ましい。

40

なお、アセタール化度とは、アセタール基が結合しているエチレン基量(上記(a)で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量)を、主鎖の全エチレン基量で除して求めたモル分率を百分率で示した値である。

また、後述のポリビニルアセタールの各構成単位の含有量においても、同様である。

【0301】

50

ポリビニルアセタールは、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有することが好ましい。

ここで、ポリビニルアセタールが有するエチレン性不飽和基としては特に制限はなく、反応性、機上現像性、及び耐刷性の観点から、ビニルフェニル基（スチリル基）、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アクリロキシ基、及び（メタ）アクリルアミド基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基であることがより好ましく、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロキシ基等が好ましい。

【0302】

ポリビニルアセタールが、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有する構成単位を含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基を有する構成単位としては、上述のアセタール環を有する構成単位であってもよいし、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位であってもよい。

中でも、露光時の架橋密度増加の観点から、ポリビニルアセタールは、アセタール環にエチレン性不飽和基が導入された化合物であることが好ましい。即ち、上述の（a）で表される構成単位において、Rにエチレン性不飽和基を有することが好ましい。

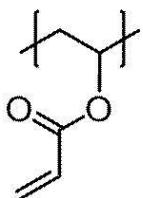
【0303】

エチレン性不飽和基を有する構成単位が、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、例えば、アクリレート基を有する構成単位、具体的には、下記（d）で表される構成単位であってもよい。

【0304】

【化53】

(d)



【0305】

エチレン性不飽和基を有する構成単位がアセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、この構成単位の含有量（アクリレート基量ともいう）としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、1mol%～15mol%が好ましく、1mol%～10mol%がより好ましい。

【0306】

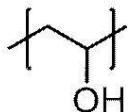
ポリビニルアセタールとしては、更に、機上現像性等の観点から、ヒドロキシ基を有する構成単位を含むことが好ましい。つまり、上記ポリビニルアセタールは、ビニルアルコールに由来する構成単位を含むことが好ましい。

ヒドロキシ基を有する構成単位としては、下記（b）で表される構成単位が挙げられる。

【0307】

【化54】

(b)



【0308】

上記（b）で表される構成単位の含有量（水酸基量ともいう）としては、機上現像性の観点から、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、5mol%～50mol%が好ましく、10mol%～40mol%がより好ましく、20mol%～40mol%が更

10

20

30

40

50

に好ましい。

【0309】

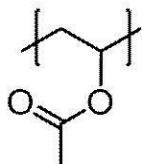
上記ポリビニルアセタールとしては、更に、その他の構成単位を含んでいてもよい。

その他の構成単位としては、例えば、アセチル基を有する構成単位、具体的には、以下(c)で表される構成単位が挙げられる。

【0310】

【化55】

(c)



10

【0311】

上記(c)で表される構成単位の含有量(アセチル基量ともいう)としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、0.5 mol % ~ 10 mol %が好ましく、0.5 mol % ~ 8 mol %がより好ましく、1 mol % ~ 3 mol %が更に好ましい。

【0312】

ここで、上記アセタール化度、アクリレート基量、水酸基量、及びアセチル基量、は、以下のようにして求めることができる。

即ち、¹H NMR測定によって、アセタールのメチル又はメチレン部位、アクリレート基のメチル部位、水酸基及びアセチル基のメチル部位のプロトンピーク面積比からmol含有率を算出する。

【0313】

上記ポリビニルアセタールの重量平均分子量としては、18,000 ~ 150,000が好ましい。

【0314】

上記ポリビニルアセタールの溶解度パラメータ(S P値ともいう)は、17.5 MPa^{1/2} ~ 20.0 MPa^{1/2}であることが好ましく、18.0 MPa^{1/2} ~ 19.5 MPa^{1/2}であることがより好ましい。

30

ここで、本開示における「溶解度パラメータ(単位:(MPa)^{1/2})」は、ハンセン(Hansen)溶解度パラメータを用いるものとする。

ハンセン(Hansen)溶解度パラメータは、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された溶解度パラメータを、分散項d、極性項p、水素結合項hの3成分に分割し、3次元空間に表したものであるが、本開示においては溶解度パラメータ(以降、S P値ともいう)を(単位:(MPa)^{1/2})で表し、下記式を用いて算出される値を用いる。

$$(MPa)^{1/2} = (d^2 + p^2 + h^2)^{1/2}$$

なお、この分散項d、極性項p、及び水素結合項hは、ハンセンやその研究後継者らにより多く求められており、Polymer Handbook (fourth edition)、VII-698 ~ 711に詳しく掲載されている。また、ハンセンの溶解度パラメータの値の詳細については、Charles M. Hansen著の文献「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press, 2007)」に記載されている。

40

本開示において、化合物の部分構造におけるハンセン溶解度パラメータは、コンピュータソフトウェア「Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP ver.4.1.07)」を用いることにより、その化学構造から推算した値を用いることもできる。

また、本開示においては、化合物が付加重合型、重縮合型等のポリマーである場合は、モノマー単位ごとのS P値をモル分率で掛け合わせた総量で示し、化合物がモノマー単位を有しない低分子化合物である場合は、化合物全体のS P値とする。

50

なお、本開示において、ポリマーの S P 値は、ポリマーの分子構造から Polymer Hand book (fourth edition) に記載の Hoy 法により計算してもよい。

【0315】

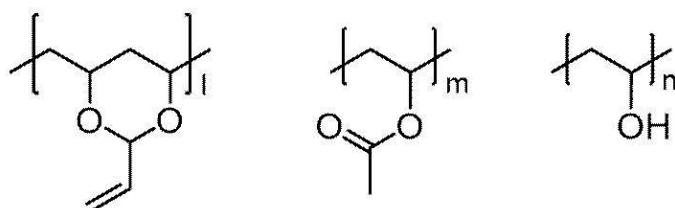
上記ポリビニルアセタールの具体例 [P - 1 ~ P - 3] を以下に挙げるが、本開示に用いられるポリビニルアセタールはこれらに限定されるものではない。

下記構造中、「1」は 50 mol % ~ 90 mol % であり、「m」は 0.5 mol % ~ 10 質量 % であり、「n」は 5 mol % ~ 50 mol % であり、「o」は 1 mol % ~ 15 mol % である。

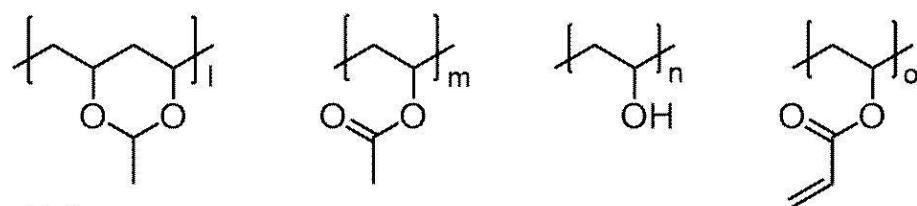
【0316】

【化 56】

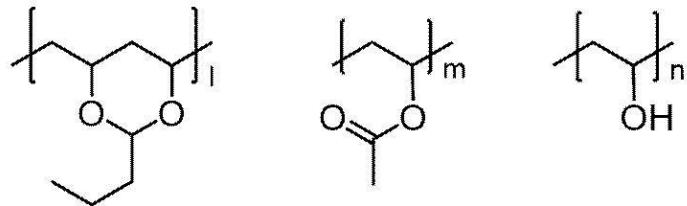
P-1



P-2



P-3



【0317】

上記ポリビニルアセタールとしては、市販品を用いることができる。

ポリビニルアセタールの市販品としては、積水化学工業(株)のエスレックシリーズ(具体的には、エスレック BX-L, BX-1, BX-5, BL-7Z, BM-1, BM-5, BH-6, BH-3 等)が挙げられる。

【0318】

本開示において用いられる画像記録層においては、バインダーポリマーを 1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーは、画像記録層中に任意な量で含有させることができるが、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、1 質量 % ~ 90 質量 % であることが好ましく、5 質量 % ~ 80 質量 % であることがより好ましい。

また、本開示における画像記録層が他のバインダーポリマーを含む場合、上記熱可塑性樹脂粒子と他のバインダーポリマーとの合計質量に対する他のバインダーポリマーの含有量は、0 質量 % を超え 99 質量 % 以下であることが好ましく、20 質量 % ~ 95 質量 % であることがより好ましく、40 質量 % ~ 90 質量 % であることが更に好ましい。

【0319】

〔発色剤〕

上記画像記録層は、発色剤を含むことが好ましく、酸発色剤を含むことがより好ましい。

10

20

30

40

50

本開示で用いられる「発色剤」とは、光や酸等の刺激により発色又は消色し画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味し、また、「酸発色剤」とは、電子受容性化合物（例えば酸等のプロトン）を受容した状態で加熱することにより、発色又は消色し画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味する。酸発色剤としては、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物が好ましい。

【0320】

このような酸発色剤の例としては、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド（“クリスタルバイオレットラクトン”と称される。）、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-メチルピロール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、

10

20

【0321】

3,3-ビス[1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3-ビス[1,1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラブロモフタリド、3,3-ビス[1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3-ビス[1-(4-ピロリジノフェニル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3-[1,1-ジ(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)エチレン-2-イル]-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3-[1,1-ジ(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)エチレン-2-イル]-3-(4-N-エチル-N-フェニルアミノフェニル)フタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド等のフタリド類、

30

【0322】

4,4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(4-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(4-クロロアニリノ)ラクタム、3,7-ビス(ジエチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノオキサジン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、4-ニトロベンゾイルメチレンブルー、

40

【0323】

3,6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-

50

アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 ' - フルオロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 ' - クロロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (3 ' - クロロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 ' , 3 ' - ジクロロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (3 ' - トリフルオロメチルフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジ - n - プチルアミノ - 7 - (2 ' - フルオロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジ - n - プチルアミノ - 7 - (2 ' - クロロフェニルアミノ) フルオラン、3 - N - イソペンチル - N - エチルアミノ - 7 - (2 ' - クロロフェニルアミノ) フルオラン、

【0324】

3 - N - n - ヘキシル - N - エチルアミノ - 7 - (2 ' - クロロフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ - n - プチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メトキシ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ - n - プチルアミノ - 6 - エトキシ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - モルホリノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - エチル - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - n - プロピル - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - n - プロピル - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - n - ブチル - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - n - ブチル - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - イソブチル - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - イソブチル - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - n - ヘキシル - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - シクロヘキシル - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - シクロヘキシル - N - n - プロピルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - シクロヘキシル - N - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - シクロヘキシル - N - n - ヘキシルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - シクロヘキシル - N - n - オクチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、

【0325】

3 - N - (2 ' - メトキシエチル) - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (2 ' - メトキシエチル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (2 ' - メトキシエチル) - N - イソブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (2 ' - エトキシエチル) - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (2 ' - エトキシエチル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (3 ' - メトキシプロピル) - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (3 ' - メトキシプロピル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (3 ' - エトキシプロピル) - N - メチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (3 ' - エトキシプロピル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (2 ' - テトラヒドロフルフリル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - (4 ' - メチルフェニル) - N - エチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - エチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3 ' - メチルフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニルアミノ) フルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニルアミノ) フルオラン、2 , 2 - 50

ビス[4'--(3-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-6-メチルフルオラン)-7-イルアミノフェニル]プロパン、3-[4'-(4-フェニルアミノフェニル)アミノフェニル]アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-[4'-(ジメチルアミノフェニル)アミノ-5,7-ジメチルフルオラン等のフルオラン類、

【0326】

3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-n-プロポキシカルボニルアミノ-4-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチル-4-ジn-ヘキシルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4,7-ジアザフタリド、3,3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3,3-ビス(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-ヘキシルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド、3-(2-ブトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4又は7-アザフタリド3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン、3-フェニル-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン-3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等のフタリド類、

【0327】

その他、2'-アニリノ-6'-(N-エチル-N-イソペンチル)アミノ-3'-メチルスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン-3-オン、2'-アニリノ-6'-(N-エチル-N-(4-メチルフェニル))アミノ-3'-メチルスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン]-3-オン、3'-N,N-ジベンジルアミノ-6'-N,N-ジエチルアミノスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン]-3-オン、2'-(N-メチル-N-フェニル)アミノ-6'-(N-エチル-N-(4-メチルフェニル))アミノスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-(9H)キサンテン]-3-オンなどが挙げられる。

【0328】

中でも、本開示に用いられる発色剤は、発色性の観点から、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物、及び、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

発色後の色素の色相としては、可視性の観点から、緑、青又は黒であることが好ましい。

【0329】

また、上記酸発色剤は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、ロイコ色素であることが好ましい。

上記ロイコ色素としては、ロイコ構造を有する色素であれば、特に制限はないが、スピロ構造を有することが好ましく、スピロラクトン環構造を有することがより好ましい。

また、上記ロイコ色素としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素であることが好ましい。

10

20

30

30

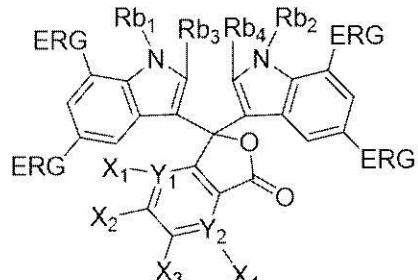
40

50

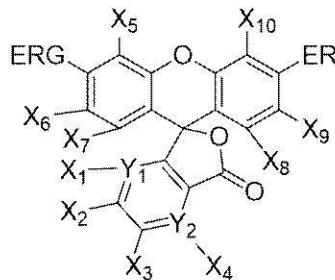
更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-1)～式(Le-3)のいずれかで表される化合物であることが好ましく、下記式(Le-2)で表される化合物であることがより好ましい。

【0330】

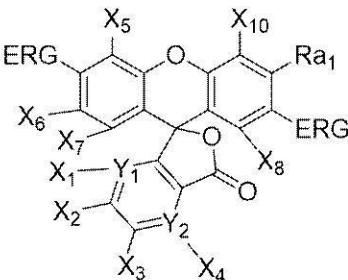
【化57】



(Le-1)



(Le-2)



(Le-3)

10

【0331】

式(Le-1)～式(Le-3)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアミノ基を表し、X₅～X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Ra₁は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、Rb₁～Rb₄はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

20

【0332】

式(Le-1)～式(Le-3)のERGにおける電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、又は、アリーロキシ基であることがより好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基又はモノアリールモノヘテロアリールアミノ基であることが更に好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基であることが特に好ましい。

30

また、上記ERGにおける電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基又は少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基を有する二置換アミノ基であることが好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基を有する二置換アミノ基であることがより好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基とアリール基又はヘテロアリール基とを有するアミノ基であることが更に好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基と電子供与性基を有するアリール基又は電子供与性基を有するヘテロアリール基とを有するアミノ基であることが特に好ましい。

40

なお、本開示において、フェニル基以外のアリール基又はヘテロアリール基におけるオルト位は、アリール基又はヘテロアリール基の他の構造との結合位置を1位とした場合の

50

上記1位の隣の結合位置(例えば、2位等)を言うものとする。

更に、上記アリール基又はヘテロアリール基が有する電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることがより好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

【0333】

10

式(Le-1)～式(Le-3)における X_1 ～ X_4 はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、又は、塩素原子であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式(Le-2)又は式(Le-3)における X_5 ～ X_{10} はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロアリーロキシカルボニル基又はシアノ基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又は、アリーロキシ基であることがより好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アリール基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

20

式(Le-1)～式(Le-3)における Y_1 及び Y_2 は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、少なくとも1方がCであることが好ましく、 Y_1 及び Y_2 の両方がCであることがより好ましい。

式(Le-1)～式(Le-3)における R_{a1} は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

30

式(Le-1)～式(Le-3)における R_{b1} ～ R_{b4} はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

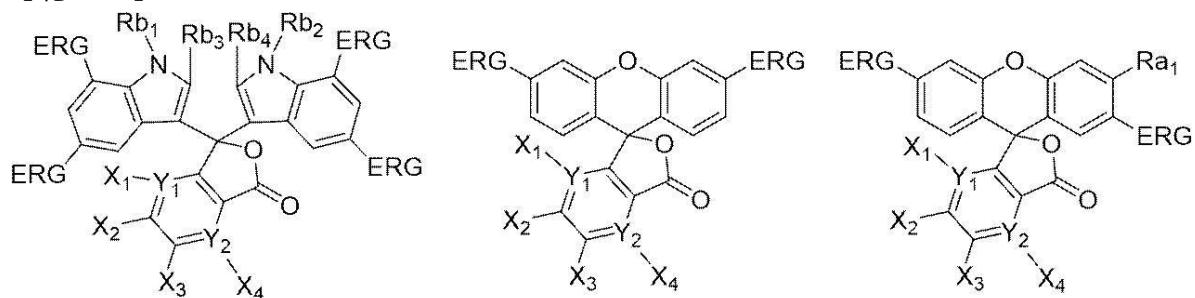
【0334】

また、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-4)～式(Le-6)のいずれかで表される化合物であることがより好ましく、下記式(Le-5)で表される化合物であることが更に好ましい。

【0335】

【化58】

40



(Le-4)

(Le-5)

(Le-6)

50

〔 0 3 3 6 〕

式(Le-4)～式(Le-6)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、
 X_1 ～ X_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、
 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、 Rb_1 ～ Rb_4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

〔 0 3 3 7 〕

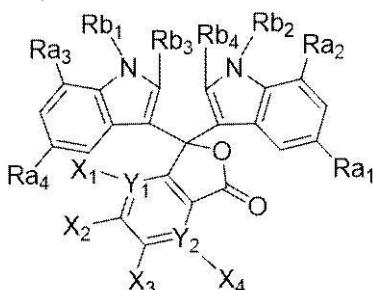
式(Le-4)～式(Le-6)におけるERG、 X_1 ～ X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 Rb_1 ～ Rb_4 はそれぞれ、式(Le-1)～式(Le-3)におけるERG、 X_1 ～ X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 Rb_1 ～ Rb_4 と同義であり、好みしい態様も同様である。

〔 0 3 3 8 〕

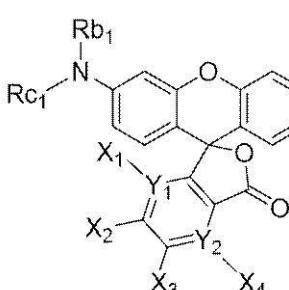
更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-7)～式(Le-9)のいずれかで表される化合物であることが更に好ましく、下記式(Le-8)で表される化合物であることが特に好ましい。

(0 3 3 9)

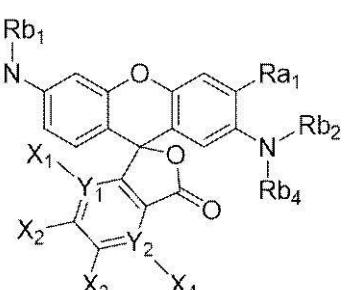
【化 5 9】



(Le-7)



(Le - 8)



(Le - 9)

[0 3 4 0]

式(Le-7)～式(Le-9)中、 X_1 ～ X_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 R_{a1} ～ R_{a4} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、 R_{b1} ～ R_{b4} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 R_{c1} 及び R_{c2} はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

〔 0 3 4 1 〕

式(Le-7)～式(Le-9)における X_1 ～ X_4 、 Y_1 及び Y_2 は、式(Le-1)～式(Le-3)における X_1 ～ X_4 、 Y_1 及び Y_2 と同義であり、好みしい態様も同様である。

式(Le-7)又は式(Le-9)における $R_{a1} \sim R_{a4}$ はそれぞれ独立に、発色性及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

式(Le-7)～式(Le-9)におけるRb₁～Rb₄はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

式 (L e - 8) における R_{C1} 及び R_{C2} はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フェニル基、又は、アルキルフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

また、式(Le-8)におけるRc₁及びRc₂はそれぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基、又は、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基であることが好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基であることがより好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するフェニル基であることが更に好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基であることが特に好ましい。Rc₁及びRc₂における上記置換基としては、後述する置換基が挙げられる。

また、式(Le-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、X₁～X₄が水素原子であり、Y₁及びY₂がCであることが好ましい。

更に、式(Le-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、Rb₁及びRb₂がそれぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましい。

更にまた、式(Le-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、Rb₁及びRb₂がそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましく、電子供与性基を有するアリール基であることが更に好ましく、パラ位に電子供与性基を有するフェニル基であることが特に好ましい。

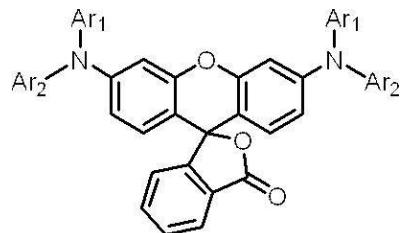
また、Rb₁、Rb₂、Rc₁及びRc₂における上記電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることがより好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

【0342】

また、酸発色剤としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-10)で表される化合物を含むことが好ましい。

【0343】

【化60】



(Le-10)

【0344】

式(Le-10)中、Ar₁はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、Ar₂はそれぞれ独立に、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基、又は、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基を表す。

【0345】

式(Le-10)におけるAr₁は、式(Le-7)～式(Le-9)におけるRb₁及びRb₂と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(Le-10)におけるAr₂は、式(Le-7)～式(Le-9)におけるRc₁及びRc₂と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0346】

また、酸発色剤としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-

10

20

30

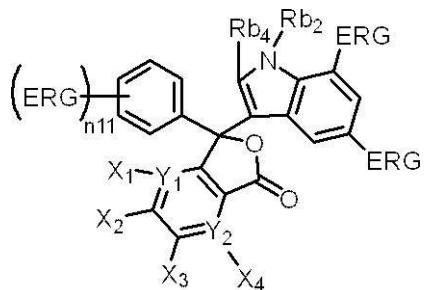
40

50

11) で表される化合物を含むことが好ましい。

【0347】

【化61】



(Le-11)

10

【0348】

式(Le-11)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、n11は、1～5の整数を表し、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、X₅～X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、R_{a1}は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R_{b2}及びR_{b4}はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

20

【0349】

式(Le-11)におけるERG、X₁～X₄、Y₁、Y₂、R_{a1}、R_{b2}、及び、R_{b4}はそれぞれ、式(Le-1)～式(Le-3)におけるERG、X₁～X₄、Y₁、Y₂、R_{a1}、R_{b2}、及び、R_{b4}と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(Le-11)におけるn11は、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

【0350】

式(Le-1)～式(Le-9)又は式(Le-11)におけるアルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

30

また、式(Le-1)～式(Le-9)又は式(Le-11)におけるアルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

式(Le-1)～式(Le-11)におけるアリール基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～10であることがより好ましく、6～8であることが特に好ましい。

式(Le-1)～式(Le-11)におけるアリール基として具体的には、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、及び、フェナントレニル基等が挙げられる。

式(Le-1)～式(Le-11)におけるヘテロアリール基として具体的には、置換基を有していてもよい、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、及び、チオフェニル基等が挙げられる。

40

【0351】

また、式(Le-1)～式(Le-11)における一価の有機基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ジアルキルアニリノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基等の各基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基

50

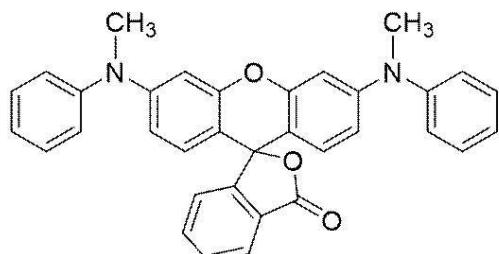
、ヘテロアリーロキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、これら置換基は、更にこれら置換基により置換されていてもよい。

【0352】

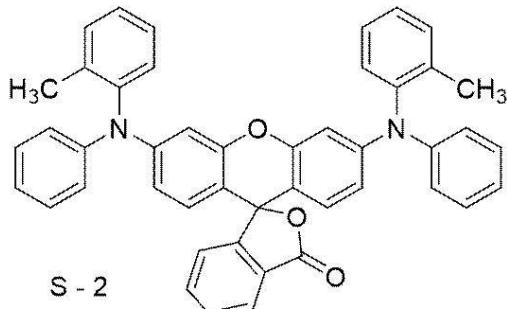
好適に用いられる上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素としては、以下の化合物が挙げられる。なお、Meはメチル基を表す。

【0353】

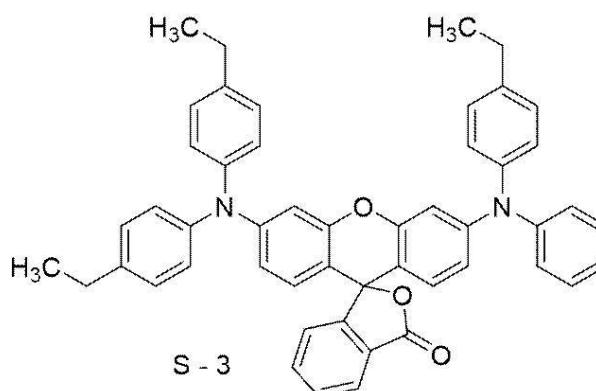
【化62】



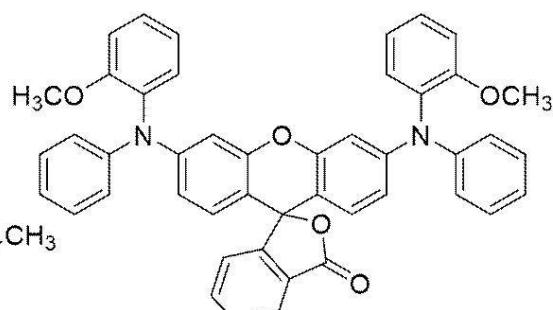
S-1



S-2



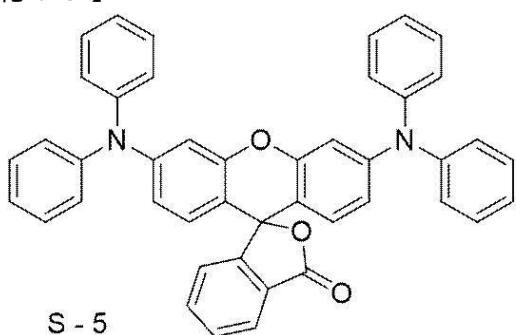
S-3



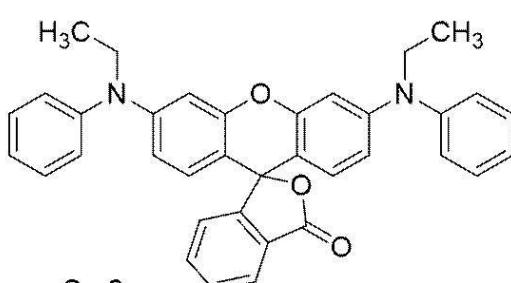
S-4

【0354】

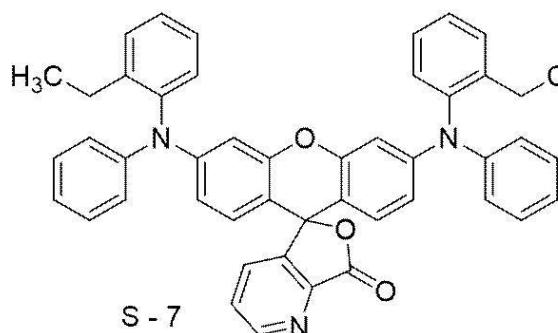
【化63】



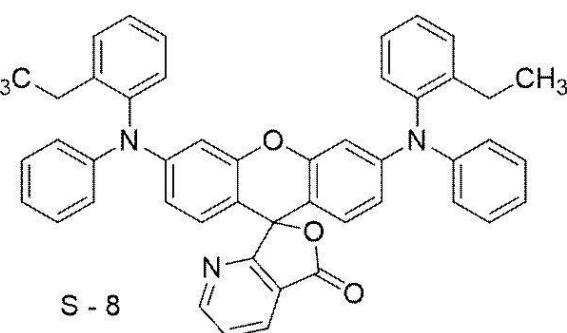
S-5



S-6



S-7



S-8

【0355】

10

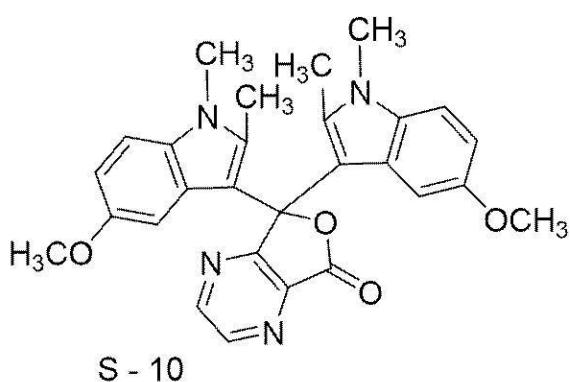
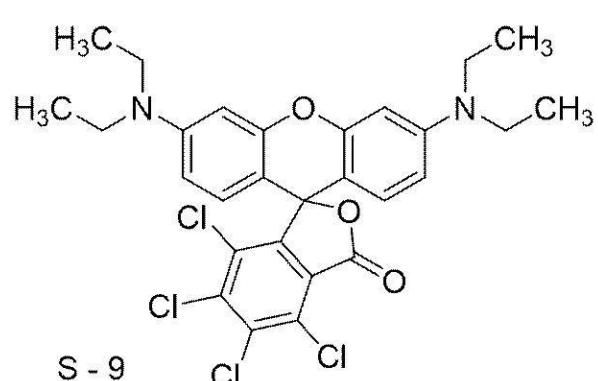
20

30

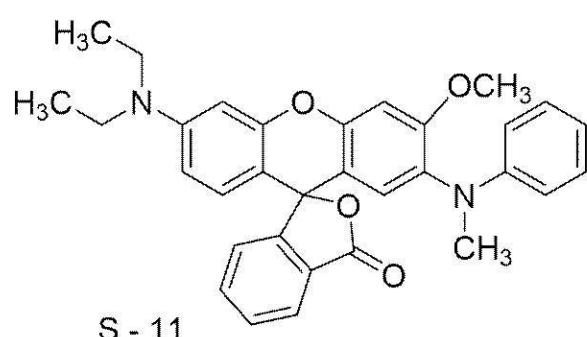
40

50

【化 6 4】



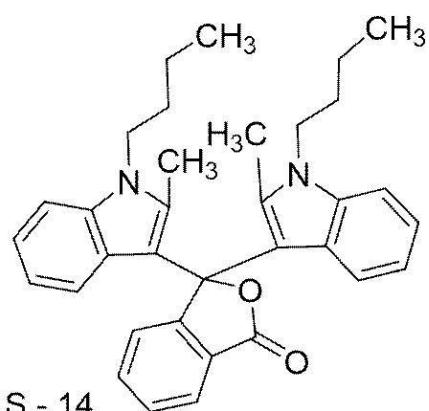
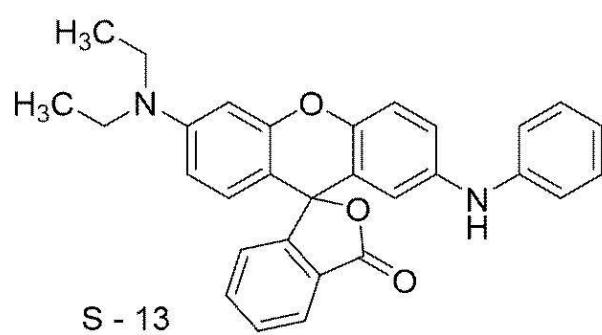
10



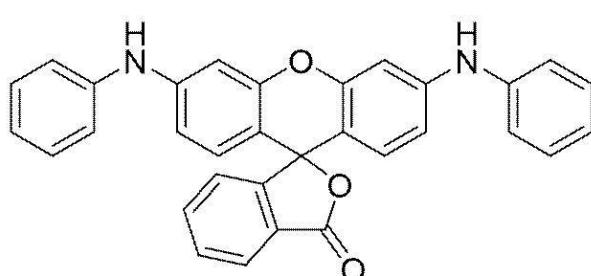
20

【0 3 5 6】

【化 6 5】



30

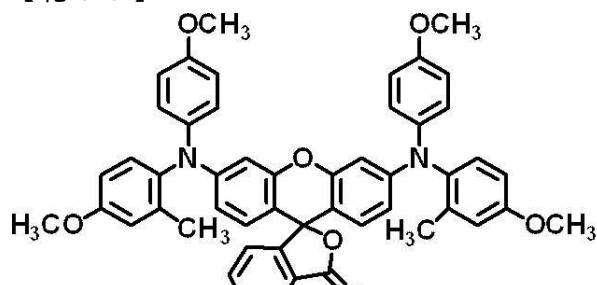


40

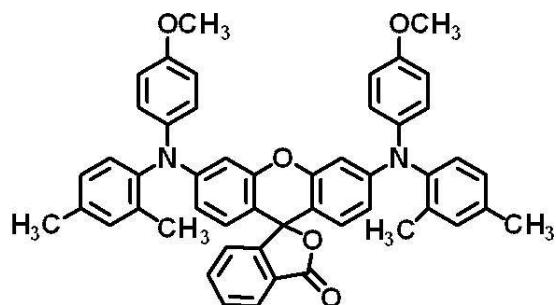
【0 3 5 7】

50

【化 6 6】



S - 16

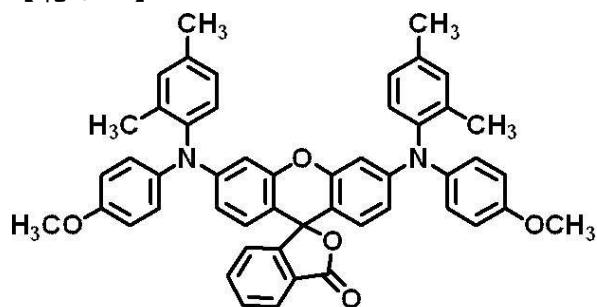


S - 17

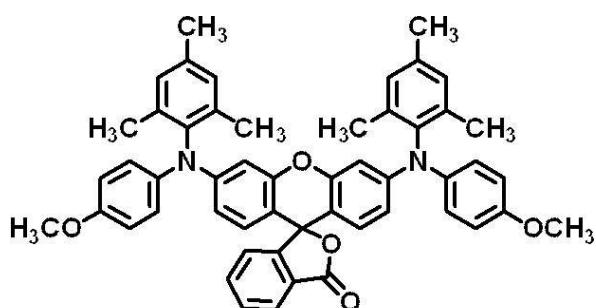
10

【0 3 5 8】

【化 6 7】



S - 18

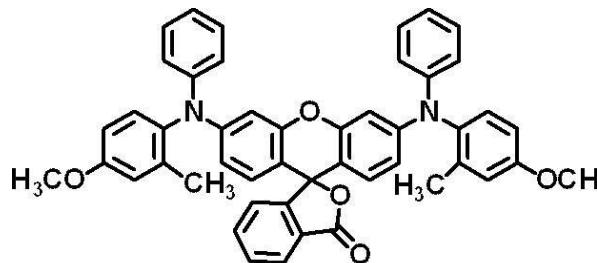


S - 19

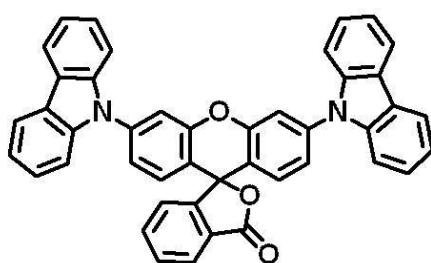
20

【0 3 5 9】

【化 6 8】



S - 20

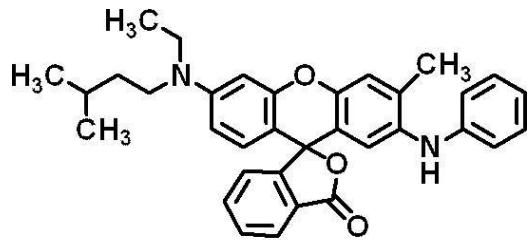


S - 21

30

【0 3 6 0】

【化 6 9】



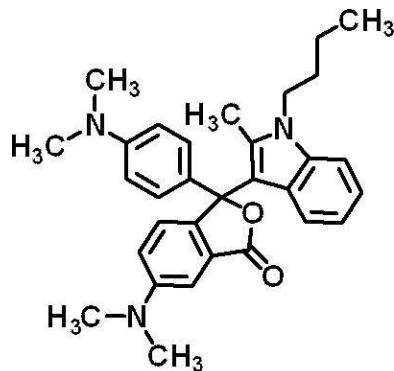
S - 22

40

【0 3 6 1】

50

【化70】



S - 23

10

【0362】

発色剤としては上市されている製品を使用することも可能であり、ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

20

【0363】

30

これらの発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用することもできる。また、保存安定性、セーフライト性向上のため、重合禁止能を持つ発色剤を使用することが好ましい。重合禁止能とは、分子中に存在するいづれかの水素原子の水素引き抜きエンタルピーが、-6.5 kcal/mol未満の水素原子をもつことを意味する。

発色剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.5質量%～10質量%であることが好ましく、1質量%～5質量%であることがより好ましい。

【0364】

40

本開示における上記発色剤の分子中に存在する全ての水素原子の水素引き抜きエンタルピーは、以下の方法により算出するものとする。

計算プログラムはGaussian16を用い、計算レベルは密度汎関数法(B3LYP/6-31+G**)、溶媒効果はSCRF法（溶媒：Methanol）として、水素引き抜きによる成長ラジカルとの反応について、反応物と生成物のエンタルピーを各々計算し、両者の差をとることにより、反応エンタルピー計算を実施する。

【0365】

より具体的には、以下のように実施する。下記化学反応式中、成長ラジカル、Leucodye-H、水素付加された成長ラジカル、Leucodye-radical各自について、Gaussian用プリポストソフトウェアGaussianView6を用いてモデリングする。計算条件の指定は、#p opt b3lyp/6-31+g(d,p) scrf=(solvent=methanol)とし、ラジカルの場合は電荷0多重度2、

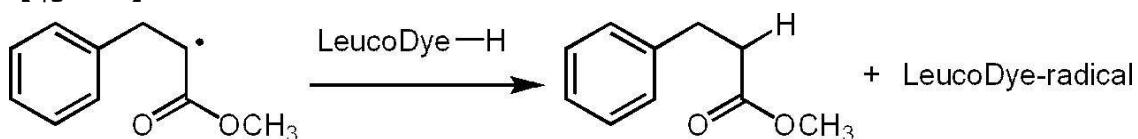
50

ラジカル以外の場合は電荷 0 多重度 1 と設定する。# p の指定は詳細ログ出力の指定であり、省略してもよい。

計算を実行して最適化された構造のエネルギー（単位：hartree）から、反応物の生成エンタルピー（成長ラジカルと LeucoDye-H のエネルギーの和）、及び、生成物の生成エンタルピー（水素付加された成長ラジカルと LeucoDye- radical のエネルギーの和）を求め、生成物の生成エンタルピーから反応物の生成エンタルピーを差し引いた値を水素引抜きエンタルピーとする。単位は、1 hartree = 627.51 kcal/mol として換算する。

【0366】

【化71】

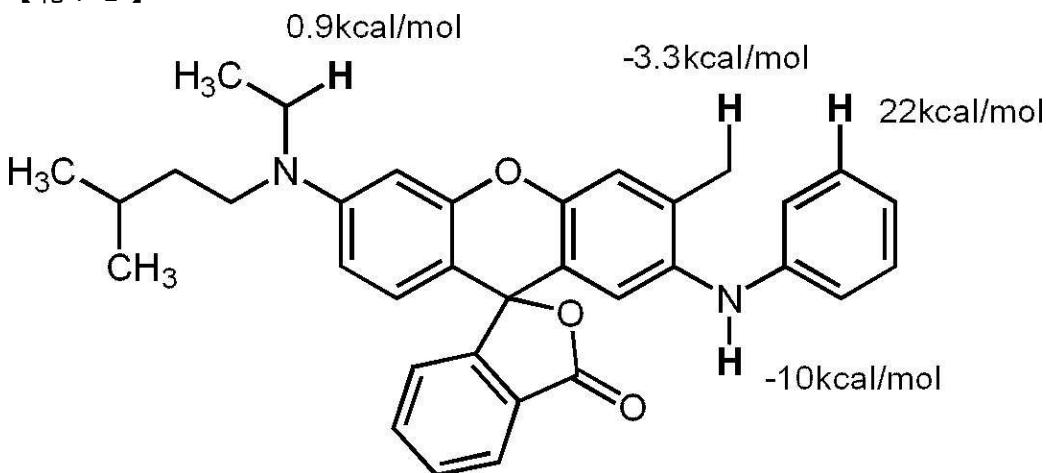


【0367】

例えば、以下の化合物の各水素原子における水素引抜きエンタルピーは、以下の通りである。

【0368】

【化72】



【0369】

以下に、上述したロイコ色素の合成方法の一例を記載する。

複数の合成ルートによって、所望の色素化合物を得ることが可能である。

同様にして、他のロイコ色素の合成も実施することができる。

なお、パラジウム (Pd) 触媒及びその配位子は、適宜適切に市販されている触媒及び配位子を選択することで、良好な反応性と収率で目的物が得られる。

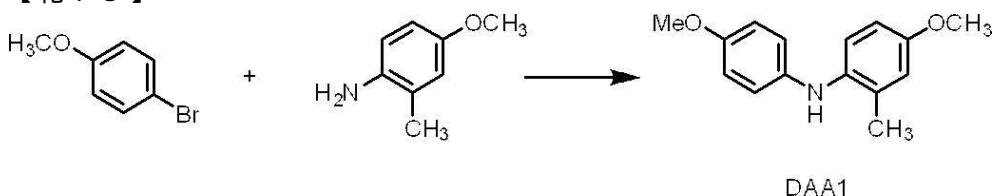
【0370】

- 合成例 1 -

<<ジアリールアミン DAA1 合成>>

【0371】

【化73】



【0372】

10

20

30

40

50

4-ブロモアニソール 5.0 g (26.7 mmol)、4-メトキシ-2-メチルアニリン 4.14 g (30.2 mmol; 1.13 eq.)、t-ブトキシナトリウム 5.14 g (53.5 mmol; 2.0 eq.)、トルエン 100 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、PdC12 (dppf) 0.587 g (0.802 mmol; 0.03 eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴 120 °C で4.5時間攪拌した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、薄褐色オイルとしてジアリールアミン DAA1 を 5.87 g 得た。収率 90 % であった。

なお、dppf は、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを表す。

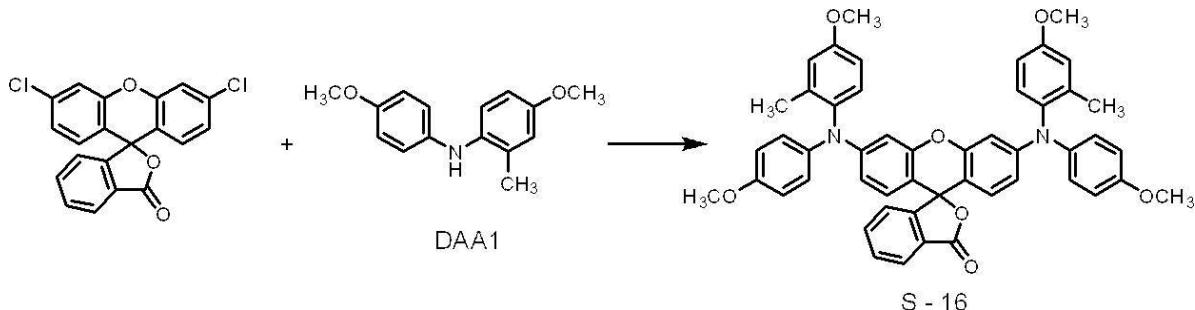
¹H NMR (CDCl₃) = 2.22(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.78(s, 3H), 5.00(br, 1H), 6.69(dd, J=3.2 and 8.8 Hz, 1H), 6.76-6.82(m, 5H), 7.02(d, J=8.8 Hz, 1H). 10

【0373】

<< S-16 の合成 >>

【0374】

【化74】



【0375】

フルオレセインクロリド 1.00 g (2.71 mmol)、ジアリールアミン DAA1 1.58 g (6.50 mmol; 2.4 eq.)、t-ブトキシナトリウム 1.04 g (10.8 mmol; 4.0 eq.)、トルエン 10 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 (Sigma-Aldrich 社製) 21 mg (0.027 mmol; 0.01 eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴 120 °C で2時間攪拌した。

80 °C まで降温したのち、蒸留水 50 mL を加え、酢酸エチル 80 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、白色粉体として S-16 を 1.92 g 得た。収率 90.5 % であった。

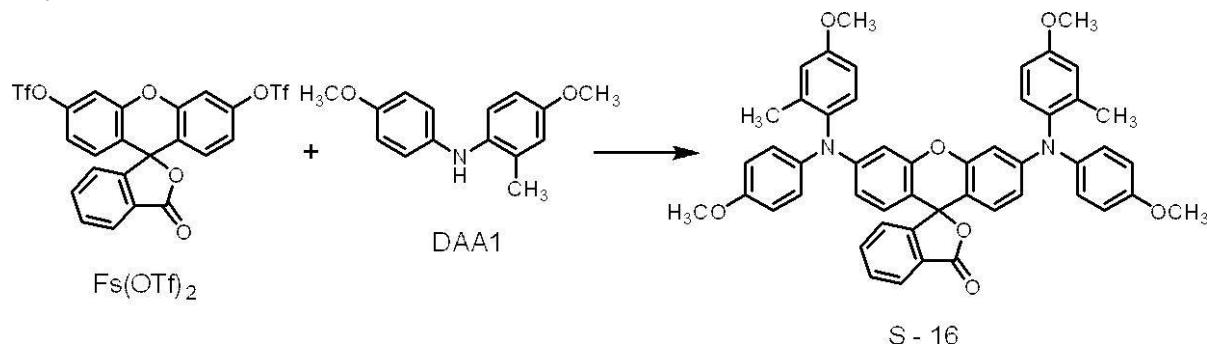
¹H NMR (DMSO, 400 MHz) : δ = 7.95 (d, J=7.4 Hz, 1H), 7.77 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.68 (td, J=7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.30 (d, J=7.5 Hz, 1H), 7.08 (m, 6H), 6.89 (m, 6H), 6.82 (dd, J=8.8, 2.9 Hz, 2H), 6.47 (d, J=8.9 Hz, 2H), 6.32 (dd, J=8.8, 2.6 Hz, 2H), 6.21 (d, J=2.4 Hz, 2H), 3.75 (s, 6H), 3.72 (s, 6H), 2.04 (s, 6H)、ESI(pos i): calcd for C₅₀H₄₂N₂O₇ [M + H]⁺ 783.3, found 783、Tm : 240 40

【0376】

- 合成例 2 -

【0377】

【化75】



【0378】

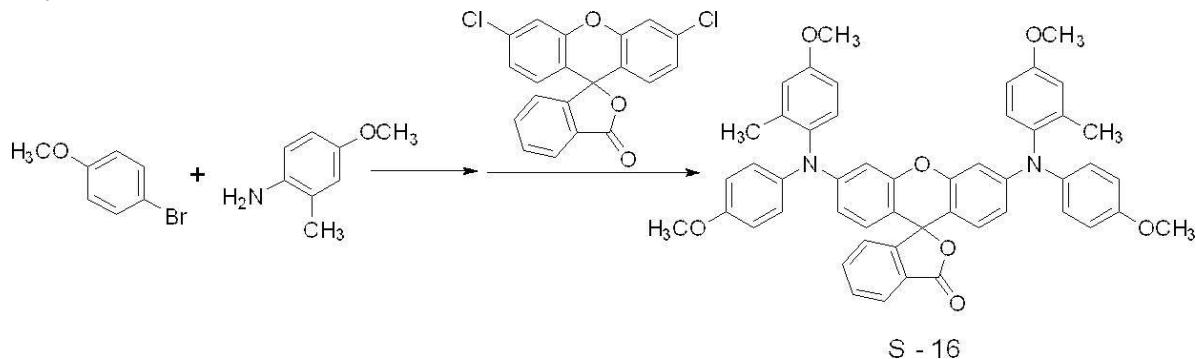
フルオレセインクロリドを $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (Organic Letters, 2011年, 13巻, 6354 - 6357ページ記載の化合物6の合成法に従い合成した。) に、 RuPhos Pd G2 を酢酸パラジウムと Cy-cBRIDP (Sigma-Aldrich 社製)との組み合わせに置き換えたこと以外は、合成例1と同様にして、S-16を得た。収率84.8%であった。

【0379】

- 合成例3 -

【0380】

【化76】



【0381】

4-ブロモアニソール3.80g (20.3mmol; 2.5eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン2.68g (19.5mmol; 2.4eq.)、t-ブトキシナトリウム6.25g (65.0mmol; 8.0eq.)、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、 RuPhos Pd G2 0.063g (0.0813mmol; 0.01eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴120で2時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、フルオレセインクロリド3.00g (8.13mmol)を添加し、窒素フロー下で、油浴120で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却したのち、エバポレーターで溶媒を留去した。THF 60mLを添加したのち、蒸留水120mLに添加することで結晶を析出させ、生じた結晶をろ取及び乾燥することでS-16を6.12g得た。収率96.2%であった。

【0382】

- 合成例4 -

<< 中間体ML-1の合成 >>

【0383】

10

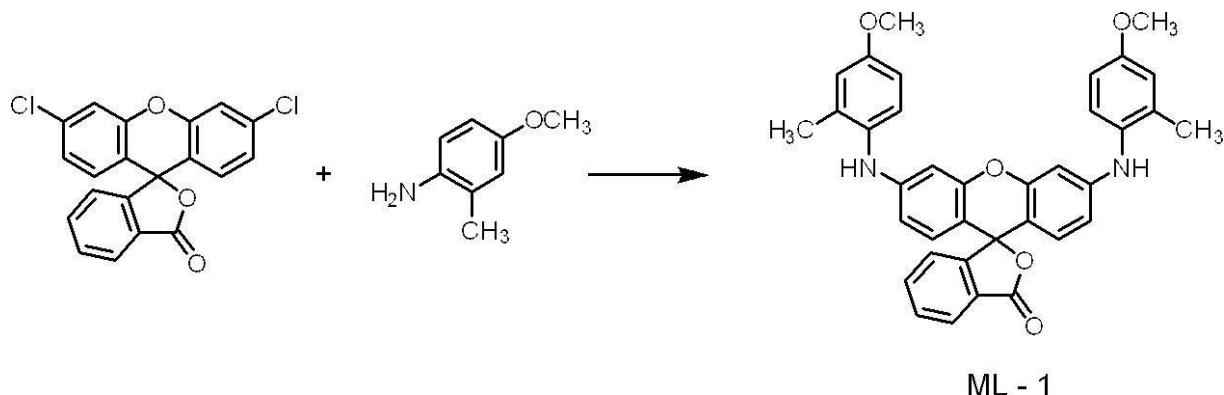
20

30

40

50

【化77】



【0384】

3つ口フラスコに、ジクロロフルオレセイン 70.0 g、無水塩化マグネシウム 72.2 g、sulfolane 387.3 g、4-メトキシ-2-メチルアニリン（東京化成工業（株）製）156.1 g を添加し、135 に昇温してから 3 時間反応させた。80 まで降温し、EtOH 524 g、1 N (= 1 mol / L) 塩酸水溶液 1,100 g を添加し、85 で 1 時間攪拌したのち、室温まで降温した。反応液を濾過し、濾液を 1 N 塩酸水溶液 1,100 g、純水 1,000 g で洗浄した。濾液を乾燥させ、緑色結晶を得た。得られたろ物と、炭酸カリウム 24.88 g、MeOH 594 g を 3 つ口フラスコに入れ、メカニカルスターで攪拌しながら 65 まで昇温した。水 450 g を滴下し、1 h 攪拌した。室温まで降温し、結晶をろ取・乾燥した。中間体 ML-1 を 92.46 g を得た。収率 79.1 % であった。

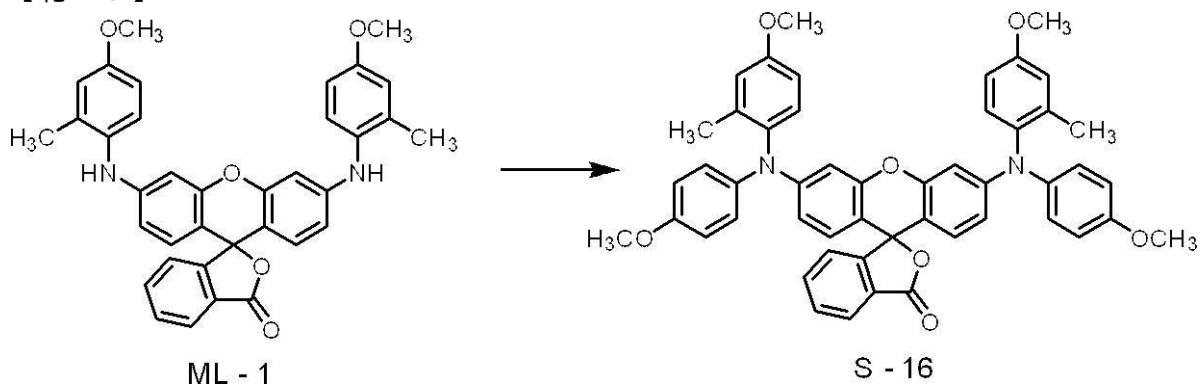
20

【0385】

<< S - 16 の合成 >>

【0386】

【化78】



【0387】

中間体 ML-1 40 g、Cu 粉末 2.23 g、4-iodoanisole 65.6 2 g、オルトジクロロベンゼン (ODCB) 105.8 g、炭酸カリウム 38.75 g を 3 つ口フラスコに入れ、190 まで昇温し、10 時間攪拌した。降温し、70 で toluene 480 ml を添加した。セライトろ過後、濾液を飽和食塩水 200 ml で洗浄した。有機層をエバポレーターで濃縮し、EtOAc を 200 ml 添加し、2,500 ml のヘプタンへ滴下することで結晶を析出させ、結晶をろ取及び乾燥することで 50.9 g 得た。収率 92.7 % であった。

40

【0388】

〔連鎖移動剤〕

本開示において用いられる画像記録層は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、平版印刷版における UV 耐刷性の向上に寄与する。

50

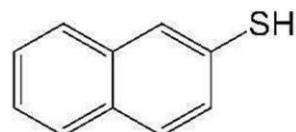
連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、沸点（揮発し難さ）の観点で炭素数7以上のチオール化合物がより好ましく、芳香環上にメルカプト基を有する化合物（芳香族チオール化合物）が更に好ましい。上記チオール化合物は単官能チオール化合物であることが好ましい。

【0389】

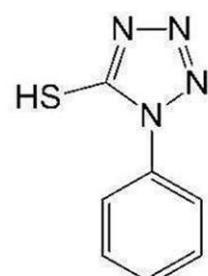
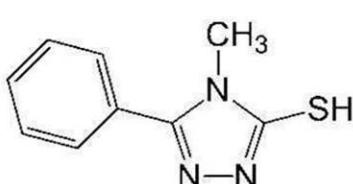
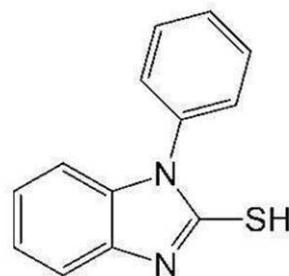
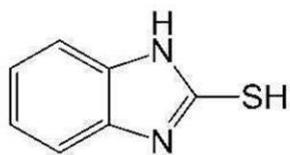
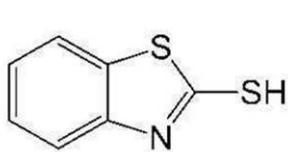
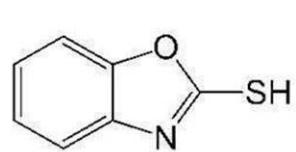
連鎖移動剤として具体的には、下記の化合物が挙げられる。

【0390】

【化79】



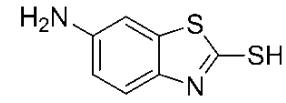
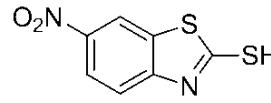
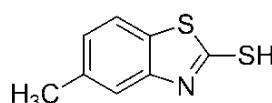
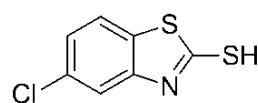
10



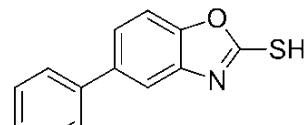
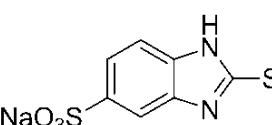
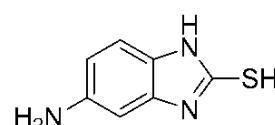
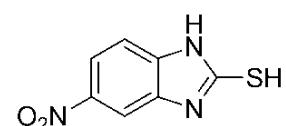
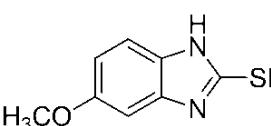
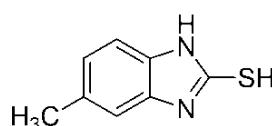
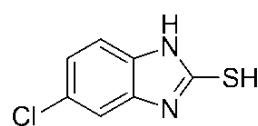
20

【0391】

【化80】



30

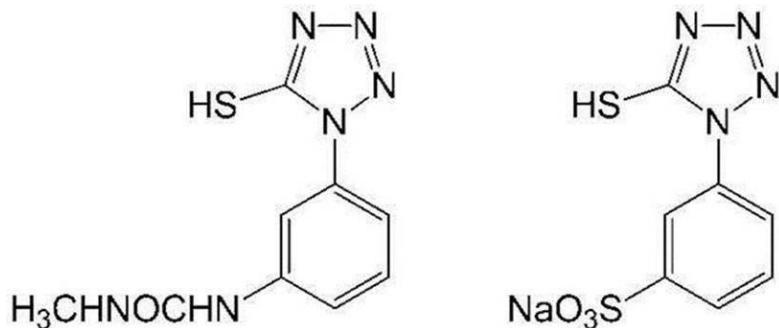


40

【0392】

50

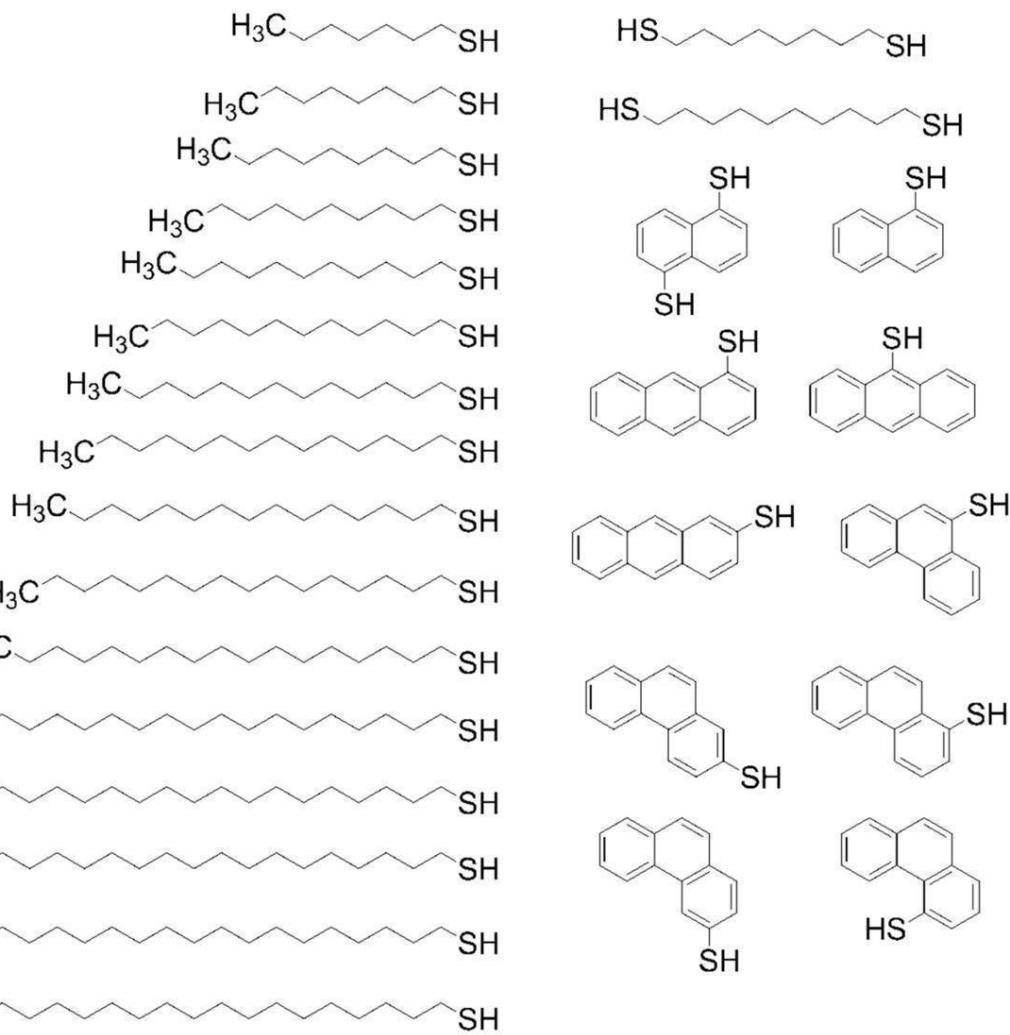
【化 8 1】



10

(0 3 9 3)

【化 8 2】



20

30

40

〔 0 3 9 4 〕

連鎖移動剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

(0 3 9 5)

〔感脂化剤〕

画像記録層は、インキ着肉性を向上させるために、感脂化剤を更に含有することが好ましい。

50

感脂化剤は、S P 値が 1 8 . 0 未満であることが好ましく、1 4 ~ 1 8 未満であることがより好ましく、1 5 ~ 1 7 であることが更に好ましく、1 6 ~ 1 6 . 9 であることが特に好ましい。

また、感脂化剤は、分子量（分子量分布があるときは、重量平均分子量）が 2 , 0 0 0 以上の中でもよく、分子量が 2 , 0 0 0 未満の化合物であってもよい。

【0396】

本開示における S P 値（溶解度パラメーター、単位：(M P a) ^{1 / 2} ）は、ハンセン（H a n s e n ）溶解度パラメーターを用いるものとする。

ハンセン（H a n s e n ）溶解度パラメーターは、ヒルデブランド（H i l d e b r a n d ）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 d 、極性項 p 、水素結合項 h の 3 成分に分割し、3 次元空間に表したものであるが、本開示においては S P 値を（単位：(M P a) ^{1 / 2} ）で表し、下記式を用いて算出される値を用いる。

$$(M P a) ^{1 / 2} = (d ^2 + p ^2 + h ^2) ^{1 / 2}$$

なお、この分散項 d 、極性項 p 、及び、水素結合項 h は、ハンセンやその研究後継者らにより多く求められており、Polymer Handbook (fourth edition)、V I I - 6 9 8 ~ 7 1 1 に詳しく掲載されている。

また本開示において、ポリマーの S P 値は、ポリマーの分子構造から Polymer Handbook fourth edition に記載の H o y 法により計算する。

【0397】

上記感脂化剤としては、例えば、オニウム塩化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等のアンモニウム化合物などが挙げられる。

特に、最外層に無機層状化合物を含有させる場合、これら化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

【0398】

また、感脂化剤は、着肉性の観点から、オニウム塩化合物であることが好ましい。

オニウム塩化合物としては、ホスホニウム化合物、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物等が挙げられ、オニウム塩化合物としては、上記観点から、ホスホニウム化合物及びアンモニウム化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つが好ましい。

また、後述する、現像促進剤又は電子受容型重合開始剤におけるオニウム塩化合物は S P 値が 1 8 を超える化合物であり、感脂化剤には含まれない。

【0399】

ホスホニウム化合物としては、特開 2 0 0 6 - 2 9 7 9 0 7 号公報及び特開 2 0 0 7 - 5 0 6 6 0 号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、1 , 4 - ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン = ジ（ヘキサフルオロホスファート）、1 , 7 - ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン = スルファート、1 , 9 - ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン = ナフタレン - 2 , 7 - ジスルホナート等が挙げられる。

【0400】

アンモニウム化合物としては、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等を好ましく挙げることができる。

【0401】

含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。

中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。

具体例としては、テトラメチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム = p - トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム = ヘキサフルオロホスファート、特開 2 0 0 8 - 2 8 4 8 5

10

20

30

40

50

8号公報の段落0021～0037に記載の化合物、特開2009-90645号公報の段落0030～0057に記載の化合物等が挙げられる。

【0402】

アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すればよく、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレートを共重合成分として5mol%～80mol%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落0089～0105に記載のポリマーが挙げられる。

【0403】

アンモニウム塩含有ポリマーは、特開2009-208458号公報に記載の測定方法に従って求められる還元比粘度(単位: ml/g)の値が、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量(Mw)に換算した場合、10,000～150,000が好ましく、17,000～140,000がより好ましく、20,000～130,000が特に好ましい。

10

【0404】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

(1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = p-トルエンスルホナート / 3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比10/90、Mw 4.5万)

(2) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスフアート / 3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw 6.0万)

20

(3) 2-(エチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = p-トルエンスルホナート / ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70、Mw 4.5万)

(4) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスフアート / 2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw 6.0万)

(5) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = メチルスルファート / ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比40/60、Mw 7.0万)

(6) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = ヘキサフルオロホスフアート / 3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比25/75、Mw 6.5万)

30

(7) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート = ヘキサフルオロホスフアート / 3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw 6.5万)

(8) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート = 13-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート / 3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw 7.5万)

【0405】

感脂化剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%～40.0質量%が好ましく、2質量%～25.0質量%がより好ましく、3質量%～20.0質量%が更に好ましい。

40

【0406】

画像記録層は、感脂化剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示において用いられる画像記録層の好ましい態様の一つは、感脂化剤として、2種以上の化合物を含有する態様である。

具体的には、本開示において用いられる画像記録層は、機上現像性及び着肉性を両立させる観点から、感脂化剤としては、ホスホニウム化合物と、含窒素低分子化合物と、アンモニウム基含有ポリマーと、を併用することが好ましく、ホスホニウム化合物と、第四級アンモニウム塩類と、アンモニウム基含有ポリマーと、を併用することがより好ましい。

【0407】

50

〔現像促進剤〕

本開示において用いられる画像記録層は、現像促進剤を更に含むことが好ましい。

現像促進剤は、S P 値の極性項の値が 6 . 0 ~ 2 6 . 0 であることが好ましく、6 . 2 ~ 2 4 . 0 であることがより好ましく、6 . 3 ~ 2 3 . 5 であることが更に好ましく、6 . 4 ~ 2 2 . 0 であることが特に好ましい。

【0408】

本開示における S P 値（溶解度パラメーター、単位：(c a l / c m³)^{1/2}）の極性項の値は、ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターにおける極性項 p の値を用いるものとする。ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターは、ヒルデブランド（Hill de br and）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 d、極性項 p、水素結合項 h の 3 成分に分割し、3 次元空間に表したものであるが、本開示においては上記極性項 p を用いる。

p [c a l / c m³] は Hansen 溶解度パラメーター双極子間力項、V [c a l / c m³] はモル体積、μ [D] は双極子モーメントである。p としては、一般的には Hansen と Beerbower によって簡素化された下記式が用いられている

【0409】

【数1】

$$\delta_p = \frac{37.4\mu}{V^{1/2}}$$

10

20

【0410】

現像促進剤としては、親水性高分子化合物又は親水性低分子化合物であることが好ましい。

本開示において、親水性とは、S P 値の極性項の値が 6 . 0 ~ 2 6 . 0 であることをいい、親水性高分子化合物とは分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）が 3 , 0 0 0 以上の化合物をいい、親水性低分子化合物とは分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）が 3 , 0 0 0 未満の化合物をいう。

30

【0411】

親水性高分子化合物としては、セルロース化合物等が挙げられ、セルロース化合物が好ましい。

セルロース化合物としては、セルロース、又は、セルロースの少なくとも一部が変性された化合物（変性セルロース化合物）が挙げられ、変性セルロース化合物が好ましい。

変性セルロース化合物としては、セルロースのヒドロキシ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の基により置換された化合物が好ましく挙げられる。

上記セルロースのヒドロキシ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の基により置換された化合物の置換度は、0 . 1 ~ 6 . 0 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましい。

40

変性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、ヒドロキシアルキルセルロース化合物がより好ましい。

アルキルセルロース化合物としては、メチルセルロースが好ましく挙げられる。

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が好ましく挙げられる。

【0412】

親水性高分子化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、3 , 0 0 ~ 5 , 0 0 0 , 0 0 0 であることが好ましく、5 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 であるこ

50

とがより好ましい。

【0413】

親水性低分子化合物としては、グリコール化合物、ポリオール化合物、有機アミン化合物、有機スルホン酸化合物、有機スルファミン化合物、有機硫酸化合物、有機ホスホン酸化合物、有機カルボン酸化合物、ベタイン化合物等が挙げられ、ポリオール化合物、有機スルホン酸化合物又はベタイン化合物が好ましい。

【0414】

グリコール化合物としては、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これらの化合物のエーテル又はエステル誘導体類が挙げられる。

ポリオール化合物としては、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が挙げられる。

有機アミン化合物としては、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及びその塩が挙げられる。

有機スルホン酸化合物としては、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及びその塩が挙げられ、アルキル基の炭素数が1~10のアルキルスルホン酸が好ましく挙げられる。

有機スルファミン化合物としては、アルキルスルファミン酸等及びその塩が挙げられる。

有機硫酸化合物としては、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等及びその塩が挙げられる。

有機ホスホン酸化合物としては、フェニルホスホン酸等及びその塩、が挙げられる。

有機カルボン酸化合物としては、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸等及びその塩が挙げられる。

ベタイン化合物としては、ホスホベタイン化合物、スルホベタイン化合物、カルボキシベタイン化合物等が挙げられ、トリメチルグリシンが好ましく挙げられる。

【0415】

親水性低分子化合物の分子量(分子量分布を有する場合は重量平均分子量)は、100以上3,000未満であることが好ましく、300~2,500であることがより好ましい。

【0416】

現像促進剤は、環状構造を有する化合物であることが好ましい。

環状構造としては、特に限定されないが、ヒドロキシ基の少なくとも一部が置換されていてもよいグルコース環、イソシアヌル環、ヘテロ原子を有していてもよい芳香環、ヘテロ原子を有していてもよい脂肪族環等が挙げられ、グルコース環又はイソシアヌル環が好ましく挙げられる。

グルコース環を有する化合物としては、上述のセルロース化合物が挙げられる。

イソシアヌル環を有する化合物としては、上述のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

芳香環を有する化合物としては、上述のトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

脂肪族環を有する化合物としては、上述のアルキル硫酸であって、アルキル基が環構造を有する化合物等が挙げられる。

【0417】

また、上記環状構造を有する化合物は、ヒドロキシ基を有することが好ましい。

ヒドロキシ基を有し、かつ、環状構造を有する化合物としては、上述のセルロース化合物、及び、上述のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートが好ましく挙げられる。

【0418】

また、現像促進剤としては、オニウム塩化合物であることが好ましい。

オニウム塩化合物としては、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物等が挙げられ、

10

20

30

40

50

アンモニウム化合物が好ましい。

オニウム塩化合物である現像促進剤としては、トリメチルグリシン等が挙げられる。

また、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウム塩化合物はSP値の極性項の値が6.0~26.0ではない化合物であり、現像促進剤には含まれない。

【0419】

画像記録層は、現像促進剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示において用いられる画像記録層の好ましい態様の一つは、現像促進剤として、2種以上の化合物を含有する態様である。

具体的には、本開示において用いられる画像記録層は、機上現像性及び着肉性の観点から、現像促進剤として、上記ポリオール化合物及び上記ベタイン化合物、上記ベタイン化合物及び上記有機スルホン酸化合物、又は、上記ポリオール化合物及び上記有機スルホン酸化合物を含むことが好ましい。

10

【0420】

画像記録層の全質量に対する現像促進剤の含有量は、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下がより好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

【0421】

〔その他の成分〕

画像記録層には、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機粒子、無機層状化合物等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~段落0159の記載を参照することができる。

20

【0422】

〔画像記録層の形成〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142~段落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、塗布液を支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量(固体分)は、用途によって異なるが、0.3g/m²~3.0g/m²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。

溶剤としては、公知の溶剤を用いることができる。具体的には、例えば、水、アセトン、メチルエチルケトン(2-ブタノン)、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。塗布液中の固体分濃度は1質量%~50質量%であることが好ましい。

30

塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量(固体分)は、用途によって異なるが、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性を得る観点から、0.3g/m²~3.0g/m²が好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層の膜厚は、0.1μm~3.0μmであることが好ましく、0.3μm~2.0μmであることがより好ましい。

40

50

本開示において、平版印刷版原版における各層の膜厚は、平版印刷版原版の表面に対して垂直な方向に切断した切片を作製し、上記切片の断面を走査型顕微鏡（S E M）により観察することにより確認される。

【0423】

<支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体を有する。

支持体としては、公知の平版印刷版原版用支持体から適宜選択して用いることができる。

支持体としては、親水性表面を有する支持体（以下、「親水性支持体」ともいう。）が好ましい。

【0424】

10

本開示における支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。即ち、本開示における支持体は、アルミニウム板とアルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化被膜とを有することが好ましい。

【0425】

また、上記支持体は、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、10 nmを超える100 nm以下であることが好ましい。

更に、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ10 nm～1,000 nmの位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20 nm～2,000 nmの位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、15 nm～100 nmであり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、13 nm以下であることが好ましい。

20

【0426】

図1は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。

アルミニウム支持体12aは、アルミニウム板18とアルミニウムの陽極酸化皮膜20a（以後、単に「陽極酸化皮膜20a」とも称する）とをこの順で積層した積層構造を有する。なお、アルミニウム支持体12a中の陽極酸化皮膜20aが、アルミニウム板18よりも画像記録層側に位置する。つまり、本開示に係る平版印刷版原版は、アルミニウム板上に、陽極酸化皮膜、画像記録層、及び水溶性樹脂層をこの順で少なくとも有することが好ましい。

30

【0427】

-陽極酸化皮膜-

以下、陽極酸化被膜20aの好ましい態様について説明する。

陽極酸化皮膜20aは、陽極酸化処理によってアルミニウム板18の表面に作製される皮膜であって、この皮膜は、皮膜表面に略垂直であり、かつ、個々が均一に分布した極微細なマイクロポア22aを有する。マイクロポア22aは、画像記録層側の陽極酸化皮膜20a表面（アルミニウム板18側とは反対側の陽極酸化皮膜20a表面）から厚み方向（アルミニウム板18側）に沿ってのびる。

40

【0428】

陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aの陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、10 nmを超える100 nm以下であることが好ましい。中でも、耐刷性、耐汚れ性、及び、画像視認性のバランスの点から、15 nm～60 nmがより好ましく、20 nm～50 nmが更に好ましく、25 nm～40 nmが特に好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

平均径が10 nmを超える場合、耐刷性及び画像視認性に優れる。また、平均径が10 nm以下である場合、耐刷性に優れる。

マイクロポア22aの平均径は、陽極酸化皮膜20a表面を倍率15万倍の電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M）でN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、40

50

0 nm × 600 nm の範囲に存在するマイクロポアの径（直径）を 50 箇所測定し、平均した値である。

なお、マイクロポア 22a の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

【0429】

マイクロポア 22a の形状は特に制限されず、図 1 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 22a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

10

【0430】

支持体において、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面からある深さの位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置からある深さの位置までのびる小径孔部とから構成されていてもよい。

例えば、図 2 に示すように、アルミニウム支持体 12b が、アルミニウム板 18 と、大径孔部 24 と小径孔部 26 とから構成されるマイクロポア 22b を有する陽極酸化皮膜 20b とを含む形態であってもよい。

例えば、陽極酸化皮膜 20b 中のマイクロポア 22b は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm ~ 1000 nm（深さ D：図 2 参照）の位置までのびる大径孔部 24 と、大径孔部 24 の底部と連通し、連通位置から更に深さ 20 nm ~ 2,000 nm の位置までのびる小径孔部 26 とから構成される。具体的には、例えば、特開 2019-162855 号公報の段落 0107 ~ 0114 に記載の態様を使用することができる。

20

【0431】

- 支持体の製造方法 -

本開示に用いられる支持体の製造方法としては、例えば、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

- ・粗面化処理工程：アルミニウム板に粗面化処理を施す工程
- ・陽極酸化処理工程：粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程
- ・ポアワイド処理工程：陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液又はアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

30

以下、各工程の手順について詳述する。

【0432】

<< 粗面化処理工程 >>

粗面化処理工程は、アルミニウム板の表面に、電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施す工程である。本工程は、後述する陽極酸化処理工程の前に実施されることが好ましいが、アルミニウム板の表面がすでに好ましい表面形状を有していれば、特に実施しなくてもよい。特開 2019-162855 号公報の段落 0086 ~ 0101 に記載された方法で行うことができる。

【0433】

<< 陽極酸化処理工程 >>

陽極酸化処理工程の手順は、上述したマイクロポアが得られれば特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、及び、シュウ酸等の水溶液を電解浴として用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、100 g / L ~ 300 g / L が挙げられる。

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって適宜設定されるが、例えば、液温 5 ~ 70 (好ましくは 10 ~ 60) 、電流密度 0.5 A / dm² ~ 60 A / dm² (好ましくは 1 A / dm² ~ 60 A / dm²) 、電圧 1 V ~ 100 V (好ましくは 5 V ~ 50 V) 、電解時間 1 秒 ~ 100 秒 (好ましくは 5 秒 ~ 60 秒) 、及び、皮膜量 0.1 g /

40

50

$m^2 \sim 5 g / m^2$ (好ましくは $0.2 g / m^2 \sim 3 g / m^2$) が挙げられる。

【0434】

<< ポアワイド処理 >>

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により形成された陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの径 (ポア径) を拡大させる処理 (孔径拡大処理) である。

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により得られたアルミニウム板を、酸水溶液又はアルカリ水溶液に接触させることにより行うことができる。接触させる方法は特に制限されず、例えば、浸せき法及びスプレー法が挙げられる。

【0435】

支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

10

【0436】

<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下塗り層 (中間層と呼ばれることがある。) を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性の低下を抑制しながら現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、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効果も有する。

20

【0437】

下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

【0438】

下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、-CONHSO₂-、-SO₂NHSO₂-、-COCH₂COCH₃が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

30

ポリマーは、ポリマーの極性置換基と、上記極性置換基と対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

【0439】

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好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基 (好ましくは、エチレン性不飽和結合基)、支持体表面と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も好ましく用いられる。

40

より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載の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ポリマーが挙げられる。

【0440】

下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g

50

当たり、好ましくは 0.1 mmol ~ 10.0 mmol、より好ましくは 0.2 mmol ~ 5.5 mmol である。

下塗り層に用いられるポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、5,000 以上が好ましく、1万 ~ 30万がより好ましい。

【0441】

下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（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-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）等を含有してもよい。

10

【0442】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1 mg / m² ~ 100 mg / m² が好ましく、1 mg / m² ~ 30 mg / m² がより好ましい。

【0443】

<最外層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の、支持体側とは反対の側の面上に最外層（「保護層」又は「オーバーコート層」と呼ばれることがある。）を有していてもよい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有することが好ましい。

20

上記最外層の膜厚は、上記画像記録層の膜厚よりも厚いことが好ましい。

最外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。

【0444】

このような特性の最外層については、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。最外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ができるが、機上現像性の観点から、水溶性ポリマーを含むことが好ましい。

本開示において、水溶性ポリマーとは、70、100 g の純水に対して 1 g 以上溶解し、かつ、70、100 g の純水に対して 1 g のポリマーが溶解した溶液を 25 に冷却しても析出しないポリマーをいう。

30

最外層において用いられる水溶性ポリマーとしては、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、ポリビニルピロドン、水溶性セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、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。

【0445】

上記水溶性ポリマーの中でも、ポリビニルアルコールを含むことが好ましく、けん化度が 50 % 以上であるポリビニルアルコールを含むことが更に好ましい。

40

上記けん化度は、60 % 以上が好ましく、70 % 以上がより好ましく、85 % 以上が更に好ましい。けん化度の上限は特に限定されず、100 % 以下であればよい。

上記けん化度は、JIS K 6726:1994 に記載の方法に従い測定される。

また、最外層の一態様として、ポリビニルアルコールと、ポリエチレングリコールとを含む態様も好ましく挙げられる。

【0446】

本開示における最外層が水溶性ポリマーを含む場合、最外層の全質量に対する水溶性ポリマーの含有量は、1質量% ~ 99質量% であることが好ましく、3質量% ~ 97質量% であることがより好ましく、5質量% ~ 95質量% であることが更に好ましい。

50

【0447】

最外層は、疎水性ポリマーを含むことが好ましい。

疎水性ポリマーとは、125、100gの純水に対し5g未満で溶解するか、又は、溶解しないポリマーをいう。

疎水性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル等)、これらの樹脂の原料モノマーを組み合わせた共重合体等が挙げられる。

また、疎水性ポリマーとしては、ポリビニリデンクロライド樹脂を含むことが好ましい。

更に、疎水性ポリマーとしては、スチレン-アクリル共重合体(スチレンアクリル樹脂ともいう。)を含むことが好ましい。

更にまた、疎水性ポリマーは、機上現像性の観点から、疎水性ポリマー粒子であることが好ましい。

【0448】

疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0449】

最外層が疎水性ポリマーを含む場合、疎水性ポリマーの含有量は、最外層の全質量に対して、1質量%~70質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましく、10質量%~40質量%であることが更に好ましい。

【0450】

本開示において、疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率が30面積%以上であることが好ましく、40面積%以上であることがより好ましく、50面積%以上であることが更に好ましい。

疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率の上限としては、例えば、90面積%が挙げられる。

疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率は、以下のようにして測定することができる。

アルバック・ファイ社製PHI nano TOF II型飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用い、最外層表面に加速電圧30kVでBiイオンビーム(一次イオン)を照射し、表面から放出される疎水部(即ち、疎水性ポリマーによる領域)に相当するイオン(二次イオン)のピークを測定することで、疎水部のマッピングを行い、100 μm^2 あたりに占める疎水部の面積を測定し、疎水部の占有面積率を求め、これを「疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率」とする。

例えば、疎水性ポリマーがアクリル樹脂である場合は、C₆H₁₃O⁻のピークにより測定を行う。また、疎水性ポリマーがポリ塩化ビニリデンである場合は、C₂H₂C₁⁺のピークにより測定を行う。

上記占有面積率は、疎水性ポリマーの添加量等によって、調整しうる。

【0451】

最外層は、視認性、及び、保存安定性の観点から、赤外線吸収剤を含むことが好ましく、分解型赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

最外層に含まれる赤外線吸収剤は、赤外線吸収剤Aであっても、赤外線吸収剤Bであっても、これら以外の赤外線吸収剤Cであってもよいが、経時視認性、及び、保存安定性の観点から、赤外線吸収剤A及び赤外線吸収剤Cよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、赤外線吸収剤Cであることがより好ましい。

赤外線吸収剤としては、画像記録層において上述したものが好適に挙げられる。

【0452】

最外層における赤外線吸収剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用してもよい。

最外層中の赤外線吸収剤の含有量は、経時視認性、及び、保存安定性の観点から、最外

10

20

30

40

50

層の全質量に対し、0.10質量%～50質量%が好ましく、0.50質量%～30質量%がより好ましく、1.0質量%～20質量%が更に好ましい。

【0453】

最外層は、露光部の視認性を高める観点から、発色剤を含むことが好ましい。

発色剤としては、画像記録層において上述したものが好適に挙げられる。

【0454】

最外層における発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用してもよい。

最外層中の発色剤の含有量は、発色性の観点から、最外層の全質量に対し、0.10質量%～50質量%が好ましく、0.50質量%～30質量%がより好ましく、1.0質量%～20質量%が更に好ましい。

10

【0455】

最外層は、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。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、リン酸ジルコニア等が挙げられる。

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： $\text{A}(\text{B}, \text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_2$ [ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、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。

20

【0456】

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、Naテトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト (Na, 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Na又はLiヘクトライト (Na, 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。

【0457】

30

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。すなわち、膨潤性合成雲母は、10～15 ($1 = 0.1\text{nm}$) 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 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 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 Li^+ 、 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カ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。

【0458】

40

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や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、得られる効果が大きい。

【0459】

雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.$

50

0.1 μm 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、好みしい態様としては、厚さが 1 nm ~ 50 nm 程度、面サイズ（長径）が 1 μm ~ 20 μm 程度である。

【0460】

無機層状化合物の含有量は、最外層の全質量に対して、1質量% ~ 60質量%が好みしく、3質量% ~ 50質量%がより好みしい。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みしい。上記範囲で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。

【0461】

最外層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機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最外層に含有させてもよい。

【0462】

最外層は公知の方法で塗布される。最外層の塗布量（固形分）は、0.01 g / m² ~ 10 g / m² が好みしく、0.02 g / m² ~ 3 g / m² がより好みしく、0.02 g / m² ~ 1 g / m² が特に好みしい。

本開示に係る平版印刷版原版における最外層の膜厚は、0.1 μm ~ 5.0 μm であることが好みしく、0.3 μm ~ 4.0 μm であることがより好みしい。

本開示に係る平版印刷版原版における最外層の膜厚は、上記画像記録層の膜厚に対し、1.1倍 ~ 5.0倍であることが好みしく、1.5倍 ~ 3.0倍であることがより好みしい。

【0463】

本開示に係る平版印刷版原版は、上述した以外のその他の層を有していてもよい。

その他の層としては、特に制限はなく、公知の層を有することができる。例えば、支持体の画像記録層側とは反対側には、必要に応じてバックコート層が設けられていてもよい。

【0464】

(平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法)

本開示に係る平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程（以下、「機上現像工程」ともいう。）と、を含むことが好みしい。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版を画像様に露光する工程（露光工程）と、印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して印刷機上で非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程（機上現像工程）と、得られた平版印刷版により印刷する工程（印刷工程）と、を含むことが好みしい。

【0465】

また、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、機上現像型平版印刷版原版を赤外線レーザーによって画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含み、上記機上現像型平版印刷版原版が、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、上記開始剤に電子供与可能な赤外線吸収剤、及び、発色体前駆体を含み、波長 830 nm の赤外線レーザー露光のエネルギー密度 110 mJ / cm² で上記画像記録層を露光した場合における上記画像記録層の上記露光前後の明度変化 L が、3.0 以上である平版印刷版の作製方法であることが好みしい。

更に、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、機上現像型平版印刷版原版を赤外線レーザーによって画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含み、上

10

20

30

40

50

記機上現像型平版印刷版原版が、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、開始剤、赤外線吸収剤、及び、発色体前駆体を含み、上記画像記録層が、下記式 L を満たす平版印刷版の作製方法であることが好ましい。

2 . 0 L 1 - L 0 式 L

式 L 中、L 1 は、上記画像記録層の視認性を表し、L 0 は、上記発色体前駆体を除いた以外は上記画像記録層と同一である層の視認性を表す。

また、本開示に係る平版印刷方法についても、これらの態様にそれぞれ、上記印刷工程を更に含む態様が好ましく挙げられる。

【 0 4 6 6 】

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

以下、平版印刷版の作製方法における露光工程及び機上現像工程について説明するが、本開示に係る平版印刷版の作製方法における露光工程と、本開示に係る平版印刷方法における露光工程とは同様の工程であり、本開示に係る平版印刷版の作製方法における機上現像工程と、本開示に係る平版印刷方法における機上現像工程とは同様の工程である。

【 0 4 6 7 】

< 露光工程 >

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を含むことが好ましい。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は 750 nm ~ 1,400 nm が好ましく用いられる。波長 750 nm ~ 1,400 nm の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1 画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は 10 mJ / cm² ~ 300 mJ / cm² であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外側ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

【 0 4 6 8 】

< 機上現像工程 >

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

以下に、機上現像方式について説明する。

【 0 4 6 9 】

[機上現像方式]

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

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、何らの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ及び水性成分のいずれか又は両方によって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層の成分によって汚染されることを防止する点

10

20

30

40

50

で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が好適に用いられる。

【0470】

上記本開示に係る平版印刷版原版を画像露光するレーザーとしては、光源の波長は300 nm ~ 450 nm 又は 750 nm ~ 1,400 nm が好ましく用いられる。300 nm ~ 450 nm の光源の場合は、この波長領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられ、750 nm ~ 1,400 nm の光源は上述したものが好ましく用いられる。300 nm ~ 450 nm の光源としては、半導体レーザーが好適である。

10

【0471】

<印刷工程>

本開示に係る平版印刷方法は、平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インキとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインキを用いることができる。また、印刷インキとしては、油性インキ又は紫外線硬化型インキ(UVインキ)が好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

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

20

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

【0472】

本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度及び耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行なうことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100 ~ 500 の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

30

【実施例】

【0473】

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(M_w)であり、構成繰り返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均分子量(M_w)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

40

【0474】

(実施例1 ~ 28、並びに、比較例1及び2)

<支持体の準備>

(a) アルカリエッティング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70でスプレーにより吹き付けてエッティング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5 g / m²であった。

【0475】

(b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理(第1デスマット処理)

50

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g / L の水溶液を用いた。その液温は 30 であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【 0 4 7 6 】

(c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g / L、アルミニウムイオン濃度 13 g / L、及び、硫酸濃度 3 g / L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30 であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz、交流電流 1 周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は 1 : 1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A / dm² であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C / dm² であり、電解処理は 112.5 C / dm² ずつ 4 秒間の通電間隔を開けて 4 回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

10

【 0 4 7 7 】

(d) アルカリエッティング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量 % 及びアルミニウムイオン濃度 0.5 質量 % のカセイソーダ水溶液を、温度 45 でスプレーにより吹き付けてエッティング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g / m² であった。その後、水洗処理を行った。

20

【 0 4 7 8 】

(e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸濃度 170 g / L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g / L の水溶液を用いた。その液温は 30 であった。

【 0 4 7 9 】

(f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 3 に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置 610 を用いて、第 1 段階の陽極酸化処理（第 1 陽極酸化処理ともいう）を行った。具体的には、下記表 1 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて第 1 陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

30

以下、図 3 に示す陽極酸化処理装置 610 について説明する。

図 3 に示す陽極酸化処理装置 610 において、アルミニウム板 616 は、図 3 中矢印で示すように搬送される。電解液 618 が貯溜された給電槽 612 にてアルミニウム板 616 は給電電極 620 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 においてローラ 622 によって上方に搬送され、ニップローラ 624 によって下方に方向変換された後、電解液 626 が貯溜された電解処理槽 614 に向けて搬送され、ローラ 628 によって水平方向に方向転換される。次いで、アルミニウム板 616 は、電解電極 630 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624、及びローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部において、上記ローラ 622、624 及び 628 により、山型及び逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

40

【 0 4 8 0 】

(g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40 、カセイソーダ濃度 5 質量 %、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量 % のカセイソーダ水溶液に下記表 1 に示す条件で浸漬し

50

、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0481】

(h) 第2陽極酸化処理

図3に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置610を用いて、第2段階の陽極酸化処理(第2陽極酸化処理ともいう)を行った。具体的には、下記表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて第2陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

【0482】

以上のようにして、支持体を作製した。

得られた支持体の、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面のL* a* b*表色系における明度L*、マイクロポアにおける大径孔部の酸化皮膜表面における平均径及び深さ、マイクロポアにおける小径孔部の連通位置における平均径(nm)及び深さ、大径孔部及び小径孔部の深さ(nm)、マイクロポア密度、並びに、小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の厚み(皮膜厚ともいう)を、表2にまとめて示す。

なお、表1中、第1陽極酸化処理欄の皮膜量(AD)量と第2陽極酸化処理欄の皮膜量(AD)とは、各処理で得られた皮膜量を表す。なお、使用される電解液は、表1中の成分を含む水溶液である。

【0483】

【表1】

支持体	第1陽極酸化処理						
	液種	液成分	成分濃度(g/L)	温度(°C)	電流密度(A/dm ²)	時間(s)	皮膜量(g/m ²)
	リン酸	H ₃ PO ₄	15	35	4.5	12	1
	ポアワイド処理						
	液成分		温度(°C)	時間(s)			
	NaOH5% / Al0.5%		40°C	3s			
	第2陽極酸化処理						
	液種	液成分	成分濃度(g/L)	温度(°C)	電流密度(A/dm ²)	時間(s)	皮膜量(g/m ²)
	硫酸	H ₂ SO ₄ / Al	170 / 5	50	15	10.5	1.4

【0484】

【表2】

支持体	大径孔部				小径孔部			マイクロポア密度(個/μm ²)	皮膜厚(nm)	明度L*
	平均径(nm)	底部の平均径(nm)	形状	深さ(nm)	連通位置の平均径(nm)	形状	深さ(nm)			
	35	35	直管状	100	10	直管状	570			

【0485】

<下塗り層の形成>

得られた支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が0.1g/m²になるよう塗布して、下塗り層を形成した。

10

20

30

40

50

【0486】

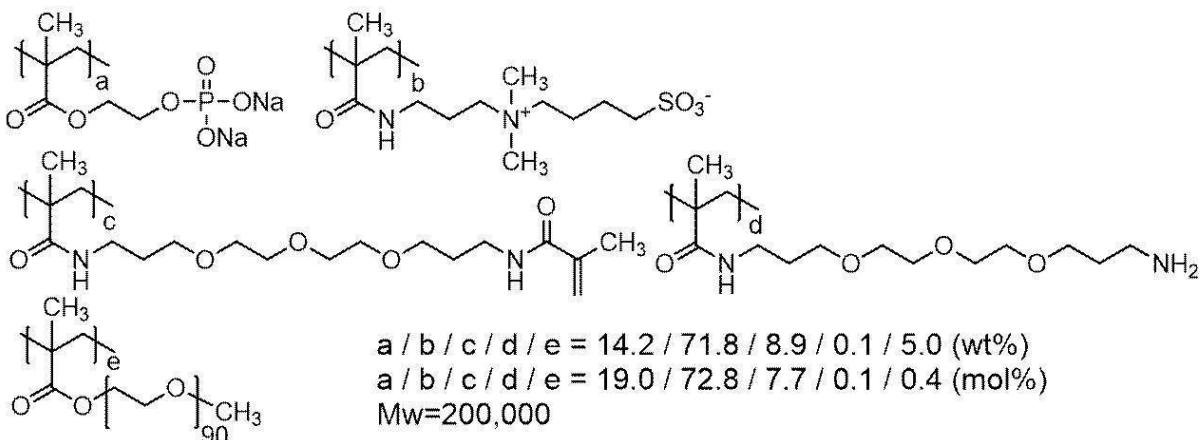
〔下塗り層用塗布液〕

- ・下塗り層用化合物（下記U-1、11%水溶液）：0.10502部
- ・グルコン酸ナトリウム：0.0700部
- ・界面活性剤（エマレックス（登録商標）710、日本エマルジョン（株））：0.00159部
- ・防腐剤（バイオホープL、ケイ・アイ化成（株））：0.00149部
- ・水：3.29000部

【0487】

【化83】

(U-1)



【0488】

<画像記録層の形成>

下塗り層上に、下記画像記録層塗布液をバー塗布し、120℃で40秒間オーブン乾燥して、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

【0489】

- 画像記録層塗布液 -

下記に示す各成分を、1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)：メチルエチルケトン(MEK)：メタノール=4:4:1(質量比)の混合溶媒で溶解又は分散し、固形分が6質量%になるように調製し、画像記録層塗布液を作製した。

- ・表3に記載の赤外線吸収剤1種又は2種：乾燥後に含有量が表3に記載の量となる量
- ・重合開始剤IA-1（下記化合物、LUMO=-3.02eV）：100質量部
- ・電子供与型重合開始剤TPB（テトラフェニルホウ酸ナトリウム、HOMO=-5.90eV）：20質量部
- ・重合性化合物M-1（ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、U-10HA（官能基数：10）、新中村化学工業（株）製）：500質量部
- ・重合性化合物M-2（2官能メタクリレート化合物、AZ Electronic社製FST 510（1モル当量の2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2モル当量のヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物）：250質量部
- ・重合性化合物M-3（エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、下記構造の化合物、新中村化学工業（株）製BPE-80N）：250質量部
- ・表3に記載の発色剤（実施例1～20並びに比較例1及び2ではS-1、下記化合物）：25質量部
- ・アニオン界面活性剤A-1（下記構造の化合物）：25質量部
- ・フッ素系界面活性剤W-1（下記構造の化合物、重量平均分子量：13,000）：5質量部

【0490】

10

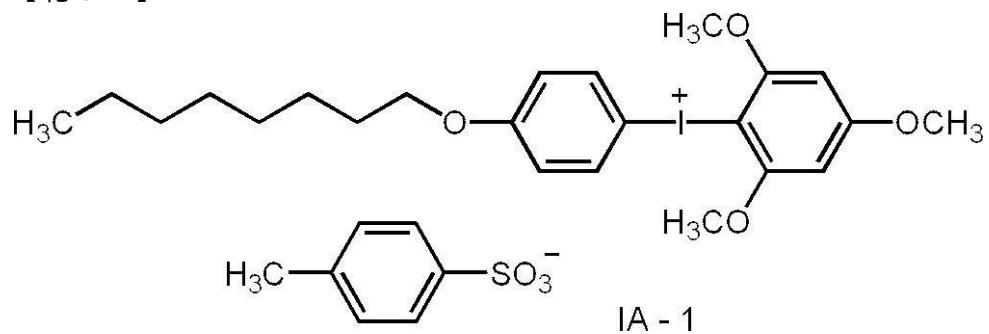
20

30

40

50

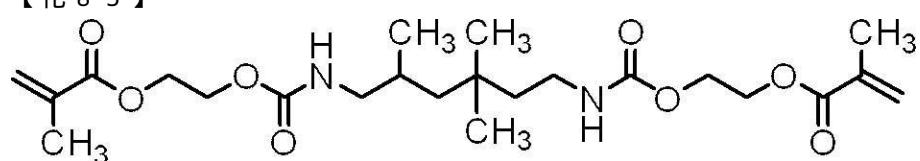
【化 8 4】



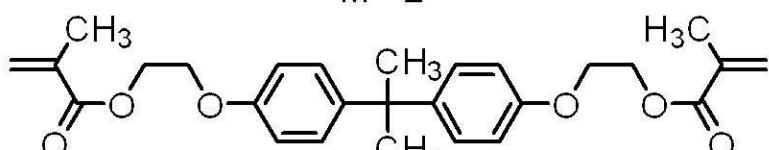
10

【0 4 9 1】

【化 8 5】



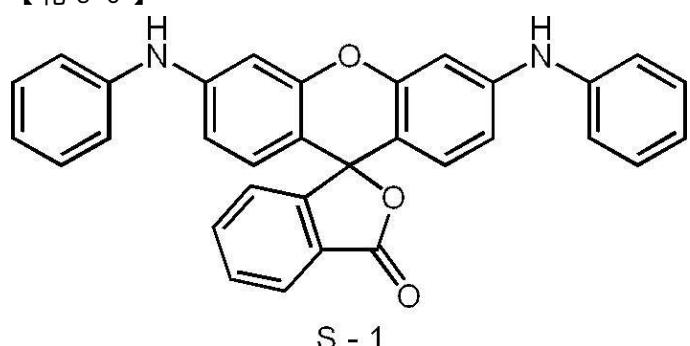
20



M - 3

【0 4 9 2】

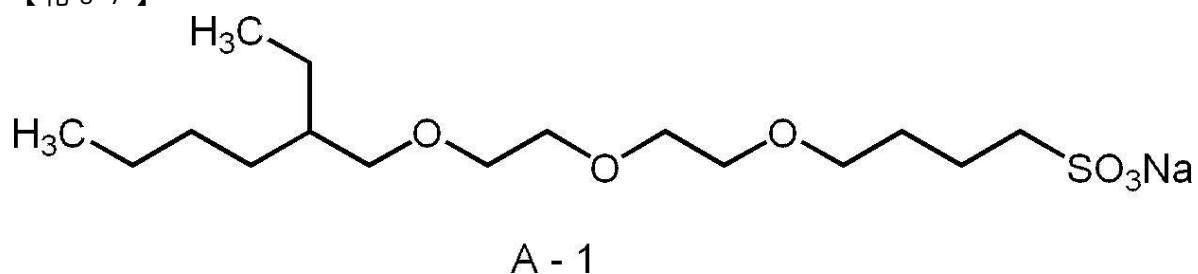
【化 8 6】



30

【0 4 9 3】

【化 8 7】

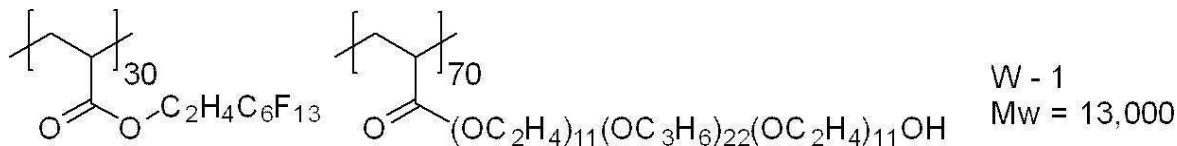


40

【0 4 9 4】

50

【化88】



【0495】

<最外層の形成>

実施例15～20及び23～28では、画像記録層上に、下記最外層塗布液をバー塗布し、120で60秒間オーブン乾燥して、乾燥塗布量が0.41g/m²の最外層を形成した。

以上の工程を経て、各実施例比較例の平版印刷版原版を得た。

【0496】

-最外層塗布液-

下記に示す各成分を、イオン交換水で溶解又は分散し、固形分が20質量%になるよう調製し、最外層塗布液を作製した。

・表3に記載の赤外線吸収剤：乾燥後に含有量が表3に記載の量となる量

・水溶性ポリマー（ポリビニルアルコール、（株）クラレ製Mowiol 4-88）：250質量部

・疎水性ポリマー（ポリ塩化ビニリデン水性ディスパージョン、Solvin社製Diofan（登録商標）A50）：250質量部

・界面活性剤（ノニオン界面活性剤、BASF社製Lutensol（登録商標）A8）：10質量部

【0497】

<平版印刷版原版の評価>

(1) 視認性の評価

得られた平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244VXにより、出力11.5W、外面ドラム回転数220rpm、解像度2,400dpiの条件で露光した。露光は25、50%RHの環境下で行った。

露光直後の平版印刷版原版（初期の平版印刷版原版ともいう）と、露光後の平版印刷版原版を25、70%RHの条件で24時間保管した後の平版印刷版原版（経時後の平版印刷版原版ともいう）と、のそれぞれについて発色を測定した。測定は、コニカミノルタ（株）製分光測色計CM2600dとオペレーションソフトCM-S100Wとを用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。視認性（視認性）は、L* a* b*表色系のL*値（明度）を用い、露光部のL*値と未露光部のL*値との差Lにより評価した。Lの値が大きい程、視認性が優れるといえる。結果を表3に記載した。

-評価基準-

3：Lが5.0以上である

2：Lが3.0以上5.0未満である

1：Lが3.0未満である

【0498】

(2) 保存安定性の評価

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus 800 Quantumにて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpi（dot per inch、1inchは2.54cm）の条件で露光（照射エネルギー110mJ/cm²相当）した。露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン（Amplitude Modulation Screen）50%網点の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、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機SX-74のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置

10

20

30

40

50

を内蔵する容量 100 L の湿し水循環タンクを接続した。湿し水 S - Z 1 (富士フィルム(株)製) 2.0% の湿し水 80 L を循環装置内に仕込み、印刷インキとして T & K UV OFS K - HS 墨 GE - M ((株) T & K TOKA 製) を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時 10,000 枚の印刷速度で特菱アート紙(連量: 76.5 kg、三菱製紙(株)製)に 200 枚印刷を行った。

上記機上現像において、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(以降、機上現像枚数ともいう)を求めた。機上現像枚数が少ないほど、機上現像性が良好であるといえる。

上記の機上現像枚数の測定を、調液及び塗布を 2 日間で実施し、版を作製してから 60 60% RH の条件で 3 日間保管した後の平版印刷版原版(経時後の平版印刷版原版とも 10 いう)と、に対して行った。

- 評価基準(4段階評価) -

- 4 : 機上現像枚数が 20 枚以下
- 3 : 機上現像枚数が 20 枚超 30 枚以下
- 2 : 機上現像枚数が 30 枚超 50 枚以下
- 1 : 機上現像回数が 50 枚超

【0499】

(3) UV 耐刷性の評価

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の Kodak 社製 Magnus 800 Quantum にて、出力 27 W、外面ドラム回転数 450 rpm、解像度 2,400 dpi の条件で露光(照射エネルギー 110 mJ/cm² 相当)した。露光画像にはベタ画像、及び、AM スクリーン 10% 網点の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、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機 SX - 74 のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量 100 L の湿し水循環タンクを接続した。湿し水 S - Z 1 (富士フィルム(株)製) 2.0% の湿し水 80 L を循環装置内に仕込み、印刷インキとして T & K UV OFS K - HS 墨 GE - M ((株) T & K TOKA 製) を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時 10,000 枚の印刷速度で特菱アート(連量: 76.5 kg、三菱製紙(株)製)紙に 500 枚印刷を行った。

続けて、更に印刷を行った。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像部が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における AM スクリーン 10% 網点の網点面積率をグレタグ濃度計(Gretag Macbeth 社製)で計測した値が、印刷 500 枚目の計測値よりも 3% 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。

印刷枚数が 5 万枚の場合を 100 とする相対耐刷性により以下の基準で評価した。数値が大きいほど、耐刷性が良好である。評価結果は表 3 に記載した。

$$\text{相対耐刷性} = (\text{対象平版印刷版原版の印刷枚数}) / 50,000 \times 100$$

- 評価基準 -

- 3 : 相対耐刷性の値が 90 を超える
- 2 : 相対耐刷性の値が 80 を超え 90 以下である
- 1 : 相対耐刷性の値が 80 以下である

【0500】

10

20

30

40

50

【表3】

	画像記録層					最外層		評価結果			
	赤外線吸収剤				発色剤	最外層の有無	赤外線吸収剤		経時視認性	保存安定性	UV耐刷性
	種類	添加量 (mg/m ²)	種類	添加量 (mg/m ²)			種類	添加量 (mg/m ²)			
実施例1	IR dye-4	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	3	3	3
実施例2	IR dye-7	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	3	3	3
実施例3	IR dye-8	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	3
実施例4	IR dye-9	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	3
実施例5	IR dye-10	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	3
実施例6	IR dye-3	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	3
実施例7	IR dye-6	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	3
実施例8	IR dye-3	20	IR dye-6	20	S-1	無し	—	—	2	2	3
実施例9	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	2	3	2
実施例10	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-1	有り	—	—	2	2	3
実施例11	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-16	無し	—	—	2	3	2
実施例12	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-17	無し	—	—	2	3	2
実施例13	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-16	有り	—	—	2	2	3
実施例14	IR dye-3	6	IR dye-5	20	S-17	有り	—	—	2	2	3
比較例1	IR dye-3	20	—	—	—	無し	—	—	1	3	2
比較例2	IR dye-3	40	—	—	—	無し	—	—	2	1	2
実施例15	IR dye-2	20	IR dye-5	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例16	IR dye-2	20	IR dye-7	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例17	IR dye-4	20	IR dye-5	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	3
実施例18	IR dye-7	20	—	—	S-1	有り	IR dye-1	20	3	4	2
実施例19	IR dye-7	20	IR dye-5	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例20	IR dye-8	20	IR dye-5	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例21	IR dye-2	20	IR dye-5	20	S-1	無し	—	—	3	3	3
実施例22	IR dye-2	20	IR dye-7	20	S-1	無し	—	—	3	3	3
実施例23	IR dye-11	20	—	—	S-1	有り	IR dye-1	20	3	4	2
実施例24	IR dye-11	20	IR dye-5	5	S-1	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例25	IR dye-2	20	IR dye-5	5	S-16	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例26	IR dye-2	20	IR dye-5	5	S-17	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例27	IR dye-7	20	—	—	S-16	有り	IR dye-1	20	3	4	2
実施例28	IR dye-7	20	—	—	S-17	有り	IR dye-1	20	3	4	2

【0501】

表3で用いた各成分の詳細は、以下の通りである。

【0502】

<赤外線吸収剤>

IR dye-1 : 分解発色型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 770 \text{ nm}$
 IR dye-2 : 分解発色型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 830 \text{ nm}$
 IR dye-3 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 794 \text{ nm}$
 IR dye-4 : 分解発色型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 800 \text{ nm}$
 IR dye-5 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 844 \text{ nm}$
 IR dye-6 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 812 \text{ nm}$
 IR dye-7 : 分解発色型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\text{max} = 830 \text{ nm}$

10

20

30

40

50

I R dye - 8 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、max = 819 nm

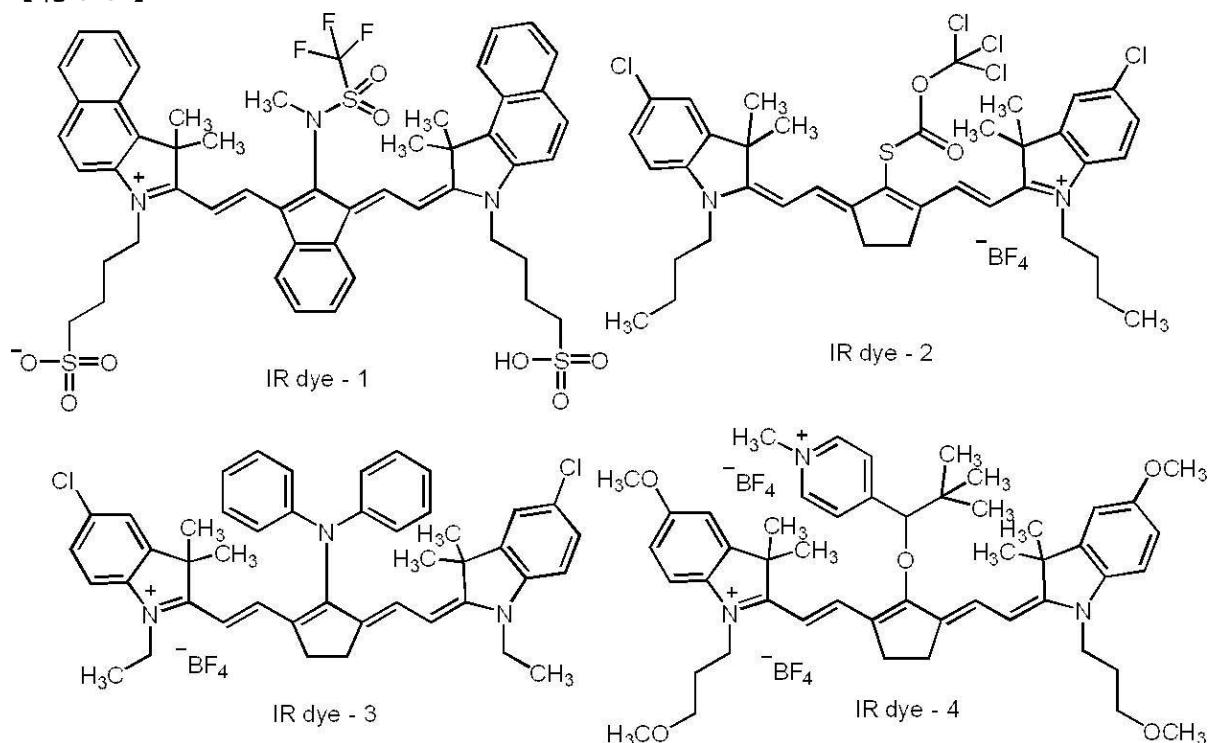
I R dye - 9 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、max = 805 nm

I R dye - 10 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、max = 803 nm

I R dye - 11 : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、max = 791 nm

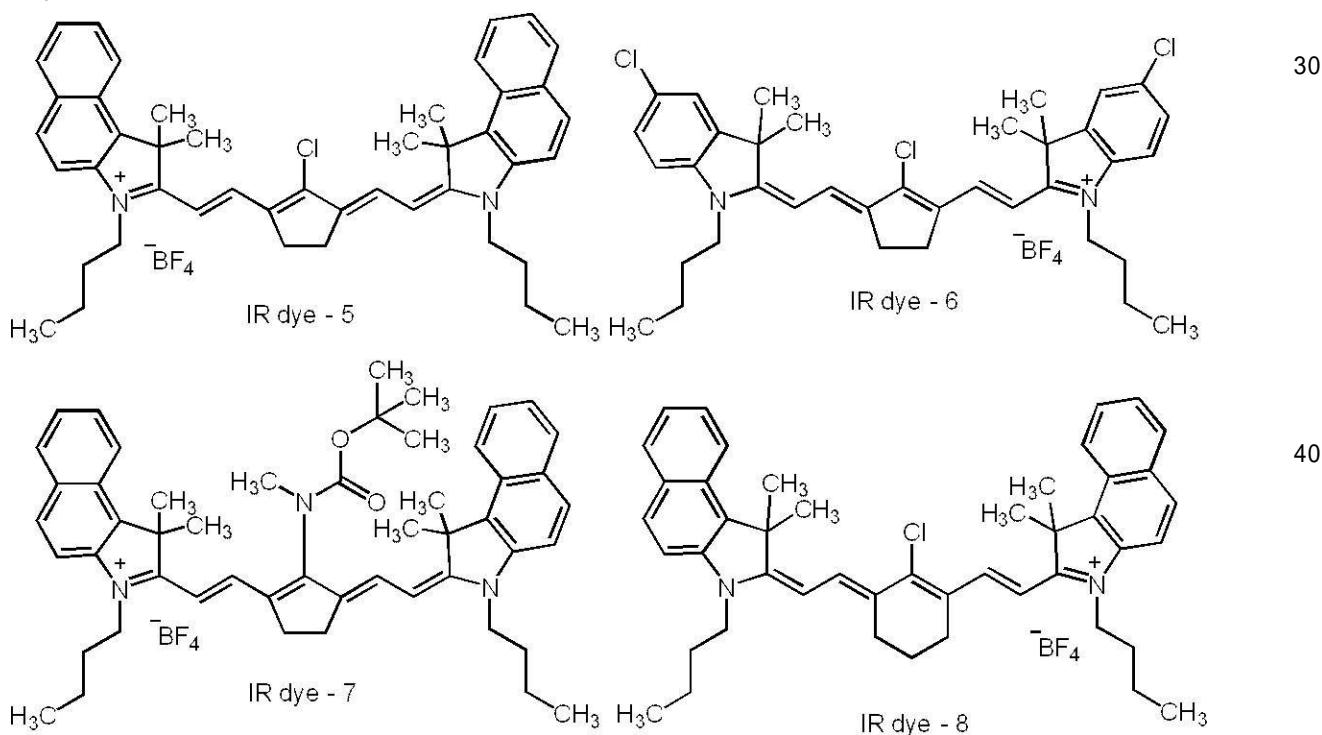
【0503】

【化89】



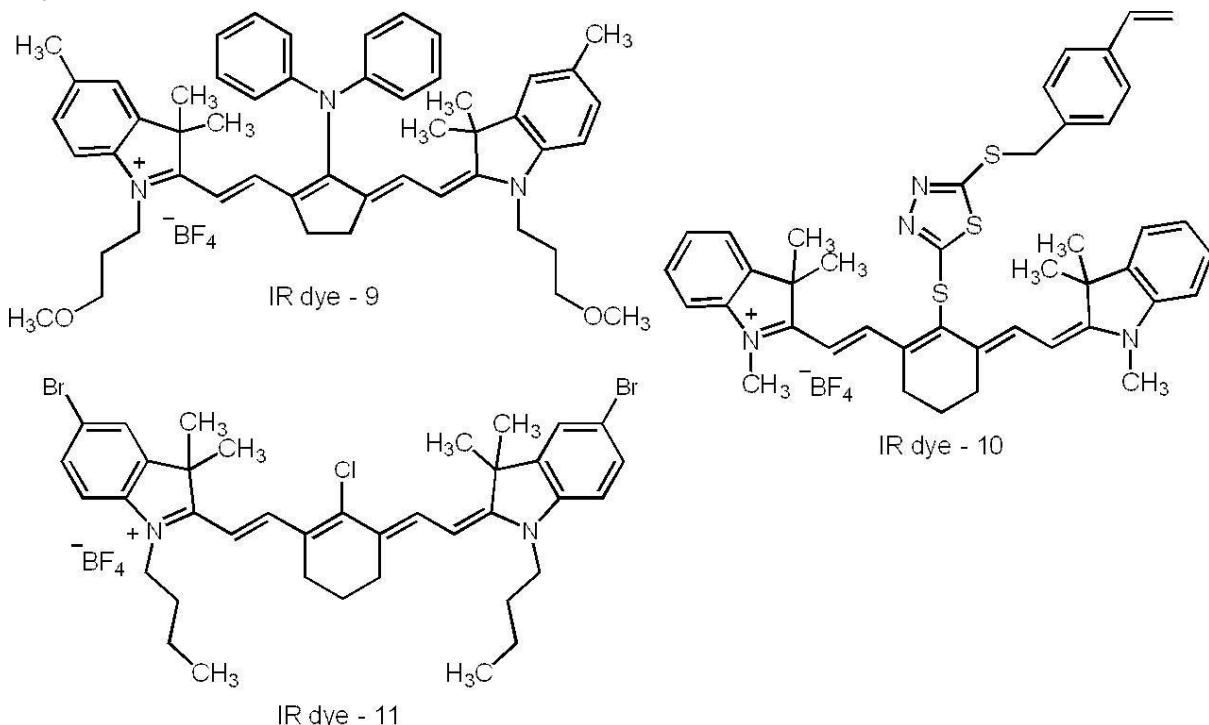
【0504】

【化90】



【0505】

【化91】



【0506】

S - 16：上述した S - 16

S - 17：上述した S - 17

【0507】

表3から明らかなように、実施例に係る平版印刷版原版は、比較例に係る平版印刷版原版と比べて、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる平版印刷版が得られることが分かる。

また、実施例に係る平版印刷版原版は、UV耐刷性にも優れた平版印刷版が得られることが分かる。

【0508】

<下塗り層塗布液1の調製>

下記成分を混合し、下塗り層塗布液1を調製した。

- ・下塗り層用化合物（上記U-1、11%水溶液）：0.0788部
- ・ヒドロキシエチルジイミノ二酢酸：0.0280部
- ・エチレンジアミン四酢酸ナトリウム・4水和物：0.0499部
- ・界面活性剤（エマレックス（登録商標）710、日本エマルジョン（株））：0.0016部
- ・防腐剤（バイオホープL、ケイ・アイ化成（株））：0.0015部
- ・水：2.8701部

【0509】

<下塗り層塗布液2の調製>

下記成分を混合し、下塗り層塗布液2を調製した。

- ・下塗り層用化合物（上記U-1、11%水溶液）：0.0788部
- ・グルコン酸ナトリウム：0.0700部
- ・界面活性剤（エマレックス（登録商標）710、日本エマルジョン（株））：0.0016部
- ・防腐剤（バイオホープL、ケイ・アイ化成（株））：0.0015部
- ・水：2.8780部

【0510】

10

20

30

40

50

<画像記録層塗布液1の調製>

下記成分を混合し、画像記録層塗布液1を調製した。

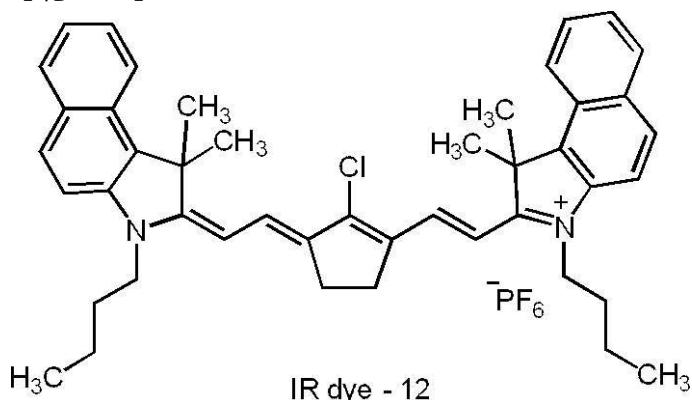
- ・表4に記載の赤外線吸収剤2種：乾燥後に含有量が表4に記載の量となる量
- ・発色剤(S-22)：0.0120部
- ・発色剤(S-16)：0.0300部
- ・電子受容型重合開始剤(IA-1)：0.0981部
- ・電子供与型重合開始剤(TPB)：0.0270部
- ・重合性化合物(下記M-4)：0.3536部
- ・トリクロレシルホスフェート：0.0450部
- ・アニオン界面活性剤(A-1)：0.0162部
- ・フッ素系界面活性剤(W-1)：0.0042部
- ・2-ブタノン：5.3155部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：2.8825部
- ・メタノール：2.3391部
- ・ミクロゲル液1：2.8779部

【0511】

IR dye-12：非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\max = 819\text{nm}$

【0512】

【化92】



10

20

30

【0513】

〔重合性化合物(M-4)の合成方法〕

タケネートD-160N(ポリイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、三井化学(株)製、4.7部)、アロニックスM-403(東亞合成(株)製、タケネートD-160NのNCO価とアロニックスM-403の水酸基価が1:1となる量)、t-ブチルベンゾキノン(0.02部)、及びメチルエチルケトン(11.5部)の混合溶液を65に加熱した。反応溶液に、ネオスタンU-600(ビスマス系重縮合触媒、日東化成(株)製、0.11部)を加え、65で4時間加熱した。反応溶液を室温(25)まで冷却し、メチルエチルケトンを加えることで、固形分が50質量%のウレタンアクリレート(M-4)溶液を合成した。リサイクル型GPC(機器:LC908-C60、カラム:JAGEL-1H-40及び2H-40(日本分析工業(株)製))を用いて、テトラヒドロフラン(THF)の溶離液にて、ウレタンアクリレート溶液の分子量分画を実施した。重量平均分子量は20,000であった。

40

【0514】

〔ミクロゲル液1の合成方法〕

-油相成分の調製-

多官能イソシアネート化合物(PM-200:万華化学社製): 6.66gと、三井化学(株)製の「タケネート(登録商標)D-116N(トリメチロールプロパン(TMP)とm-キシリレンジイソシアネート(XDI)とポリエチレングリコールモノメチルエーテル(EO90)との付加物(下記構造)」の50質量%酢酸エチル溶液: 5.46gと

50

、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：11.24gと、酢酸エチル：14.47gと、竹本油脂（株）
製のパイオニン（登録商標）A-41-C：0.45gを混合し、室温（25）で15
分攪拌して油相成分を得た。

〔 0 5 1 5 〕

【化 9 3】



【 0 5 1 6 】

- 水相成分の準備 -

水相成分として、蒸留水 47.2 g を準備した。

【 0 5 1 7 】

- マイクロカプセル形成工程 -

油相成分に水相成分を添加して混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12,000 rpmで16分間乳化させて乳化物を得た。

得られた乳化物に蒸留水 1.6~1.8 g を添加し、得られた液体を室温で 10 分攪拌した。

次いで、攪拌後の液体を 45℃ に加熱し、液温を 45℃ に保持した状態で 4 時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。次いで、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 5.12 g を加え、室温で 30 分攪拌し、45℃ で 24 時間静置した。蒸留水で、固体分濃度を 20 質量% になるように調整し、ミクロゲル 1 の水分散液が得られた。ミクロゲル 1 の体積平均粒径はレーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 LA-920 ((株)堀場製作所製) により測定したところ、165 nm であった。

〔 0 5 1 8 〕

＜画像記録層塗布液 2 の調製＞

下記成分を混合し、画像記録層塗布液 2 を調製した。

- ・表4に記載の赤外線吸収剤2種：乾燥後に含有量が表4に記載の量となる量
 - ・発色剤(S-22(上述したS-22))：0.0120部
 - ・発色剤(S-16(上述したS-16))：0.0300部
 - ・電子受容型重合開始剤(IA-1)：0.0981部
 - ・電子供与型重合開始剤(TPB)：0.0270部
 - ・重合性化合物(M-4)：0.3536部
 - ・トリクロレシルホスフェート：0.0125部
 - ・アニオン界面活性剤(A-1)：0.0162部
 - ・パイオニンA-41-C(竹本油脂(株)製、70%メタノール溶液)：0.0081部
 - ・フッ素系界面活性剤(W-1)：0.0042部
 - ・2-ブタノン：5.3155部
 - ・1-メトキシ-2-プロパノール：2.8825部
 - ・メタノール：2.3391部
 - ・ミクロゲル液1：2.8779部

【 0 5 1 9 】

＜最外層塗布液1の調製＞

下記成分を混合し、最外層塗布液1を調製した。

- 水 : 1 , 0 1 6 1 部

- ・メトローズSM04（メチルセルロース、信越化学工業（株）製、メトキシ置換度=1.8）：0.0600部
- ・FS-102（スチレン-アクリル樹脂、日本ペイント・インダストリアルコーティングス（株）製、Tg=103、17%水分散液）：0.1177部
- ・ラビゾールA-80（アニオン界面活性剤、日油（株）製、80%水溶液）：0.0063部

【0520】

（実施例29）

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用し、
最外層塗布液の代わりに最外層塗布液1を使用した以外は、実施例15と同様にして、
平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0521】

（実施例30）

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液2を使用し、
画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用し、
最外層塗布液の代わりに最外層塗布液1を使用した以外は、実施例15と同様にして、
平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0522】

（実施例31）

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液2を使用し、
最外層塗布液の代わりに最外層塗布液1を使用した以外は、実施例15と同様にして、
平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0523】

【表4】

	画像記録層					最外層		評価結果			
	赤外線吸収剤				発色剤	最外層の有無	赤外線吸収剤		経時視認性	保存安定性	UV耐刷性
	種類	添加量 (mg/m ²)	種類	添加量 (mg/m ²)			種類	添加量 (mg/m ²)			
実施例29	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	有り	—	—	2	3	3
実施例30	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	有り	—	—	2	3	3
実施例31	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	有り	—	—	2	3	3

【0524】

表4から明らかなように、実施例に係る平版印刷版原版は、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる平版印刷版が得られることが分かる。

また、実施例に係る平版印刷版原版は、UV耐刷性にも優れた平版印刷版が得られることが分かる。

【0525】

（実施例32）

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用し、加えて、発色剤の種類をS-23（上述したS-23）に変更し、
更に、最外層塗布液の代わりに最外層塗布液1を使用した以外は、
実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0526】

10

20

30

40

50

(実施例33)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
 画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用し、加えて、発色剤の種類をS-23に変更し、
 更に、最外層塗布を実施していない以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0527】

(実施例34)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
 画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用し、加えて、発色剤の種類をS-23に変更した以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0528】

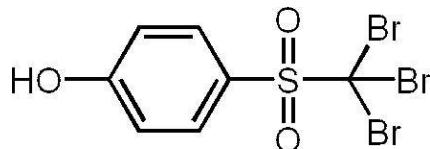
(実施例35)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
 画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用、加えて、重合開始剤の種類を下記IA-6に変更し、更に、発色剤の種類をS-23に変更した以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0529】

【化94】



IA-6

10

20

30

【0530】

(実施例36)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、
 画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液1を使用、加えて、重合開始剤の種類を上記IA-6に変更し、更に、発色剤の種類をS-23に変更した以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0531】

【表5】

	画像記録層					最外層		評価結果			
	赤外線吸収剤				発色剤	最外層の有無	赤外線吸収剤		経時視認性	保存安定性	UV耐刷性
	種類	添加量 (mg/m ²)	種類	添加量 (mg/m ²)			種類	添加量 (mg/m ²)			
実施例32	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-23	有り	-	-	2	3	3
実施例33	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-23	無し	-	-	2	4	2
実施例34	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-23	有り	IR dye-1	15	3	4	3
実施例35	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-23	有り	IR dye-1	15	3	4	3
実施例36	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-14	有り	IR dye-1	15	3	4	4

40

50

【0532】

表5から明らかなように、実施例に係る平版印刷版原版は、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる平版印刷版が得られることが分かる。

また、実施例に係る平版印刷版原版は、UV耐刷性にも優れた平版印刷版が得られることが分かる。

【0533】

<画像記録層塗布液3の調製>

下記成分を混合し、画像記録層塗布液1を調製した。

- ・表6に記載の赤外線吸収剤2種：乾燥後に含有量が表6に記載の量となる量
- ・発色剤(S-22(上述したS-22))：0.0600部
- ・発色剤(S-16(上述したS-16))：0.0300部
- ・電子受容型重合開始剤(IA-1)：0.0981部
- ・電子供与型重合開始剤(TPB)：0.0270部
- ・重合性化合物(下記M-4)：0.3536部
- ・トリクロレシルホスフェート：0.0450部
- ・アニオン界面活性剤(A-1)：0.0162部
- ・フッ素系界面活性剤(W-1)：0.0042部
- ・2-ブタノン：5.3155部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：2.8825部
- ・メタノール：2.3391部
- ・ミクロゲル液1：2.8779部

10

【0534】

(実施例37)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、

画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液3を使用した以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0535】

(実施例38)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、

30

画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液3を使用し、

更に、最外層塗布液に赤外線吸収剤を添加しなかった以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0536】

(実施例39)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、

画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液3を使用し、

更に、最外層塗布を実施していない以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表6に示す。

40

【0537】

(実施例40)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、

画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液3を使用した以外は、

実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0538】

(実施例41)

下塗り層塗布液の代わりに下塗り層塗布液1を使用し、

50

画像記録層塗布液の代わりに画像記録層塗布液3を使用し、加えて、発色剤S-16をS-23に変更した以外は、実施例15と同様にして、平版印刷版原版を作製し、評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0539】

【表6】

	画像記録層					最外層		評価結果			
	赤外線吸収剤				発色剤	最外層の有無	赤外線吸収剤		経時視認性	保存安定性	UV耐刷性
	種類	添加量(mg/m ²)	種類	添加量(mg/m ²)			種類	添加量(mg/m ²)			
実施例37	IR dye-2	20	IR dye-5	5	S-22,S-16	有り	IR dye-1	15	3	4	2
実施例38	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	有り	-	-	2	3	3
実施例39	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	無し	-	-	2	4	2
実施例40	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-16	有り	IR dye-1	15	3	4	3
実施例41	IR dye-3	20.2	IR dye-12	6.8	S-22,S-23	有り	IR dye-1	15	3	4	3

【0540】

表6から明らかなように、実施例に係る平版印刷版原版は、経時後における露光部の視認性、及び、保存安定性に優れる平版印刷版が得られることが分かる。

また、実施例に係る平版印刷版原版は、UV耐刷性にも優れた平版印刷版が得られることが分かる。

【0541】

2020年7月21日に出願された日本国特許出願第2020-124466号の開示、2021年1月8日に出願された日本国特許出願第2021-002134号の開示、及び、2021年3月31日に出願された日本国特許出願第2021-061163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。

【符号の説明】

【0542】

12a, 12b: アルミニウム支持体、14: 下塗り層、16: 画像記録層、18: アルミニウム板、20a, 20b: 陽極酸化皮膜、22a, 22b: マイクロポア、24: 大径孔部、26: 小径孔部、D: 大径孔部の深さ、610: 陽極酸化処理装置、612: 給電槽、614: 電解処理槽、616: アルミニウム板、618, 26: 電解液、620: 給電電極、622, 628: ローラ、624: ニップローラ、630: 電解電極、632: 槽壁、634: 直流電源

10

20

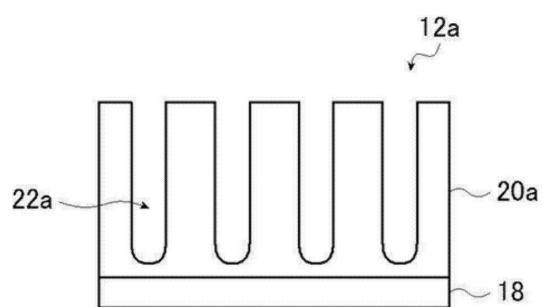
30

40

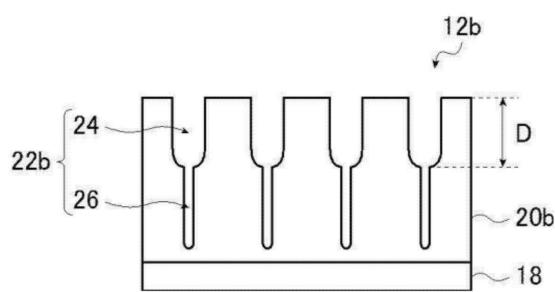
50

【図面】

【図1】

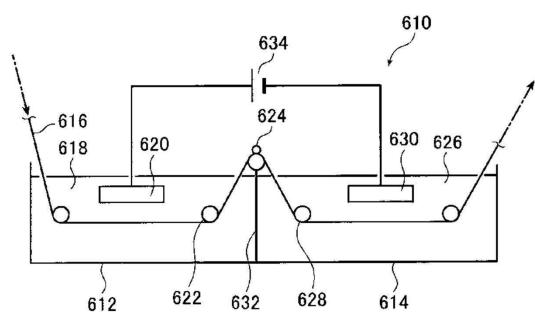


【図2】



10

【図3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
G 03 F	7/11 (2006.01)	G 03 F	7/004	5 0 7
G 03 F	7/029(2006.01)	G 03 F	7/11	5 0 1
G 03 F	7/027(2006.01)	G 03 F	7/029	
G 03 F	7/09 (2006.01)	G 03 F	7/027	5 0 2
		G 03 F	7/09	5 0 1

(32)優先日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 山本 昌

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2020-069790 (JP, A)

国際公開第2016/027886 (WO, A1)

国際公開第2019/013268 (WO, A1)

特表2012-501878 (JP, A)

特開2020-093518 (JP, A)

国際公開第2018/230412 (WO, A1)

特開昭63-137226 (JP, A)

国際公開第2019/150788 (WO, A1)

米国特許出願公開第2018/0207925 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 41 N 1 / 14

B 41 N 1 / 08

G 03 F 7 / 00