



(10) 授权公告号 CN 114450175 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202080068059.8

(22) 申请日 2020.08.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114450175 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(30) 优先权数据
2019-180622 2019.09.30 JP
2020-034238 2020.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/032751 2020.08.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/065279 JA 2021.04.08

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 难波优介 藤田明德

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.
B41N 1/10 (2006.01)
B41M 1/06 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106661338 A, 2017.05.10
CN 109729714 A, 2019.05.07
JP 2005246621 A, 2005.09.15
US 2003198893 A1, 2003.10.23
US 2008072780 A1, 2008.03.27
US 2016259243 A1, 2016.09.08
US 2019061404 A1, 2019.02.28
W0 2019026813 A1, 2019.02.07

审查员 周国营

权利要求书6页 说明书101页 附图3页

(54) 发明名称

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法
及平版印刷方法

(57) 摘要

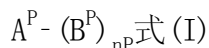
本发明提供一种平版印刷版原版,其具有支
承体及在上述支承体上形成的图像记录层,上述
图像记录层包含红外线吸收剂、重均分子量超过
15,000且150,000以下的聚合物A及重均分子量
为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B,上
述聚合物A为由式(I)表示的聚合物。式(I)中, A^P
表示具有氢键性基团的 nP 价的有机基团, B^P 表示
具有2个以上的聚合性基团的基团, nP 表示2以上
的整数, A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的分子量 $\times nP)$ 为1
以下。 $A^P-(B^P)_{nP}$ 式(I)。

1. 一种平版印刷版原版, 其具有支承体及在所述支承体上形成的图像记录层,

所述图像记录层包含红外线吸收剂、重均分子量超过15000且为150000以下的聚合物A及重均分子量为1000以上且15000以下的聚合性化合物B,

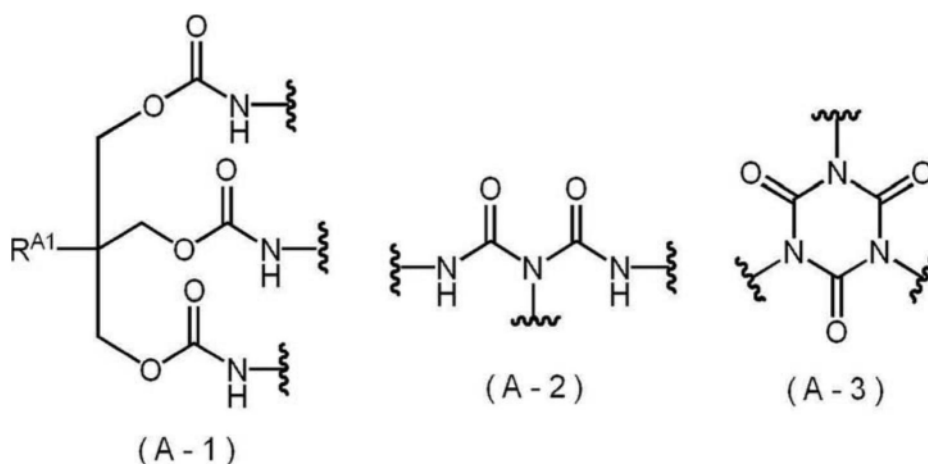
所述聚合性化合物B所具有的聚合性基团为选自乙烯基苯基、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基中的至少一种基团,

所述聚合物A为由下述式(I)表示的聚合物,



式(I)中, A^P 表示具有氢键性基团的 nP 价的有机基团, B^P 表示具有2个以上的聚合性基团的基团, B^P 所具有的聚合性基团为选自乙烯基苯基、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基中的至少一种基团, nP 表示2以上的整数, A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的分子量 $\times nP)$ 为1以下,

所述聚合物A具有由下述式(A-1)~式(A-3)中的任一个表示的结构,



式(A-1)中, R^{A1} 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基, 波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

2. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述聚合物A的烯属不饱和键值为3.0mmol/g以上。

3. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述聚合性化合物B的含量MB与所述聚合性化合物B和所述聚合物A的总含量MB+MA之比即MB/(MB+MA)为0.3~0.9。

4. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述 B^P 中的聚合性基团包含(甲基)丙烯酰氧基。

5. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述 B^P 中的聚合性基团为具有3个以上的(甲基)丙烯酰氧基的基团。

6. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述聚合物A中的氢键性基团为选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基组成的组中的至少1种基团。

7. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述图像记录层还包含聚合性化合物C, 所述聚合性化合物C的分子量小于1000。

8. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,

所述图像记录层为最外层。

9. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
所述聚合性化合物B包含烯属不饱和化合物。

10. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
所述图像记录层还包含聚合物粒子。

11. 根据权利要求10所述的平版印刷版原版, 其中,
所述聚合物粒子具有亲水性基团。

12. 根据权利要求11所述的平版印刷版原版, 其中,
所述亲水性基团为由下述式Z表示的基团,

*-Q-W-Y式Z

式Z中, Q表示二价的连结基团, W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团, Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团, W及Y中的任一个具有亲水性结构, *表示与其他结构的键合部位。

13. 根据权利要求11所述的平版印刷版原版, 其中,
所述亲水性基团包含聚环氧烷结构。

14. 根据权利要求10所述的平版印刷版原版, 其中,
所述聚合物粒子包含由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元。

15. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
所述图像记录层还包含聚合引发剂, 所述聚合引发剂包含给电子型聚合引发剂。

16. 根据权利要求15所述的平版印刷版原版, 其中,
所述红外线吸收剂的HOMO-所述给电子型聚合引发剂的HOMO值为0.70eV以下。

17. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
所述图像记录层还含有显色剂。

18. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
所述支承体为铝支承体, 所述铝支承体具有铝板和配置于所述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,

所述阳极氧化皮膜位于比所述铝板更靠所述图像记录层侧,

所述阳极氧化皮膜具有从所述图像记录层侧的表面沿着深度方向延伸的微孔,

所述微孔的所述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过10nm且为100nm以下,

所述阳极氧化皮膜的所述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为70~100。

19. 根据权利要求18所述的平版印刷版原版, 其中,

所述微孔由大径孔部和小径孔部构成, 所述大径孔部从所述阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1000nm的位置, 所述小径孔部与所述大径孔部的底部连通, 且从连通位置延伸至深度20nm~2000nm的位置,

所述大径孔部的所述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~100nm,

所述小径孔部的所述连通位置处的平均直径为13nm以下。

20. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版, 其中,
在所述图像记录层上具有含有变色性化合物的保护层。

21. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
以 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度进行基于波长为 830nm 的红外线的曝光时的、所述曝光前后的
明度变化 ΔL 为2.0以上。

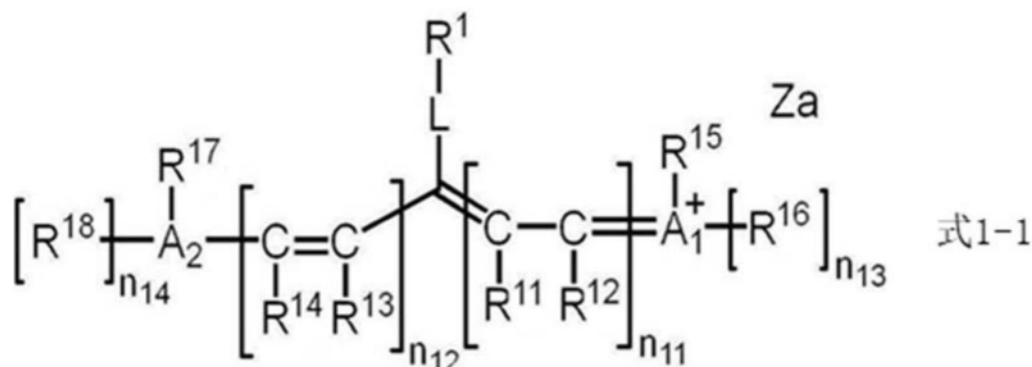
22. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物包含因红外线曝光而显色的化合物。

23. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物包含因红外线曝光而分解的分解性化合物。

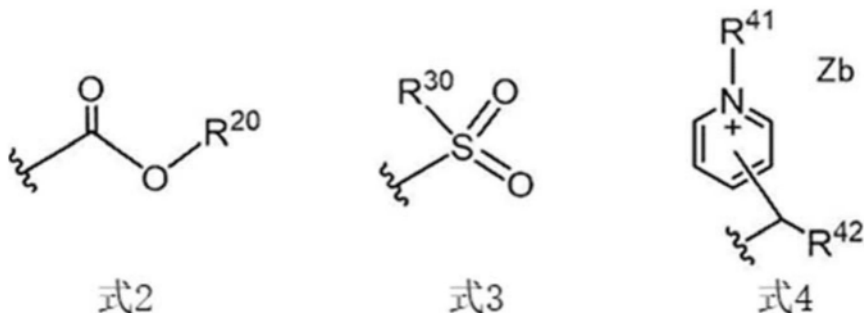
24. 根据权利要求23所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物包含通过由红外线曝光引起的热、电子迁移或该两者分解的分解性
化合物。

25. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物为花青素。

26. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物为由下述式1-1表示的化合物,

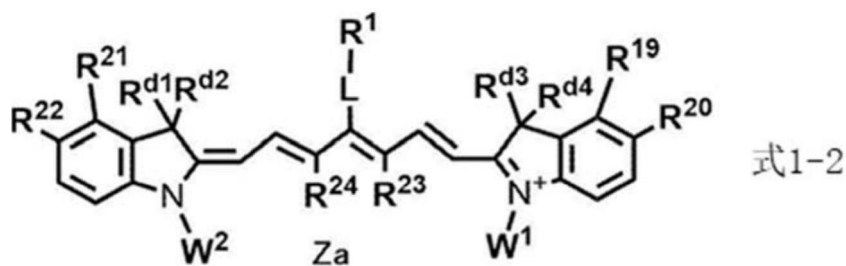


式1-1中, R^1 表示由下述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{11} \sim R^{18}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, A_1 、 A_2 及多个 $R^{11} \sim R^{18}$ 任选连结而形成单环或多环, A_1 及 A_2 分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子, n_{11} 及 n_{12} 分别独立地表示0~5的整数, 其中, n_{11} 及 n_{12} 的合计为2以上, n_{13} 及 n_{14} 分别独立地表示0或1, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}-$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, Za 表示中和电荷的抗衡离子,



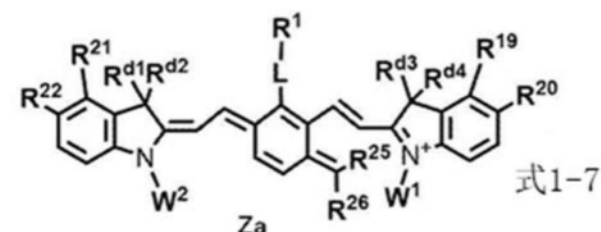
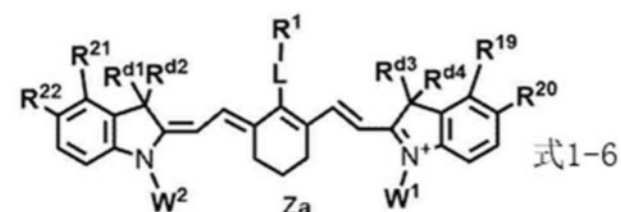
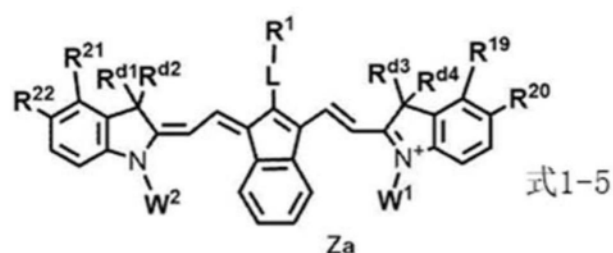
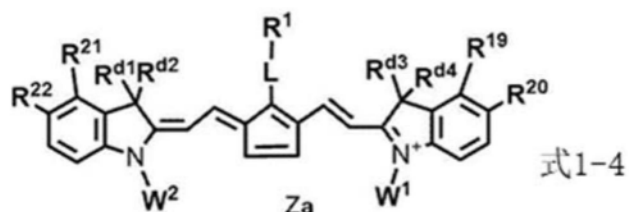
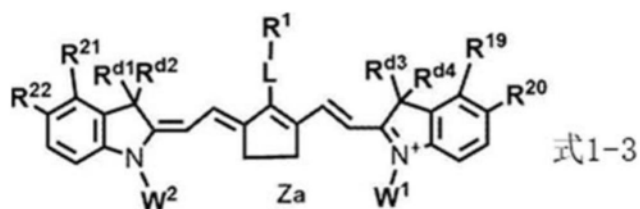
式2~式4中, R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及 R^{42} 分别独立地表示烷基或芳基, Zb 表示中和电荷的抗衡离子, 波浪线表示与所述式1-1中的 L 所表示的基团的键合部位。

27. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物为由下述式1-2表示的化合物,



式1-2中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, R^{23} 及 R^{24} 分别独立地表示氢原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{23} 与 R^{24} 任选连结而形成单环或多环, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}-$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示任选具有取代基的烷基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

28. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中,
所述变色性化合物为由下述式1-3~式1-7中的任一个表示的化合物,



式1-3~式1-7中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, R^{25} 及 R^{26} 分别独立地表示氢原子、卤原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{25} 与 R^{26} 任选连结而形成单环或多环, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}-$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示任选具有取代基的烷基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

29. 根据权利要求27或28所述的平版印刷版原版,其中,

所述式1-2~式1-7中的 W^1 及 W^2 分别独立地为具有取代基的烷基,并且是作为所述取代基至少具有 $-(OCH_2CH_2)-$ 、磺基、磺基的盐、羧基或羧基的盐的基团。

30. 根据权利要求27或28所述的平版印刷版原版,其中,

所述式1-2~式1-7中的 L 为氧原子。

31. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版,其中,

所述保护层的所述变色性化合物的含量 M^X 与所述图像记录层的所述红外线吸收剂的含量 M^Y 之比 M^X/M^Y 为0.2以上。

32. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中, 所述保护层包含水溶性聚合物。

33. 根据权利要求32所述的平版印刷版原版, 其中, 所述水溶性聚合物包含皂化度为50%以上的聚乙烯醇。

34. 根据权利要求32所述的平版印刷版原版, 其中, 所述水溶性聚合物包含聚乙烯吡咯烷酮。

35. 根据权利要求32所述的平版印刷版原版, 其中, 所述保护层包含疏水性聚合物。

36. 根据权利要求35所述的平版印刷版原版, 其中, 所述疏水性聚合物为疏水性聚合物粒子。

37. 根据权利要求35所述的平版印刷版原版, 其中, 所述疏水性聚合物包含聚偏二氯乙烯树脂。

38. 根据权利要求35所述的平版印刷版原版, 其中, 所述疏水性聚合物包含苯乙烯-丙烯酸类共聚物。

39. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版, 其中, 所述保护层包含增感剂。

40. 根据权利要求20至28、31至39中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述保护层的量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

41. 一种平版印刷版的制作方法, 其包括:

将权利要求1至40中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序; 及
在印刷机上供给选自印刷墨液及润版液组成的组中的至少一者而去除非图像部的图像记录层的工序。

42. 一种平版印刷方法, 其包括:

将权利要求1至40中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;
供给选自印刷墨液及润版液组成的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序; 及
使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法及其平版印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法及其平版印刷方法。

背景技术

[0002] 通常,平版印刷版由在印刷过程接受墨液的亲油性图像部和接受润版液的亲水性非图像部构成。平版印刷为如下方法,即利用水与油性墨液彼此排斥的性质,将平版印刷版的亲油性图像部作为墨液接受部,将亲水性非图像部作为润版液接受部(非墨液接受部),在平版印刷版的表面产生墨液的附着性差异,使墨液仅着墨在图像部之后,将墨液转印于纸等被印刷体而进行印刷。

[0003] 为了制作该平版印刷版,以往,可广泛使用在亲水性支承体上设置有亲油性感光性树脂层(图像记录层)的平版印刷版原版(PS版)。通常,通过如下方法进行制版而获得了平版印刷版:对平版印刷版原版进行通过了高反差软片等原始图像的曝光之后,使图像记录层的成为图像部的部分残留,并通过碱性显影液或有机溶剂溶解去除除此以外的不必要的图像记录层,而使亲水性支承体表面暴露并形成非图像部。

[0004] 并且,由于对地球环境的关心日益增加,因此与伴随显影处理等湿式处理的废液相关的环境问题变得明显。

[0005] 对于上述环境问题,指向显影或制版的简单化、无处理化。作为简单的制作方法之一,进行了称为“机上显影”的方法。即,为如下方法:对平版印刷版原版进行曝光之后,直接安装到印刷机而不进行以往的显影,且在通常的印刷工序的初始阶段进行图像记录层的不必要部分的去除。

[0006] 作为以往的平版印刷版原版,例如,可举出专利文献1中所记载的平版印刷版原版。

[0007] 在专利文献1中记载了一种平版印刷版原版,其中,在经亲水化的铝支承体上具有水溶性或水分散性负型图像记录层,具有所述图像记录层的侧的最外层表面的算术平均高度Sa为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0008] 并且,作为以往的平版印刷版用版面处理剂,例如,可举出专利文献2中所记载的平版印刷版原版。

[0009] 在专利文献2中记载了一种平版印刷版用版面处理剂,其特征在于,含有具有至少1个支承体吸附性基团和至少1个亲水性基团的星型聚合物。

[0010] 专利文献1:国际公开第2018/181993号

[0011] 专利文献2:日本特开2012-200959号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术课题

[0013] 本发明的实施方式欲解决的课题在于提供一种显影性优异,并且即使在使用UV墨液的情况下,所获得的平版印刷版的印刷耐久性也优异的平版印刷版原版。

[0014] 本发明的另一实施方式欲解决的课题在于提供一种使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 在用于解决上述课题的方式中包括以下方式。

[0017] <1>一种平版印刷版原版,其具有支承体及在上述支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、重均分子量超过15,000且150,000以下的聚合物A及重均分子量为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B,上述聚合物A为由下述式(I)表示的聚合物。

[0018] $A^P - (B^P)_{nP}$ 式(I)

[0019] 式(I)中, A^P 表示具有氢键性基团的nP价的有机基团, B^P 表示具有2个以上的聚合性基团的基团,nP表示2以上的整数, A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的分子量 $\times nP)$ 为1以下。

[0020] <2>根据<1>所述的平版印刷版原版,其中,

[0021] 上述聚合物A的烯属不饱和键值为3.0mmol/g以上。

[0022] <3>根据<1>或<2>所述的平版印刷版原版,其中,

[0023] 上述聚合性化合物B的含量MB与上述聚合性化合物B和上述聚合物A的总含量MB+MA之比 $(MB/(MB+MA))$ 为0.3~0.9。

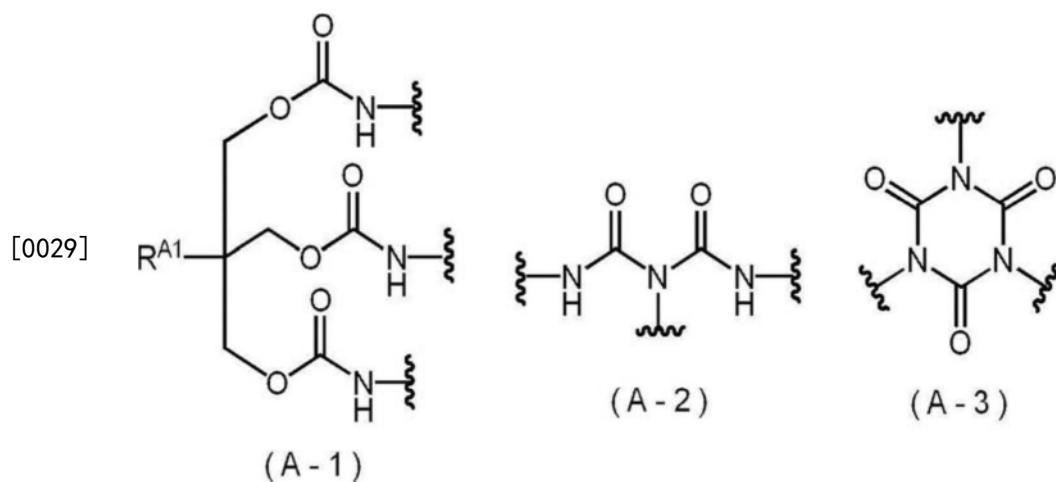
[0024] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0025] 上述聚合物A具有选自包括加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构。

[0026] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0027] 上述聚合物A具有由下述式(A-1)~式(A-3)中的任一个表示的结构。

[0028] [化学式1]



[0030] 式(A-1)中, R^{A1} 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基,波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0032] 上述 B^P 中的聚合性基团包含(甲基)丙烯酰氧基。

[0033] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0034] 上述 B^P 中的聚合性基团为具有3个以上的(甲基)丙烯酰氧基的基团。

[0035] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0036] 上述聚合物A中的氢键性基团为选自包括氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基的组中的至少1种基团。

[0037] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0038] 上述图像记录层还包含聚合性化合物C,上述聚合性化合物C的分子量小于1,000。

[0039] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0040] 上述图像记录层为最外层。

[0041] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0042] 上述聚合性化合物B包含烯属不饱和化合物。

[0043] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0044] 上述图像记录层还包含聚合物粒子。

[0045] <13>根据<12>所述的平版印刷版原版,其中,

[0046] 上述聚合物粒子具有亲水性基团。

[0047] <14>根据<13>所述的平版印刷版原版,其中,

[0048] 上述亲水性基团为由下述式Z表示的基团。

[0049] *-Q-W-Y 式Z

[0050] 式Z中,Q表示二价的连结基团,W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,W及Y中的任一个具有亲水性结构,*表示与其他结构的键合部位。

[0051] <15>根据<13>或<14>所述的平版印刷版原版,其中,

[0052] 上述亲水性基团包含聚环氧烷结构。

[0053] <16>根据<12>至<15>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0054] 上述聚合物粒子包含由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元。

[0055] <17>根据<1>至<16>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0056] 上述聚合引发剂包含给电子型聚合引发剂。

[0057] <18>根据<17>所述的平版印刷版原版,其中,

[0058] 上述红外线吸收剂的HOMO-上述给电子型聚合引发剂的HOMO值为0.70eV以下。

[0059] <19>根据<1>至<18>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0060] 上述图像记录层还含有显色剂。

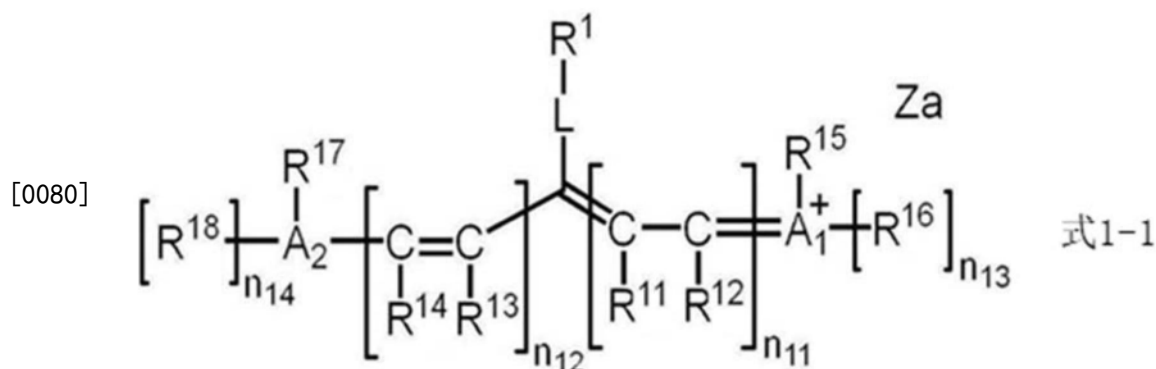
[0061] <20>根据<1>至<19>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0062] 上述支承体为铝支承体,上述铝支承体具有铝板和配置于上述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,上述阳极氧化皮膜位于比上述铝板更靠上述图像记录层侧,上述阳极氧化皮膜具有从上述图像记录层侧的表面沿着深度方向延伸的微孔,上述微孔的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过10nm且100nm以下,上述阳极氧化皮膜的上述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为70~100。

[0063] <21>根据<20>所述的平版印刷版原版,其中,

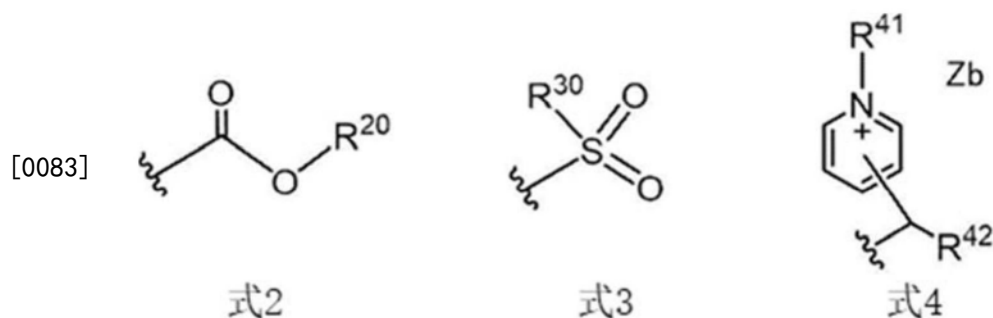
[0064] 上述微孔由大径孔部和小径孔部构成,上述大径孔部从上述阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1,000nm的位置,上述小径孔部与上述大径孔部的底部连通,且从连通位置延伸至深度20nm~2,000nm的位置,上述大径孔部的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~100nm,上述小径孔部的上述连通位置处的平均直径为13nm以下。

- [0065] <22>根据<1>至<21>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0066] 在上述图像记录层上具有含有变色性化合物的保护层。
- [0067] <23>根据<22>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0068] 以 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度进行基于波长为 830nm 的红外线的曝光时的、上述曝光前后的明度变化 ΔL 为 2.0 以上。
- [0069] <24>根据<22>或<23>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0070] 上述变色性化合物包含因红外线曝光而显色的化合物。
- [0071] <25>根据<22>至<24>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0072] 上述变色性化合物包含因红外线曝光而分解的分解性化合物。
- [0073] <26>根据<25>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0074] 上述变色性化合物包含通过由红外线曝光引起的热、电子迁移或该两者分解的分解性化合物。
- [0075] <27>根据<22>至<26>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0076] 上述变色性化合物为花青色素。
- [0077] <28>根据<22>至<27>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0078] 上述变色性化合物为由下述式1-1表示的化合物。
- [0079] [化学式2]



[0081] 式1-1中, R^1 表示由下述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{11} \sim R^{18}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烷基, A_1 、 A_2 及多个 $R^{11} \sim R^{18}$ 可以连结而形成单环或多环, A_1 及 A_2 分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子, n_{11} 及 n_{12} 分别独立地表示 $0 \sim 5$ 的整数,其中, n_{11} 及 n_{12} 的合计为 2 以上, n_{13} 及 n_{14} 分别独立地表示 0 或 1 , L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}-$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

[0082] [化学式3]



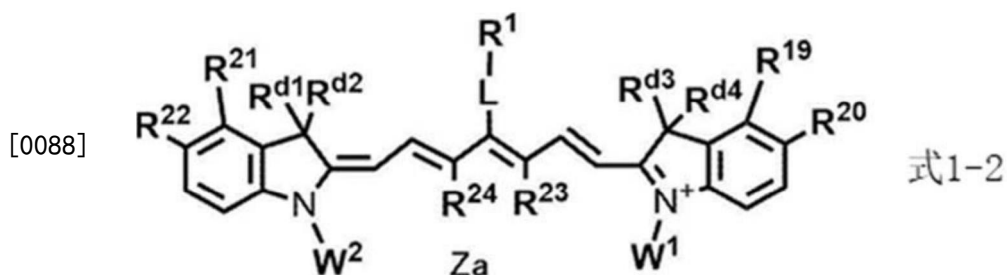
[0084] 式2~式4中, R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及 R^{42} 分别独立地表示烷基或芳基, Zb 表示中和电荷的抗衡

离子,波浪线表示与上述式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0085] <29> 根据<22>至<28>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0086] 上述变色性化合物为由下述式1-2表示的化合物。

[0087] [化学式4]

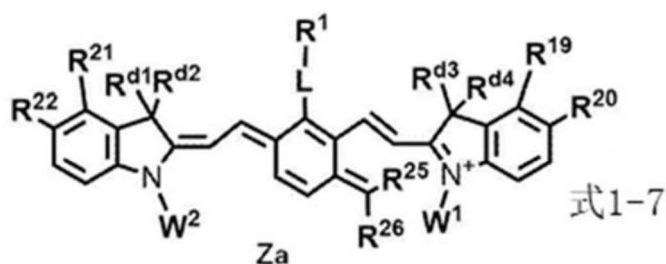
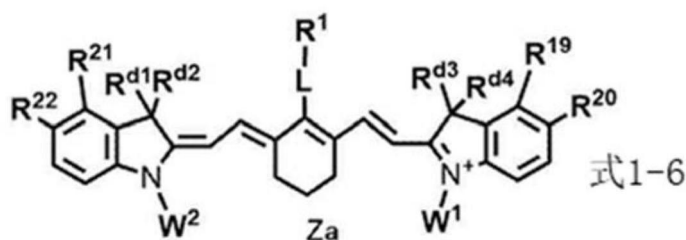
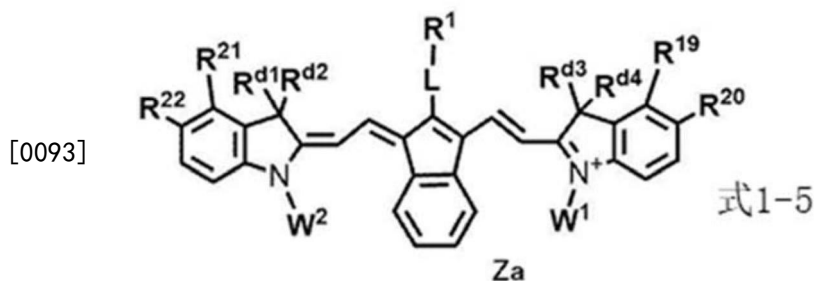
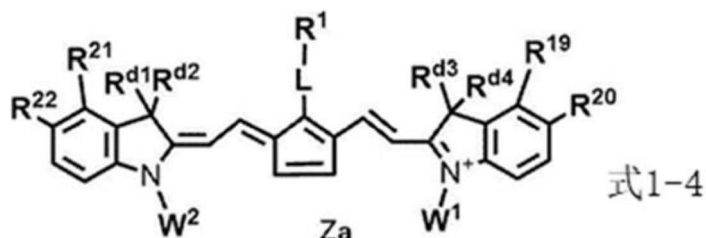
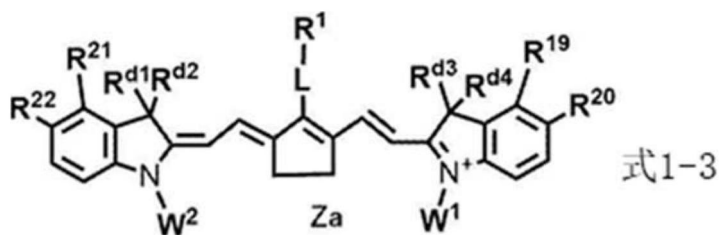


[0089] 式1-2中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, R^{23} 及 R^{24} 分别独立地表示氢原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{23} 与 R^{24} 可以连结而形成单环或多环,L表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基,Za表示中和电荷的抗衡离子。

[0090] <30> 根据<22>至<29>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0091] 上述变色性化合物为由下述式1-3~式1-7中的任一个表示的化合物。

[0092] [化学式5]



[0094] 式1-3~式1-7中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^{d,e}$, R^{25} 及 R^{26} 分别独立地表示氢原子、卤原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烷基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{25} 与 R^{26} 可以连结而形成单环或多环, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

[0095] <31>根据<29>或<30>所述的平版印刷版原版,其中,

[0096] 上述式1-2~式1-7中的 W^1 及 W^2 分别独立地为具有取代基的烷基,并且是作为上述

取代基至少具有 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ 、磺基、磺基的盐、羧基或羧基的盐的基团。

[0097] <32>根据<29>至<31>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0098] 上述式1-2~式1-7中的L为氧原子。

[0099] <33>根据<22>至<32>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0100] 上述保护层的上述变色性化合物的含量 M^X 与上述图像记录层的上述红外线吸收剂的含量 M^Y 之比 M^X/M^Y 为0.2以上。

[0101] <34>根据<22>至<33>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0102] 上述保护层包含水溶性聚合物。

[0103] <35>根据<34>所述的平版印刷版原版,其中,

[0104] 上述水溶性聚合物包含皂化度为50%以上的聚乙烯醇。

[0105] <36>根据<34>或<35>所述的平版印刷版原版,其中,

[0106] 上述水溶性聚合物包含聚乙烯吡咯烷酮。

[0107] <37>根据<34>至<36>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0108] 上述保护层包含疏水性聚合物。

[0109] <38>根据<37>所述的平版印刷版原版,其中,

[0110] 上述疏水性聚合物为疏水性聚合物粒子。

[0111] <39>根据<37>或<38>所述的平版印刷版原版,其中,

[0112] 上述疏水性聚合物包含聚偏二氯乙烯树脂。

[0113] <40>根据<37>至<39>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0114] 上述疏水性聚合物包含苯乙烯-丙烯酸类共聚物。

[0115] <41>根据<22>至<40>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0116] 上述保护层包含增感剂。

[0117] <42>根据<22>至<41>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0118] 上述保护层的量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0119] <43>一种平版印刷版的制作方法,其包括:将<1>至<42>中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;及在印刷机上供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而去除非图像部的图像记录层的工序。

[0120] <44>一种平版印刷方法,其包括:将<1>至<42>中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序;及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

[0121] 发明效果

[0122] 根据本发明的实施方式,能够提供一种显影性优异,并且即使在使用UV墨液的情况下,所获得的平版印刷版的印刷耐久性也优异的平版印刷版原版。

[0123] 并且,根据本发明的另一实施方式,能够提供一种使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法。

附图说明

[0124] 图1是铝支承体的一实施方式的示意性剖视图。

[0125] 图2是铝支承体的另一实施方式的示意性剖视图。

[0126] 图3是表示铝支承体的制造方法中的电化学粗糙化处理中所使用的交变波形电流波形图的一例的曲线图。

[0127] 图4是表示铝支承体的制造方法中的使用了交流电的电化学粗糙化处理中的径向型单元的一例的侧视图。

具体实施方式

[0128] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明是基于本发明的代表性实施方式来进行的,但是本发明并不限于这种实施方式。

[0129] 另外,本说明书中,表示数值范围的“~”以将其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含的含义进行使用。

[0130] 在本发明中阶段性记载的数值范围中,在一个数值范围内记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围内,该数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0131] 并且,本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有取代及未取代的标记不仅包含不具有取代基的基团,而且还包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未取代烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0132] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”为用作包含丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的含义的术语,“(甲基)丙烯酰基”为用作包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的含义的术语。

[0133] 并且,本说明书中的“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的预期目的,则也包括在本术语中。并且,本发明中,“质量%”与“重量%”的定义相同,且“质量份”与“重量份”的定义相同。

[0134] 而且,本发明中,两种以上的优选方式的组合为更优选方式。

[0135] 并且,只要无特别说明,则本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)为通过使用了TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(均为TOSOH CORPORATION制造的商品名称)的管柱的凝胶渗透色谱(GPC)分析装置,并通过溶剂THF(四氢呋喃)、差示折射计检测,并作为标准物质而使用聚苯乙烯换算的分子量。

[0136] 本说明书中,“平版印刷版原版”这一术语不仅包含平版印刷版原版,而且包含废弃版原版。并且,“平版印刷版”这一术语不仅包含根据需要将平版印刷版原版经由曝光、显影等的操作而制作的平版印刷版,而且包含废弃版。在废弃版原版的情况下,未必需要曝光、显影的操作。另外,废弃版是指例如在彩色报纸印刷中以单色或双色对一部分版面进行印刷的情况下,用于安装于未使用的印版滚筒上的平版印刷版原版。

[0137] 以下,对本发明进行详细说明。

[0138] (平版印刷版原版)

[0139] 本发明所涉及的平版印刷版原版为如下平版印刷版原版,其具有支承体及在上述支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、重均分子量超过15,000且150,000以下的聚合物A及重均分子量为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B,聚合物A为由下述式(I)表示的聚合物。

[0140] $A^P - (B^P)_{nP}$ 式(I)

[0141] 式(I)中, A^P 表示具有氢键性基团的 nP 价的有机基团, B^P 表示具有2个以上的聚合性基团的基团, nP 表示2以上的整数, A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的分子量 $\times nP)$ 为1以下。

[0142] 并且,本发明所涉及的平版印刷版原版为负型平版印刷版原版,并且能够优选用作机上显影型平版印刷版原版。

[0143] 本发明人等进行深入研究的结果,发现了通过采用上述结构,能够提供一种显影性优异,并且即使在使用UV墨液的情况下,所获得的平版印刷版的印刷耐久性也优异的平版印刷版原版。

[0144] 可获得上述效果的详细机理虽然不明确,但是推测如下。

[0145] 推断为,通过具有重均分子量超过15,000且小于150,000并且具备具有特定的结构的聚合性基团的聚合物A和重均分子量为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B,图像部的聚合开始效率提高,且交联密度变高,并且,通过并用特定的重均分子量的聚合物A和特定的重均分子量的聚合性化合物B,还可维持非图像部的强度,因此显影性(特别是机上显影性)及印刷耐久性(特别是UV印刷耐久性)优异。

[0146] <图像记录层>

[0147] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层包含红外线吸收剂、重均分子量超过15,000且150,000以下的聚合物A及重均分子量为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B,聚合物A为由上述式(I)表示的聚合物。

[0148] 本发明中的图像记录层为负型图像记录层,优选为水溶性或水分散性负型图像记录层。

[0149] 并且,本发明中的图像记录层优选为机上显影型图像记录层。

[0150] 而且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,本发明中的图像记录层优选为最外层。

[0151] 以下,对图像记录层中所包含的各成分的详细内容进行说明。

[0152] -聚合物A-

[0153] 上述图像记录层含有聚合物A,上述聚合物A的重均分子量超过15,000且150,000以下,上述聚合物A为由上述式(I)表示的聚合物。

[0154] 上述聚合物A的重均分子量(M_w)超过15,000且150,000以下,从机上显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为20,000以上且150,000以下,更优选为40,000以上且150,000以下,尤其优选为70,000以上且150,000以下。

[0155] 并且,从显影性的观点出发,上述聚合物A的重均分子量优选为130,000以下。

[0156] 聚合物A、后述的聚合性化合物B及C中的重均分子量 M_w 通过下述测定设备及方法来测定。

[0157] GPC测定设备:TOSOH HLC-8320GPC(Tosoh Corporation制造)

[0158] GPC流动相:四氢呋喃(THF)

[0159] 检查器:差示折射率检测器(RI)

[0160] 流速:0.35mL/min

[0161] 管柱:将TSKgel SuperHSM-M、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ3000及TSKgel SuperHZ2000(均为Tosoh Corporation制造)进行连结来使用。

[0162] 管柱温度:40°C

[0163] 分子量校准曲线用标准样品:聚苯乙烯(PS)

[0164] 上述聚合物A的烯属不饱和键值(还称为“C=C值”)优选为3.0mmol/g以上,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,更优选为4.0mmol/g以上,进一步优选为5.0mmol/g以上,更优选为4.5mmol/g~12.0mmol/g,尤其优选为5.0mmol/g~10.0mmol/g,最优选为5.5mmol/g~8.5mmol/g。

[0165] 聚合物A、后述的聚合性化合物B及C中的烯属不饱和键值能够通过以下方法来求出。

[0166] 首先,关于规定的样品量(例如,0.2g)的化合物,例如,使用热解GC/MS、FT-IR、NMR、TOF-SIMS等来确定化合物的结构,求出烯属不饱和基团的总量(mmol)。通过将所求出的烯属不饱和基团的总量(mmol)除以化合物的样品量(g)来计算化合物中的烯属不饱和键值。

[0167] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物A优选具有氢键性基团,更优选具有3个以上的氢键性基团。

[0168] 关于上述氢键性基团,只要是能够氢键合的基团即可,可以是氢键供给性基团,也可以是氢键受容性基团,还可以是这两者。

[0169] 作为上述氢键性基团,可举出羟基、羧基、氨基、羰基、磺酰基、氨基甲酸酯基、脒基、酰亚胺基、酰胺基、磺酰胺基等。

[0170] 其中,作为上述氢键性基团,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为选自包括氨基甲酸酯基、脒基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基的组中的至少一种基团,更优选为选自包括氨基甲酸酯基、脒基、酰亚胺基及酰胺基的组中的至少一种基团,进一步优选为选自包括氨基甲酸酯基、脒基及酰亚胺基的组中的至少一种基团,尤其优选为选自包括氨基甲酸酯基及脒基的组中的至少一种基团。

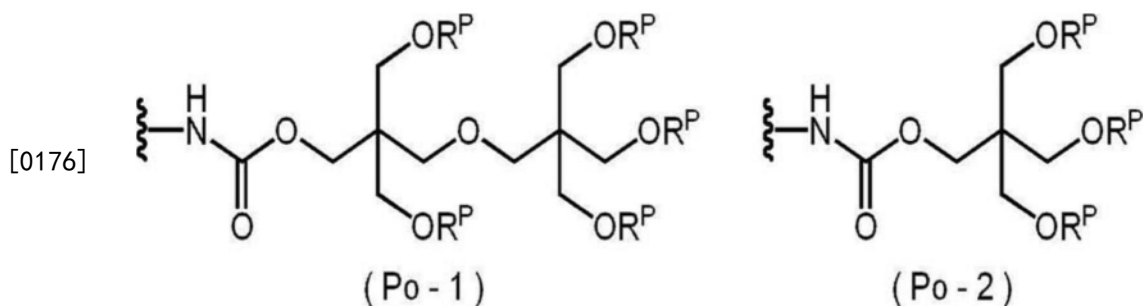
[0171] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物A优选具有聚合性基团。

[0172] 作为上述聚合性基团,例如,可以是阳离子聚合性基团,也可以是自由基聚合性基团,但是从反应性的观点出发,优选为自由基聚合性基团。

[0173] 作为上述聚合性基团,并无特别限制,但是从反应性、显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为烯属不饱和基团,更优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,进一步优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,尤其优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0174] 而且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物A作为上述聚合性基团优选具有由下述式(Po-1)或式(Po-2)表示的结构,更优选具有由下述式(Po-1)表示的结构。

[0175] [化学式6]



[0177] 式 (Po-1) 及式 (Po-2) 中, R^P 分别独立地表示丙烯酰基或甲基丙烯酸基, 波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0178] 在式 (Po-1) 或式 (Po-2) 中, 优选 R^P 均为相同的基团。

[0179] 并且, 在式 (Po-1) 或式 (Po-2) 中, R^P 优选为丙烯酰基。

[0180] 并且, 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发, 上述聚合物A优选为具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物、即氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0181] 而且, 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发, 上述聚合物A优选具有多官能异氰酸酯化合物进行多聚化而成的结构, 更优选具有二官能异氰酸酯化合物进行多聚化而成的结构。

[0182] 并且, 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发, 上述聚合物A优选为使在末端具有羟基(还称为“氢氧基”)的多官能烯属不饱和化合物与将多官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物(包含三羟甲基丙烷加合物等多官能醇化合物的加合物。)的末端进行反应而成的聚合物, 更优选为使具有羟基的多官能烯属不饱和化合物与将二官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物。)的末端进行反应而成的聚合物, 尤其优选为使具有羟基的多官能烯属不饱和化合物与将六亚甲基二异氰酸酯进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物。)的末端进行反应而成的聚合物。

[0183] 作为上述多官能异氰酸酯化合物, 并无特别限制, 能够使用公知的多官能异氰酸酯化合物, 可以是脂肪族多官能异氰酸酯化合物, 也可以是芳香族多官能异氰酸酯化合物。

[0184] 作为上述多官能异氰酸酯化合物, 具体而言, 例如, 优选举出1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、9H-苝-2,7-二异氰酸酯、9H-苝-9-酮-2,7-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、2,2-双(4-异氰酸苯基)六氟丙烷、1,5-二异氰酸萘、这些聚异氰酸酯的二聚物、三聚物(异氰脲酸酯键)等。并且, 可以使用使上述聚异氰酸酯化合物与公知的胺化合物进行反应而得的缩二脲体。

[0185] 并且, 上述具有羟基的多官能烯属不饱和化合物优选为具有羟基的3官能以上的烯属不饱和化合物, 更优选为具有羟基的5官能以上的烯属不饱和化合物。

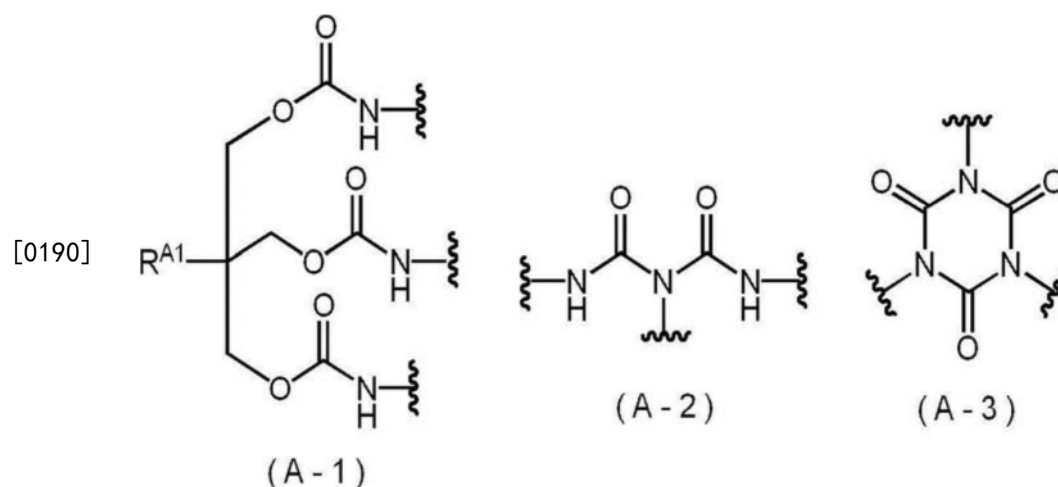
[0186] 而且, 上述具有羟基的多官能烯属不饱和化合物优选为具有羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0187] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发, 上述聚合物A优选具有选自包括加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构, 更优选具有选自包括三羟甲基丙烷加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构, 尤其优选具有三

羟甲基丙烷加合物结构。

[0188] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物A优选具有由下述式(A-1)~式(A-3)中的任一个表示的结构,更优选具有由下述式(A-1)表示的结构。

[0189] [化学式7]



[0191] 式(A-1)中, R^{A1} 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基,波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0192] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(A-1)中的 R^{A1} 优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基或乙基,尤其优选为乙基。

[0193] 上述聚合物A为由下述式(I)表示的聚合物。

[0194] $A^P - (B^P)_{np}$ 式(I)

[0195] 式(I)中, A^P 表示具有氢键性基团的 nP 价的有机基团, B^P 表示具有2个以上的聚合性基团的基团, np 表示2以上的整数, A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的重均分子量 $\times np)$ 为1以下。

[0196] 如上所述,上述聚合物A的结构优选举出用具有烯属不饱和基团的化合物密封多官能异氰酸酯化合物的多聚体(包含加合物。)的末端异氰酸酯基而成的结构。

[0197] 式(I)的 A^P 中的氢键性基团的优选方式与上述的聚合物A中的氢键性基团的优选方式相同。

[0198] 式(I)中的 A^P 优选为不具有烯属不饱和键的有机基团。

[0199] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)中的 A^P 优选为一价~ nP 价的脂肪族烃基、一价~ nP 价的芳香族烃基、将选自包括氨基甲酸酯键、脲键、缩二脲键及脲基甲酸酯键的组中的两种以上的结构组合而成的基团,更优选为一价~ nP 价的脂肪族烃基、一价~ nP 价的芳香族烃基、将选自包括氨基甲酸酯键、脲键及缩二脲键的组中的两种以上的结构组合而成的基团。

[0200] 而且,从机上显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)中的 A^P 优选为从多官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物(包含三羟甲基丙烷加合物等多官能醇化合物的加合物。)中去除末端的异氰酸酯基而得的基团,更优选为从二官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物。)中去除末端的异氰酸酯基而得的基团,尤其优选为从六亚甲基二异氰酸酯进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物。)中去除末端的异氰酸酯基而得的基团。

[0201] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)中的 A^P 的重均分子量(M_w)优选为10,000以上且145,000以下,更优选为30,000以上且140,000以下,尤其优选为60,000以上且140,000以下。

[0202] 并且,从显影性的观点出发,式(I)中的 A^P 的重均分子量优选为120,000以下。

[0203] 式(I)的 B^P 中的聚合性基团的优选方式与上述的聚合物A中的聚合性基团的优选方式相同。

[0204] 其中,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)的 B^P 中的聚合性基团优选包含(甲基)丙烯酰氧基,式(I)的 B^P 更优选为具有3个以上的(甲基)丙烯酰氧基的基团,进一步优选为具有5个以上的(甲基)丙烯酰氧基的基团,尤其优选为具有5个以上且12个以下的(甲基)丙烯酰氧基的基团。

[0205] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)的 B^P 分别独立地优选为由上述式(Po-1)或式(Po-2)表示的结构,更优选为由上述式(Po-1)表示的结构。

[0206] 而且,优选式(I)的 B^P 均为相同的基团。

[0207] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,式(I)中的 B^P 的分子量优选为300以上且1,000以下,更优选为400以上且800以下。

[0208] 并且,式(I)中的 n_P 为2以上的整数,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为2以上且150以下,更优选为5以上且50以下。

[0209] A^P 的重均分子量/ $(B^P$ 的分子量 $\times n_P)$ 为1以下,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为0.001以上且0.5以下,更优选为0.002以上且0.3以下。

[0210] 上述聚合物A可以单独使用一种,也可以使用两种以上,但是从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述图像记录层优选包含两种以上的聚合物A。

[0211] 并且,在上述图像记录层中,上述聚合物A可以为粘合剂聚合物,也可以为粒子形状的聚合物粒子。

[0212] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,相对于上述图像记录层的总质量,上述图像记录层中的上述聚合物A的含量优选为5质量%~95质量%,更优选为10质量%~90质量%,进一步优选为20质量%~90质量%,尤其优选为50质量%~90质量%。

[0213] -聚合性化合物B-

[0214] 上述图像记录层包含重均分子量为1,000以上且15,000以下的聚合性化合物B。通过图像记录层包含聚合性化合物B,显影性及UV印刷耐久性优异。

[0215] 上述聚合性化合物B例如可以是自由基聚合性化合物,也可以是阳离子聚合性化合物,但是优选为自由基聚合性化合物,更优选为烯属不饱和化合物。

[0216] 上述聚合性化合物B的结构并无特别限制,能够使用公知的低聚物,可优选举出氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0217] 并且,上述聚合性化合物B优选为多官能聚合性化合物。

[0218] 而且,上述聚合性化合物B优选包含3官能~40官能的多官能聚合性化合物,更优选包含5官能~30官能的多官能聚合性化合物,尤其优选包含10官能~20官能的多官能聚合性化合物。

[0219] 上述聚合性化合物B所具有的聚合性基团的优选方式与上述的上述聚合物A中的聚合性基团的优选方式相同。

[0220] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合性化合物B优选包含烯属不饱和键值为1.0mmol/g以上的化合物,更优选包含烯属不饱和键值为2.0mmol/g~12.0mmol/g的化合物,尤其优选包含烯属不饱和键值为5.0mmol/g~10.0mmol/g的化合物。

[0221] 上述聚合性化合物B的重均分子量(Mw)为1,000以上且15,000以下,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选为1,000以上且10,000以下,更优选为1,000以上且7,500以下,进一步优选为1,000以上且6,000以下,尤其优选为1,000以上且5,000以下。

[0222] 作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,并无特别限定,但是例如,可举出通过聚异氰酸酯化合物与具有羟基及(甲基)丙烯酰氧基的化合物的反应获得的化合物。

[0223] 作为聚异氰酸酯化合物,可举出2官能~5官能的聚异氰酸酯化合物,优选2官能或3官能的聚异氰酸酯化合物。

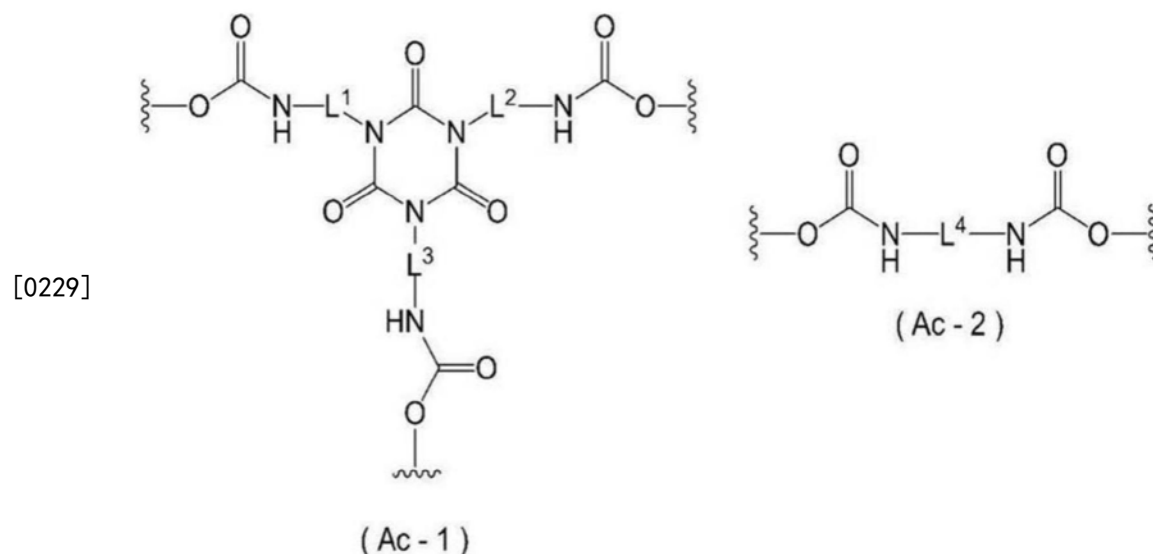
[0224] 作为聚异氰酸酯化合物,可举出上述聚合物A中叙述的聚异氰酸酯化合物。

[0225] 作为具有羟基及(甲基)丙烯酰氧基的化合物,优选具有1个羟基和1个以上的(甲基)丙烯酰氧基的化合物,更优选具有1个羟基和2个以上的(甲基)丙烯酰氧基的化合物。

[0226] 作为具有羟基及(甲基)丙烯酰氧基的化合物,可举出(甲基)丙烯酸羟乙酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

[0227] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,优选为至少具有由下述式(Ac-1)或式(Ac-2)表示的基团的化合物,更优选为至少具有由下述式(Ac-1)表示的基团的化合物。

[0228] [化学式8]

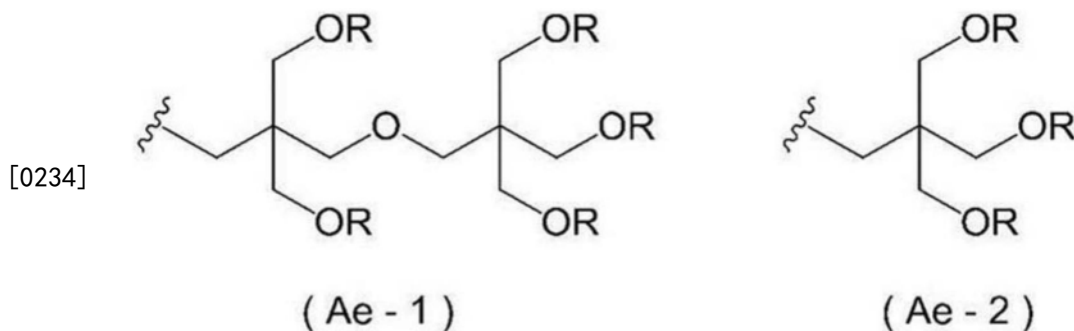


[0230] 式(Ac-1)及式(Ac-2)中, $L^1 \sim L^4$ 分别独立地表示碳原子数2~20的二价的烃基,波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0231] 作为 $L^1 \sim L^4$,分别独立地优选为碳原子数2~20的亚烷基,更优选为碳原子数2~10的亚烷基,进一步优选为碳原子数4~8的亚烷基。并且,上述亚烷基可以具有支链或环结构,但是优选为直链亚烷基。

[0232] 优选式(Ac-1)或式(Ac-2)中的波浪线部分分别独立地与由下述式(Ae-1)或式(Ae-2)表示的基团中的波浪线部分直接键合。

[0233] [化学式9]



[0235] 式(Ae-1)及式(Ae-2)中,R分别独立地表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,波浪线部分表示与式(Ac-1)及式(Ac-2)中的波浪线部分的键合位置。

[0236] 并且,作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,可以使用通过高分子反应将(甲基)丙烯酰氧基导入到通过聚异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应获得的聚氨酯的化合物。例如,可以通过使具有环氧基及(甲基)丙烯酰氧基的化合物与聚氨酯低聚物进行反应而获得氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,该聚氨酯低聚物通过使具有酸基的多元醇化合物与聚异氰酸酯化合物进行反应而获得。

[0237] 上述聚合性化合物B可以包含星型聚合物。作为星型聚合物,能够使用公知的星型聚合物,但是优选为具有硫醚键的星型聚合物,更优选为包含源自3官能以上且10官能以下的多官能硫醇化合物的构成单元的星型聚合物。

[0238] 并且,优选具有与源自上述多官能硫醇化合物的硫醚键键合的聚合物链。

[0239] 上述星型聚合物例如能够通过3官能以上且10官能以下的多官能硫醇化合物的存在下使单体共聚的方法等公知的方法来制造。作为上述星型聚合物及上述多官能硫醇化合物的制造方法的详细内容,能够参考日本特开2012-148555号公报的记载。

[0240] 另外,作为多官能硫醇化合物,还能够优选使用日本特开2012-148555号公报中所记载的化合物A~化合物F。

[0241] 并且,向星型聚合物导入聚合性基团,并无特别限制,可以通过高分子反应进行,也可以导入具有烯属不饱和基团的聚合物链等。

[0242] 作为星型聚合物,例如,可举出国际公开第2019/151361号中所记载的聚合物。

[0243] 在聚合性化合物B包含星型聚合物的情况下,作为星型聚合物的含量,相对于聚合性化合物B的总质量,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0244] 上述聚合性化合物B可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0245] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,相对于上述图像记录层的总质量,上述图像记录层中的上述聚合性化合物B的含量优选为0.1质量%~50质量%,更优选为1质量%~40质量%,尤其优选为5质量%~30质量%。

[0246] -MB/(MB+MA)-

[0247] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,聚合性化合物B的含量MB与聚合性化合物B和所述聚合物A的总含量MB+MA之比(MB/(MB+MA))优选为0.2~0.9,更优选为0.3~0.9,进一步优选为0.4~0.8,尤其优选为0.5~0.7。

[0248] -聚合性化合物C-

[0249] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述图像记录层优选还包含分子量小于1,000的聚合性化合物C。

[0250] 本发明中所使用的聚合性化合物C例如可以为自由基聚合性化合物,也可以为阳离子聚合性化合物,但是优选为自由基聚合性化合物,更优选为具有烯属不饱和基团的化合物(烯属不饱和化合物)。作为烯属不饱和化合物,优选为具有至少1个末端烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上的末端烯属不饱和键的化合物,进一步优选为具有2个以上且4个以下的末端烯属不饱和键的化合物。

[0251] 作为单体的例子,可举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、其酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸和多元醇化合物的酯类、不饱和羧酸和多元胺化合物的酰胺类。并且,还优选使用羟基、氨基、巯基等具有亲核性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物及与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应物等。并且,还优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、更优选具有卤原子、甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为另一例,还可使用以不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等取代上述不饱和羧酸的化合物组。它们记载于日本特表2006-508380号公报、日本特开2002-287344号公报、日本特开2008-256850号公报、日本特开2001-342222号公报、日本特开平9-179296号公报、日本特开平9-179297号公报、日本特开平9-179298号公报、日本特开2004-294935号公报、日本特开2006-243493号公报、日本特开2002-275129号公报、日本特开2003-64130号公报、日本特开2003-280187号公报、日本特开平10-333321号公报等。

[0252] 作为多元醇化合物与不饱和羧酸的酯单体的具体例,作为丙烯酸酯,可举出乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷(EO)改性三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。

[0253] 作为甲基丙烯酸酯,可举出四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、双(对(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基)二甲基甲烷、双(对(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基)二甲基甲烷等。

[0254] 并且,作为多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺单体的具体例,有亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二乙烯三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二苯基双甲基丙烯酰胺等。

[0255] 并且,利用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯系加成聚合性化合物也为较佳,作为其具体例,例如可举出对日本特公昭48-41708号公报中所记载的使在1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物与由下述式(M)表示的含有羟基的乙烯基单体加成而成的在1分子中含有2个以上的聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。

[0256] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{\text{M}4})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{\text{M}5})\text{OH}$ (M)

[0257] 式(M)中, $\text{R}^{\text{M}4}$ 及 $\text{R}^{\text{M}5}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

[0258] 并且,还优选日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报、日本特开2003-344997号公报、日本特开2006-65210号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-49860号公报、日本特公昭56-17654号公报、日本特公昭62-39417号公报、日本特公昭62-39418号公报、日本特开2000-250211号公报、日本特开2007-94138号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类、美国专利第7153632号说明书、日本特表平8-505958号公报、日本特开2007-293221号公报、日本特开2007-293223号公报中所记载的具有亲水性基团的氨基甲酸酯化合物类。

[0259] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,聚合性化合物C的分子量优选为100以上且小于1800,进一步优选为300以上且小于800。

[0260] 作为聚合性化合物C,可以包含具有1个或2个烯属不饱和基团的化合物(以下,还称为特定化合物B2。)

[0261] 作为特定化合物B2中的聚合性基团,例如,可以是阳离子聚合性基团,也可以是自由基聚合性基团,但是从反应性的观点出发,优选为自由基聚合性基团。

[0262] 作为上述聚合性基团,并无特别限制,但是从反应性、印刷耐久性的观点出发,优选为烯属不饱和基团,更优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,进一步优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,尤其优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0263] 并且,特定化合物B2优选为具有2个烯属不饱和键基的化合物(即,2官能的聚合性化合物)。

[0264] 作为特定化合物B2,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选为甲基丙烯酸酯化合物、即具有甲基丙烯酰氧基的化合物。

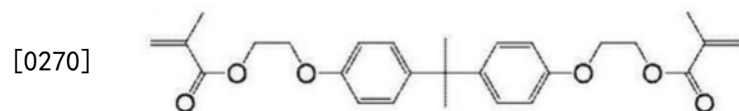
[0265] 作为特定化合物B2,从机上显影性的观点出发,优选包含亚烷氧基结构或氨基甲酸酯键。

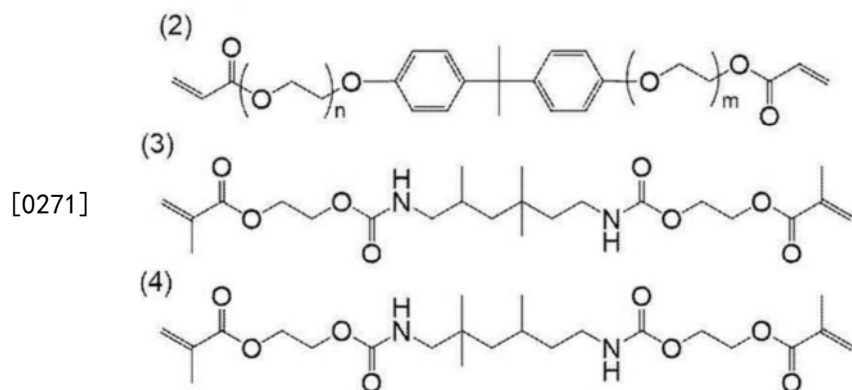
[0266] 作为特定化合物B2的分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量),优选为50以上且小于1,000,更优选为200~900,进一步优选为250~800。

[0267] 以下举出特定化合物B2的具体例,但是本发明中所使用的特定化合物B2并不限定于这些。另外,下述(2)的化合物中,例如为 $n+m=10$ 。

[0268] [化学式10]

[0269] (1)





[0272] 作为特定化合物B2,可以使用以下所示的市售品,但是本发明中所使用的特定化合物B2并不限于这些。

[0273] 作为特定化合物B2的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造的BPE-80N(上述(1)的化合物)、BPE-100、BPE-200、BPE-500、Sartomer Company,Inc制造的CN104(上述(1)的化合物)等乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯。

[0274] 并且,作为特定化合物B2的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造的A-BPE-10(上述(2)的化合物)、A-BPE-4等乙氧基化双酚A二丙烯酸酯。

[0275] 而且,作为特定化合物B2的具体例,可举出AZ Electronics公司制造的FST 510等2官能甲基丙烯酸酯。

[0276] 在此,上述“FST 510”为1摩尔的2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与2摩尔的甲基丙烯酸羟乙酯的反应产物,并且为上述(3)的化合物的甲基乙基酮82质量%溶液。

[0277] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,相对于图像记录层的总质量,特定化合物B2的含量优选为1质量%~60质量%,更优选为5质量%~55质量%,进一步优选为5质量%~50质量%。

[0278] 上述聚合性化合物C可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0279] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,相对于图像记录层的总质量,上述图像记录层中的上述聚合性化合物C的含量优选为0.1质量%~75质量%,更优选为0.5质量%~70质量%,尤其优选为1质量%~60质量%。

[0280] -红外线吸收剂-

[0281] 上述图像记录层包含红外线吸收剂。

[0282] 作为红外线吸收剂,并无特别限制,例如,可举出颜料及染料。

[0283] 作为可用作红外线吸收剂的染料,能够利用市售的染料及例如“染料便览”(The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan. 编辑,昭和45年刊)等文献中所记载的公知的染料。具体而言,可举出偶氮染料、金属络合盐偶氮染料、吡唑酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗(carbonium)染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方酸菁色素、吡喃鎗盐、金属硫醇络合物等染料。

[0284] 作为这些染料中尤其优选的染料,可举出花青色素、方鎗菁色素、吡喃鎗盐、镍硫醇络合物、吡啶菁色素。而且,可举出花青色素、吡啶菁色素。其中,尤其优选花青色素。

[0285] 作为上述红外线吸收剂,优选为在间位具有氧原子或氮原子的阳离子性的聚次甲基色素。作为阳离子性的聚次甲基色素,优选举出花青色素、吡喃鎗色素、硫代吡啶鎗色素、

藜色素等,从获得的容易性、导入反应时的溶剂溶解性等的观点出发,优选为花青色素。

[0286] 作为花青色素的具体例,可举出日本特开2001-133969号公报的0017~0019段中所记载的化合物、日本特开2002-023360号公报的0016~0021段、日本特开2002-040638号公报的0012~0037段中所记载的化合物,优选举出日本特开2002-278057号公报的0034~0041段、日本特开2008-195018号公报的0080~0086段中所记载的化合物,尤其优选举出日本特开2007-90850号公报的0035~0043段中所记载的化合物、日本特开2012-206495号公报的0105~0113段中所记载的化合物。

[0287] 并且,还能够优选使用日本特开平5-5005号公报的0008~0009段、日本特开2001-222101号公报的0022~0025段中所记载的化合物。

[0288] 作为颜料,优选日本特开2008-195018号公报的0072~0076段中所记载的化合物。

[0289] 红外线吸收剂可以仅使用一种,也可以同时使用两种以上。并且,作为红外线吸收剂,可以同时使用颜料和染料。

[0290] 上述图像记录层中的红外线吸收剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.1质量%~10.0质量%,更优选为0.5质量%~5.0质量%。

[0291] -聚合引发剂-

[0292] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层包含聚合引发剂。

[0293] 并且,作为聚合引发剂,优选包含受电子型聚合引发剂,更优选包含受电子型聚合引发剂及给电子型聚合引发剂。

[0294] <<受电子型聚合引发剂>>

[0295] 上述图像记录层优选包含受电子型聚合引发剂作为聚合引发剂。

[0296] 受电子型聚合引发剂为在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子被激励时,通过分子间电子迁移接受一电子而产生自由基等聚合引发种的化合物。

[0297] 本发明中所使用的受电子型聚合引发剂为通过光、热或该两者的能量而产生自由基或阳离子等聚合引发种的化合物,且能够适当选择并使用公知的热聚合引发剂、具有键离解能小的键的化合物、光聚合引发剂等。

[0298] 作为受电子型聚合引发剂,优选自由基聚合引发剂,更优选鎗盐化合物。

[0299] 并且,作为受电子型聚合引发剂,优选为红外线感光性聚合引发剂。

[0300] 作为受电子型自由基聚合引发剂,例如,可举出(a)有机卤化物、(b)羰基化合物、(c)偶氮化合物、(d)有机过氧化物、(e)茂金属化合物、(f)叠氮化合物、(g)六芳基联咪唑化合物、(i)二砷化合物、(j)肟酯化合物及(k)鎗盐化合物。

[0301] (a)作为有机卤化物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0022~0023段中所记载的化合物。

[0302] (b)作为羰基化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0024段中所记载的化合物。

[0303] (c)作为偶氮化合物,例如,能够使用日本特开平8-108621号公报中所记载的偶氮化合物等。

[0304] (d)作为有机过氧化物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0025段中所记载的化合物。

[0305] (e)作为茂金属化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0026段中所记载

的化合物。

[0306] (f) 作为叠氮化合物,例如能够举出2,6-双(4-叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮等化合物。

[0307] (g) 作为六芳基联咪唑化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0027段中所记载的化合物。

[0308] (i) 作为二砷化合物,例如可举出日本特开昭61-166544号、日本特开2002-328465号的各公报中所记载的化合物。

[0309] (j) 作为肟酯化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0028~0030段中所记载的化合物。

[0310] 在上述受电子型聚合引发剂中,作为优选的受电子型聚合引发剂,从固化性的观点出发,可举出肟酯化合物及鎓盐化合物。其中,从印刷耐久性的观点出发,优选碘鎓盐化合物、铊盐化合物或吡嗪鎓盐化合物,更优选碘鎓盐化合物或铊盐化合物,尤其优选碘鎓盐化合物。

[0311] 以下示出这些化合物的具体例,但是本发明并不限于此。

[0312] 作为碘鎓盐化合物的例子,优选二芳基碘鎓盐化合物,尤其,更优选被给电子基团、例如烷基或烷氧基取代而得的二苯基碘鎓盐化合物,并且,优选非对称的二苯基碘鎓盐化合物。作为具体例,可举出二苯基碘鎓=六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基碘鎓=六氟磷酸盐、4-(2-甲基丙基)苯基-对-甲苯基碘鎓=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4-二乙氧基苯基碘鎓=四氟硼酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓=1-全氟丁基磺酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓=六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓=四苯硼酸盐。

[0313] 作为铊盐化合物的例子,优选三芳基铊盐化合物,尤其优选吸电子基团、例如芳香环上的基团的至少一部分被卤原子取代而得的三芳基铊盐化合物,进一步优选芳香环上的卤原子的总取代数为4个以上的三芳基铊盐化合物。作为具体例,可举出三苯基铊=六氟磷酸盐、三苯基铊=苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)苯基铊=苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)-4-甲基苯基铊=四氟硼酸盐、三(4-氯苯基)铊=3,5-双(甲氧基羰基)苯磺酸盐、三(4-氯苯基)铊=六氟磷酸盐、三(2,4-二氯苯基)铊=六氟磷酸盐。

[0314] 并且,作为碘鎓盐化合物及铊盐化合物的抗衡阴离子的例子,可举出磺酸根阴离子、羧酸根阴离子、四氟硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子、对甲苯磺酸根阴离子、对甲苯磺酸根阴离子、磺酰胺阴离子或磺酰亚胺阴离子。

[0315] 其中,优选磺酰胺阴离子或磺酰亚胺阴离子,更优选磺酰亚胺阴离子。

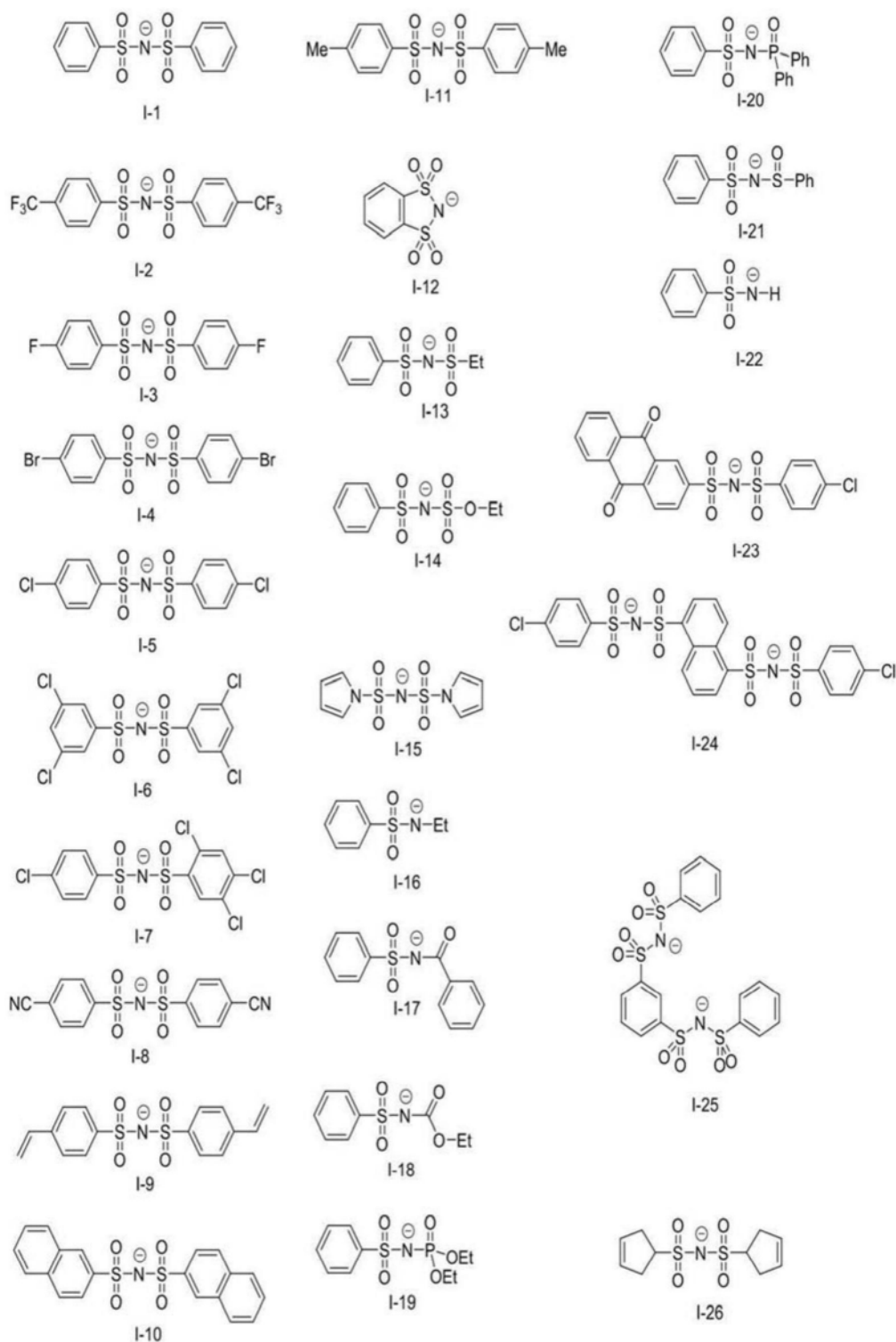
[0316] 作为磺酰胺阴离子,优选芳基磺酰胺阴离子。

[0317] 并且,作为磺酰亚胺阴离子,优选双芳基磺酰亚胺阴离子。

[0318] 以下示出磺酰胺阴离子或磺酰亚胺阴离子的具体例,但是本发明并不限于这些。下述具体例中,Ph表示苯基,Me表示甲基,Et表示乙基。

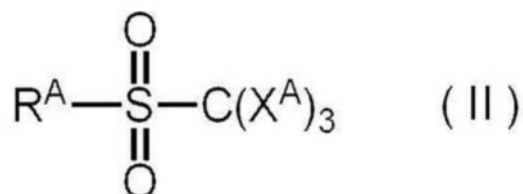
[0319] [化学式11]

[0320]

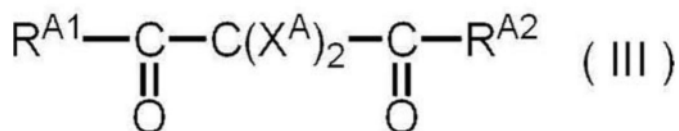


[0321] 并且,作为上述受电子型聚合引发剂,从曝光后的经时视觉辨认性、显影性及所获得的平版印刷版中的UV印刷耐久性的观点出发,优选包含由下述式(II)或式(III)表示的化合物,尤其优选包含由式(II)表示的化合物。

[0322] [化学式12]



[0323]



[0324] 式(II)及式(III)中, X^{A} 表示卤原子, R^{A} 、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 及 $\text{R}^{\text{A}2}$ 分别独立地表示碳原子数1~20的一价的烃基。

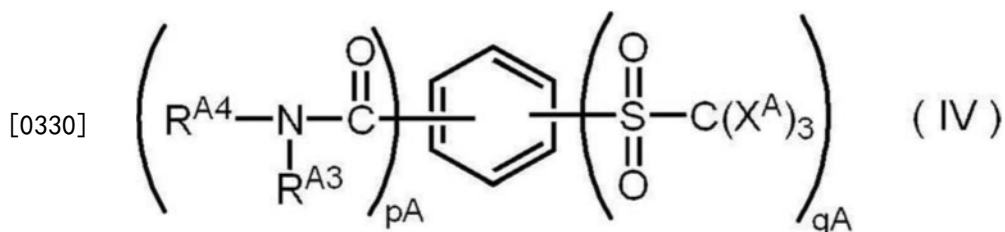
[0325] 式(II)中的 R^{A} 优选为芳基。

[0326] 作为式(II)及式(III)中的 X^{A} ,可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。这些中,关于氯原子或溴原子,由于灵敏度优异,因此优选,尤其优选溴原子。

[0327] 并且,在式(II)及式(III)中, R^{A} 、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 及 $\text{R}^{\text{A}2}$ 分别独立地优选为芳基,其中,从灵敏度与保存稳定性的均衡优异的观点出发,更优选被酰胺基取代的芳基。

[0328] 并且,作为上述受电子型聚合引发剂,尤其优选包含由式(IV)表示的化合物。

[0329] [化学式13]

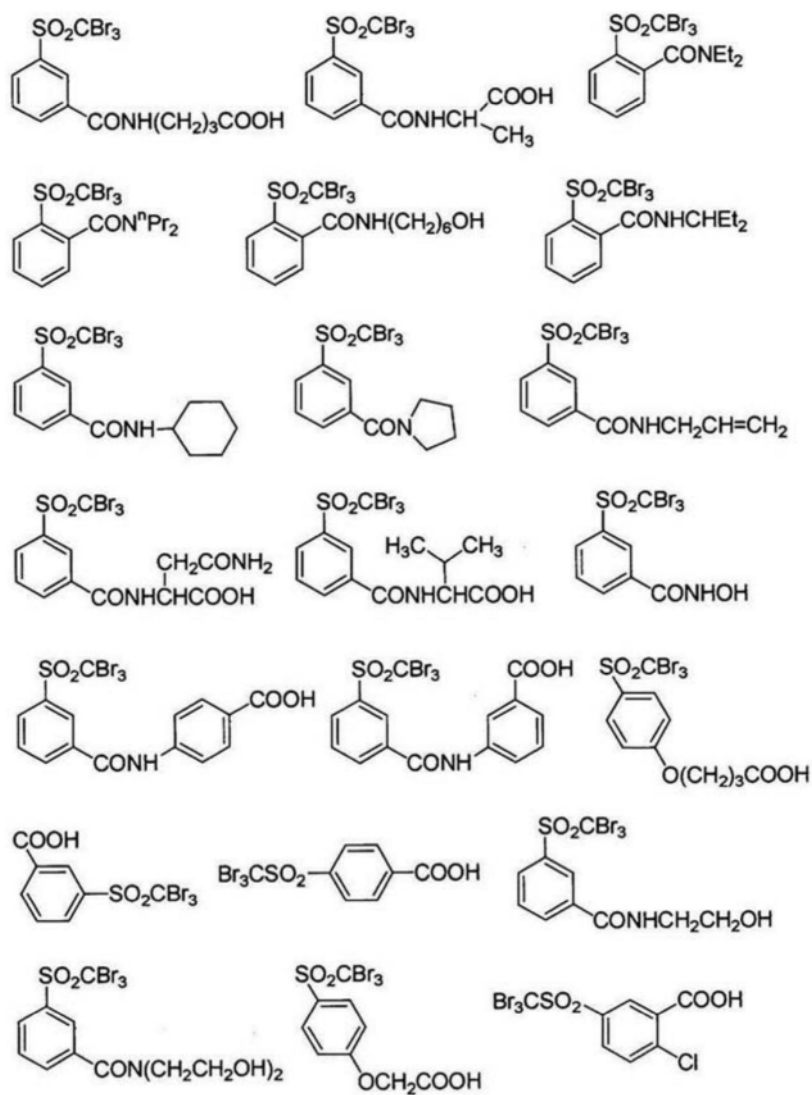


[0331] 式(IV)中, X^{A} 表示卤原子, $\text{R}^{\text{A}3}$ 及 $\text{R}^{\text{A}4}$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~20的1价的烃基, pA 及 qA 分别独立地表示1~5的整数。其中, $\text{pA}+\text{qA}=2\sim6$ 。

[0332] 作为受电子型聚合引发剂的具体例,可举出下述所示的化合物等,但是本发明并不限于这些。另外,在下述所示的化合物中, Et 表示乙基, $^{\text{n}}\text{Pr}$ 表示正丙基, $^{\text{n}}\text{C}_4\text{H}_9$ 表示正丁基, cHex 表示环己基, $^{\text{n}}\text{C}_5\text{H}_{11}$ 表示正戊基, $^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_{11}$ 表示叔戊基, Ph 表示苯基, $^{\text{n}}\text{C}_8\text{H}_{17}$ 表示正辛基, $^{\text{t}}\text{Bu}$ 表示叔丁基, $^{\text{n}}\text{Bu}$ 表示正丁基, $^{\text{n}}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 表示正癸基。

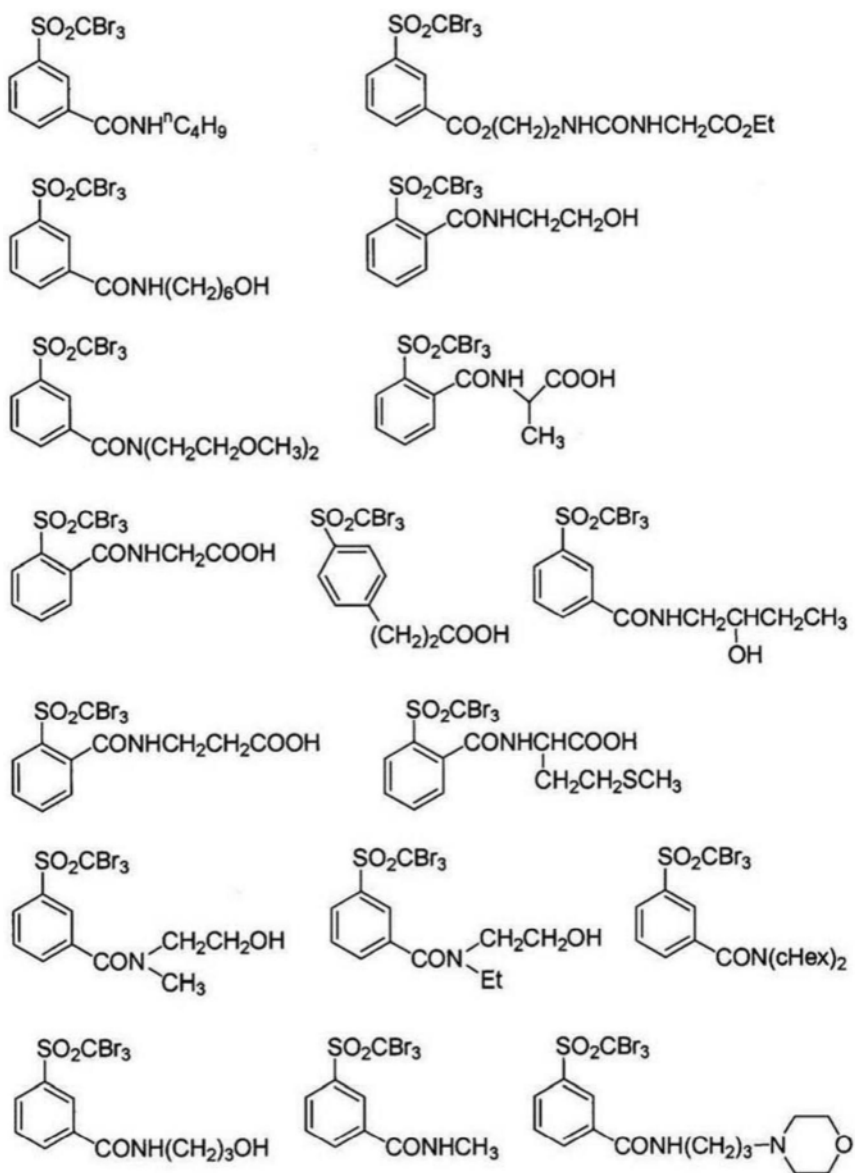
[0333] [化学式14]

[0334]



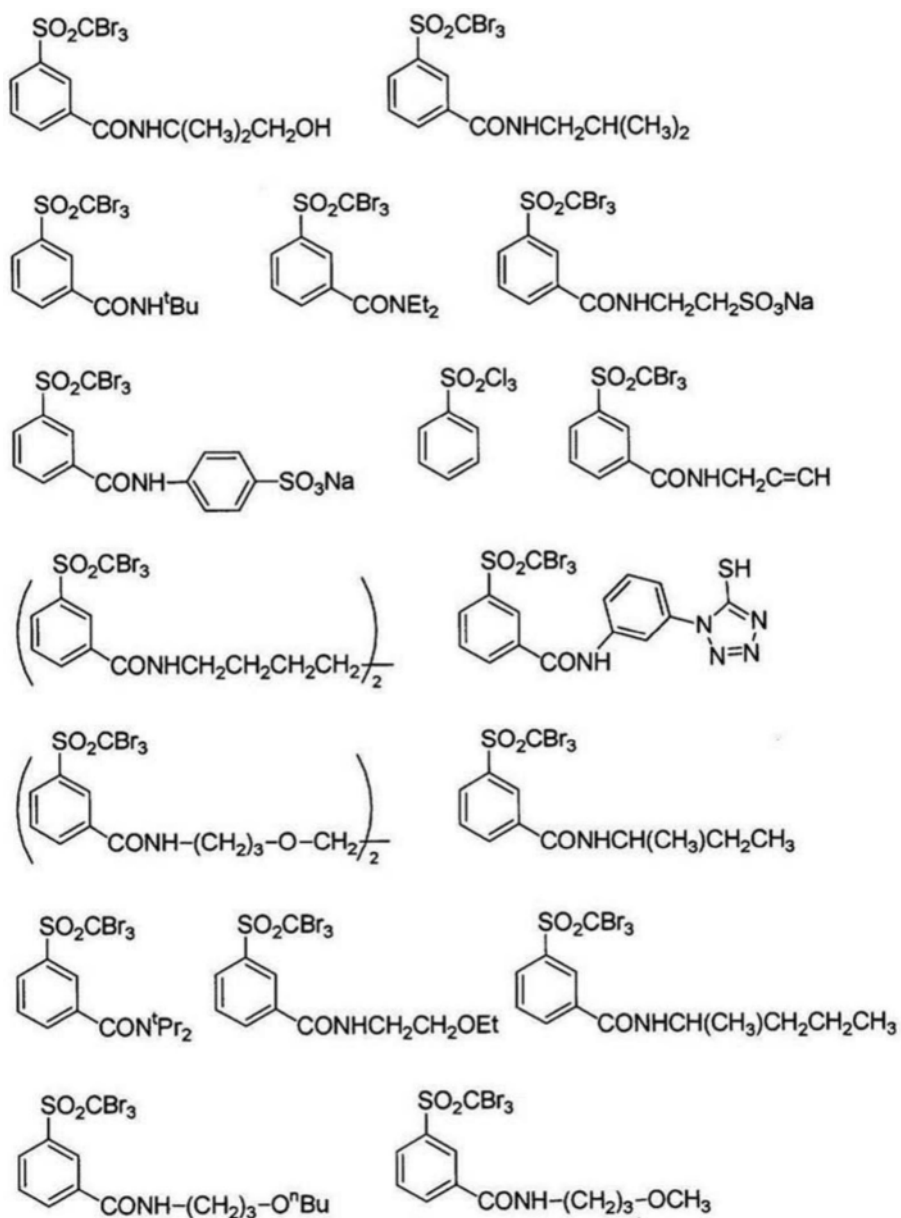
[0335] [化学式15]

[0336]

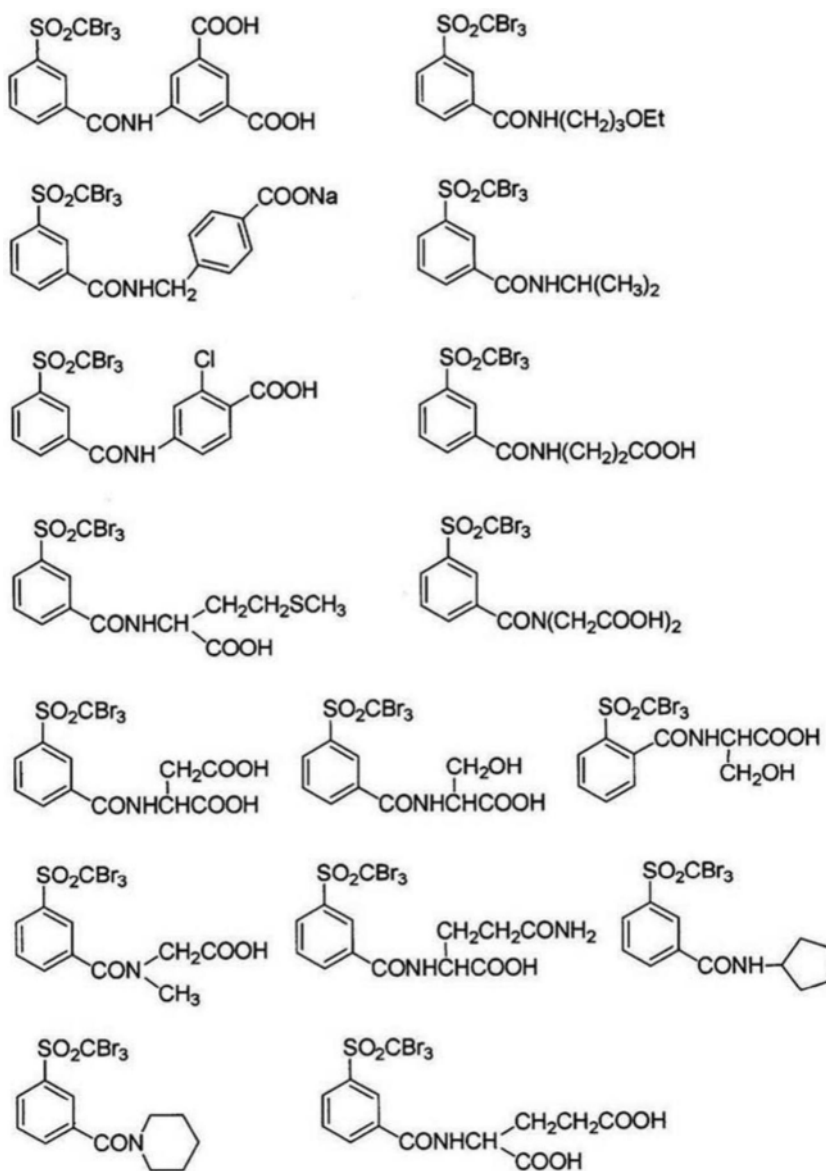


[0337] [化学式16]

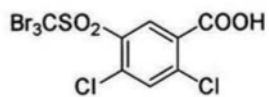
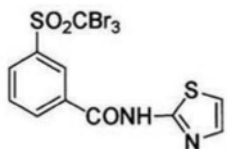
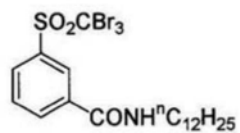
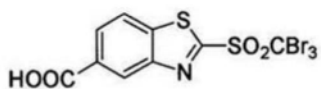
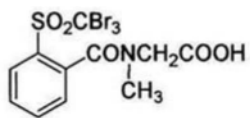
[0340]



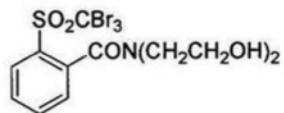
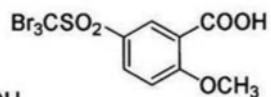
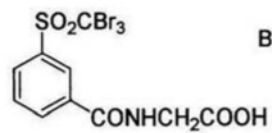
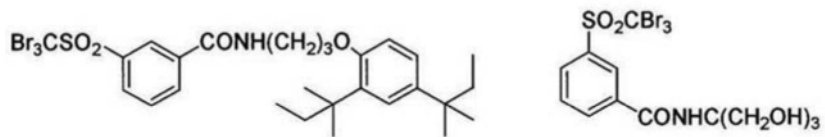
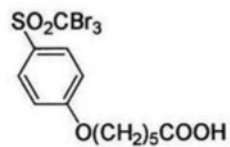
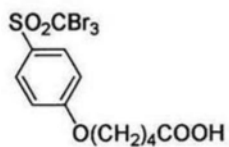
[0342]



[0343] [化学式19]

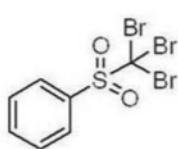


[0344]

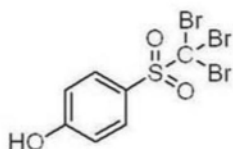


[0345]

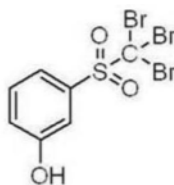
[化学式20]



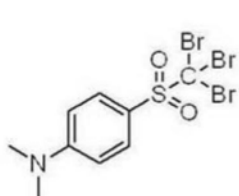
(IS-1)



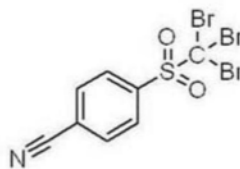
(IS-2)



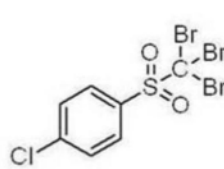
(IS-3)



(IS-4)

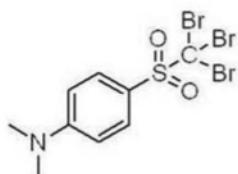


(IS-5)

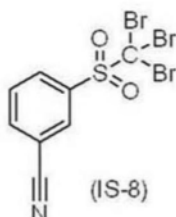


(IS-6)

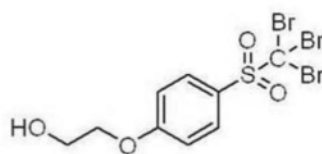
[0346]



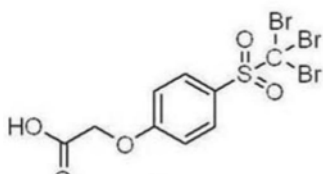
(IS-7)



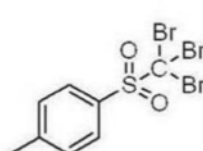
(IS-8)



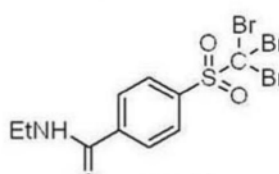
(IS-9)



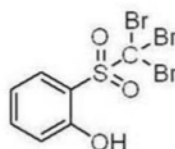
(IS-10)



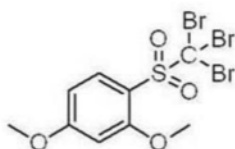
(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

[0347] 从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,受电子型聚合引发剂的最低未占分子轨道(LUMO)优选为-3.00eV以下,更优选为-3.02eV以下。

[0348] 并且,作为下限,优选为-3.80eV以上,更优选为-3.60eV以上。

[0349] 受电子型聚合引发剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0350] 相对于图像记录层的总质量,受电子型聚合引发剂的含量优选为0.1质量%~50质量%,更优选为0.5质量%~30质量%,尤其优选为0.8质量%~20质量%。

[0351] <<给电子型聚合引发剂(聚合助剂)>>

[0352] 上述图像记录层优选包含给电子型聚合引发剂(还称为“聚合助剂”)作为聚合引发剂,更优选包含受电子型聚合引发剂及给电子型聚合引发剂。

[0353] 本发明中的给电子型聚合引发剂为在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子被激励或在分子内移动时,在红外线吸收剂的一电子脱离的轨道上通过分子间电子迁移供给一电子而产生自由基等聚合引发种的化合物。

[0354] 作为给电子型聚合引发剂,优选为给电子型自由基聚合引发剂。

[0355] 从提高平版印刷版中的印刷耐久性的观点出发,更优选上述图像记录层含有在以下说明的给电子型聚合引发剂,作为其例可举出以下5种。

[0356] (i) 烷基或芳基酸根型络合物:认为碳-杂键氧化性断裂,并生成活性自由基。具体而言,优选硼酸盐化合物。

[0357] (ii) N-芳基烷基胺化合物:认为因氧化而与氮相邻的碳上的C-X键裂解而生成活性自由基。作为X,优选氢原子、羧基、三甲基甲硅烷基或苄基。具体而言,例如,可举出N-苯基甘氨酸类(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)、N-苯基亚氨基二乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)

[0358] (iii) 含硫化合物:将上述胺类的氮原子取代为硫原子而成的化合物看通过相同的作用而生成活性自由基。例如,可举出苯硫基乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)

[0359] (iv) 含锡化合物:将上述胺类的氮原子取代为锡原子而成的化合物可通过相同的作用而生成活性自由基。

[0360] (v) 亚磺酸盐类:可通过氧化而生成活性自由基。具体而言,能够举出芳基亚磺酸钠等。

[0361] 这些中,从印刷耐久性的观点出发,上述图像记录层优选含有硼酸盐化合物。

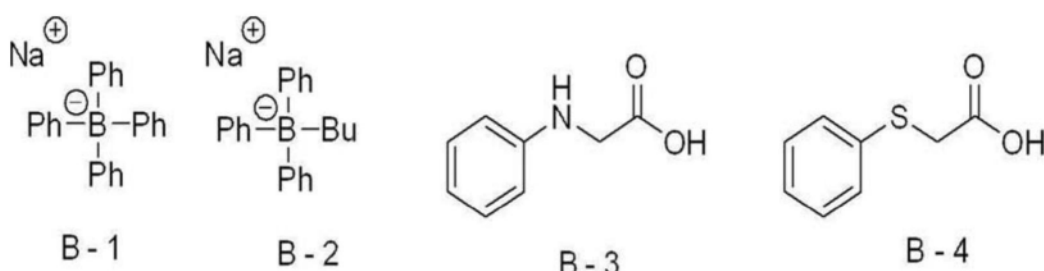
[0362] 作为硼酸盐化合物,从印刷耐久性及显色性的观点出发,优选为四芳基硼酸盐化合物或单烷基三芳基硼酸盐化合物,更优选为四芳基硼酸盐化合物。

[0363] 作为硼酸盐化合物所具有的抗衡阳离子,并无特别限制,但是优选为碱金属离子或四烷基铵离子,更优选为钠离子、钾离子或四丁基铵离子。

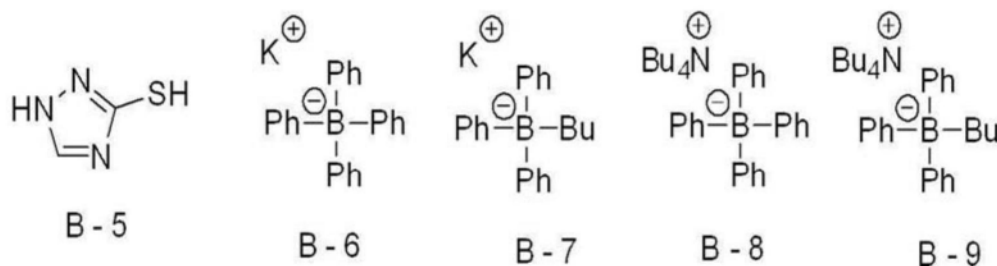
[0364] 作为硼酸盐化合物,具体而言,优选举出四苯基硼酸钠。

[0365] 以下示出B-1~B-9作为给电子型聚合引发剂的优选的具体例,理所当然,并不限定于这些。并且,下述化学式中,Ph表示苯基,Bu表示正丁基。

[0366] [化学式21]



[0367]



[0368] 并且,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,本发明中所使用的给电子型聚合引发剂的最高占据轨道(HOMO)优选为-6.00eV以上,更优选为-5.95eV以上,进一步优

选为-5.93eV以上。

[0369] 并且,作为上限,优选为-5.00eV以下,更优选为-5.40eV以下。

[0370] 给电子型聚合引发剂可以仅添加一种,也可以同时使用两种以上。

[0371] 作为给电子型聚合引发剂的含量,从灵敏度及印刷耐久性的观点出发,相对于图像记录层的总质量,优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.05质量%~25质量%,进一步优选为0.1质量%~20质量%。

[0372] 本发明中,在图像记录层包含鎘离子和上述给电子型聚合引发剂中的阴离子的情况下,图像记录层包含受电子型聚合引发剂及上述给电子型聚合引发剂。

[0373] -给电子型聚合引发剂与红外线吸收剂的关系-

[0374] 从提高灵敏度及UV印刷耐久性的观点出发,本发明中的图像记录层含有上述给电子型聚合引发剂及红外线吸收剂,红外线吸收剂的HOMO-上述给电子型聚合引发剂的HOMO值优选为0.70eV以下,更优选为0.70eV~-0.10eV。

[0375] 另外,负值是指上述给电子型聚合引发剂的HOMO比红外线吸收剂的HOMO高。

[0376] -红外线吸收剂及受电子型聚合引发剂的优选方式-

[0377] 作为本发明中的红外线吸收剂,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,优选方式为具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32、并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子。

[0378] 作为本发明中的受电子型聚合引发剂,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,优选方式为具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32、并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子。

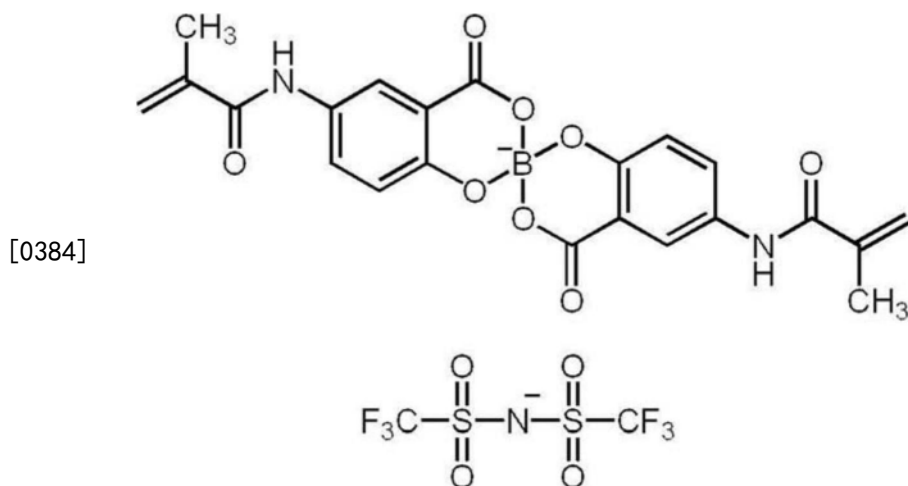
[0379] 在此,本发明中的汉森溶解度参数中的 δ_d 、 δ_p 及 δ_h 使用汉森(Hansen)溶解度参数中的分散项 δ_d [单位: $\text{MPa}^{0.5}$]及极性项 δ_p [单位: $\text{MPa}^{0.5}$]。在此,关于汉森(Hansen)溶解度参数,将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数分为分散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 这3个成分,并示于三维空间中。

[0380] 关于汉森(Hansen)溶解度参数的详细内容,在Charles M.Hansen编著的文献“Hansen Solubility Parameters(汉森溶解度参数);A Users Hand book(用户手册)(CRC出版社,2007)”中进行了记载。

[0381] 本发明中,上述有机阴离子的汉森溶解度参数中的 δ_d 、 δ_p 及 δ_h 为通过使用计算机软件“Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP ver.4.1.07)”,根据其化学结构推算出的值。

[0382] 作为汉森的溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32,并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子的具体例,优选出上述的I-1~I-15、I-17~I-21及I-23~I-25以及以下所示的阴离子,但是理所当然不限于于这些。其中,更优选出双(卤素取代苯磺酰基)酰亚胺阴离子,尤其优选出上述的I-5。

[0383] [化学式22]



[0385] -粒子-

[0386] 从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,上述图像记录层优选包含粒子。

[0387] 作为粒子,可以是有机粒子,也可以是无机粒子,但是从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选包含有机粒子,更优选包含除了聚合物A以外的聚合物粒子。

[0388] 作为无机粒子,能够使用公知的无机粒子,能够优选使用二氧化硅粒子、二氧化钛粒子等金属氧化物粒子。

[0389] 聚合物粒子优选选自包括热塑性聚合物粒子、热反应性聚合物粒子、具有聚合性基团的聚合物粒子、内含疏水性化合物的微胶囊及微凝胶(交联聚合物粒子)的组中。其中,优选具有聚合性基团的聚合物粒子或微凝胶。尤其优选的实施方式中,聚合物粒子包含至少1个烯属不饱和聚合性基团。由于存在这种聚合物粒子,可获得提高曝光部的印刷耐久性及未曝光部的显影性的效果。

[0390] 并且,聚合物粒子优选热塑性聚合物粒子。

[0391] 作为热塑性聚合物粒子,优选1992年1月的Research Disclosure No.33303、日本特开平9-123387号公报、日本特开平9-131850号公报、日本特开平9-171249号公报、日本特开平9-171250号公报及欧洲专利第931647号说明书等中所记载的热塑性聚合物粒子。

[0392] 作为构成热塑性聚合物粒子的聚合物的具体例,可举出乙烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、偏二氯乙烯、丙烯腈、乙烯吡啶、具有聚亚烷基结构的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等单体的均聚物或预聚物或它们的混合物。能够优选举出包含聚苯乙烯、苯乙烯及丙烯腈的共聚物或聚甲基丙烯酸甲酯。热塑性聚合物粒子的平均粒径优选 $0.01\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 。

[0393] 作为热反应性聚合物粒子,可举出具有热反应性基团的聚合物粒子。热反应性聚合物粒子通过基于热反应的交联及进行交联时的官能团变化而形成疏水性区域。

[0394] 作为具有热反应性基团的聚合物粒子中的热反应性基团,只要可形成化学键,则可以是进行任何反应的官能团,但是优选聚合性基团,作为其例,优选举出进行自由基聚合反应的烯属不饱和基团(例如,丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等)、阳离子聚合性基团(例如,乙烯基、乙烯氧基、环氧基、氧杂环丁基等)、进行加成反应的异氰酸酯基或其嵌段物、环氧基、乙烯氧基及具有作为这些的反应目标的活性氢原子的官能团(例如,氨基、羟基、羧基等)、进行缩合反应的羧基及作为反应目标的羟基或氨基、进行开环加成反应的酸

酞及作为反应目标的氨基或羟基等。

[0395] 作为微胶囊,例如可举出如日本特开2001-277740号公报、日本特开2001-277742号公报中所记载,在微胶囊内部含有图像记录层的至少一部分构成成分的微胶囊。图像记录层的构成成分还可在微胶囊外含有。含有微胶囊的图像记录层,其优选方式为在微胶囊的内部含有疏水性构成成分,且在微胶囊外部含有亲水性构成成分的结构。

[0396] 微凝胶(交联聚合物粒子)能够在其表面或内部的至少一者含有图像记录层的构成成分的一部分。尤其,从所获得的平版印刷版原版的灵敏度及所获得的平版印刷版的印刷耐久性的观点出发,优选在其表面具有自由基聚合性基团的反应性微凝胶。

[0397] 为了对本图像记录层的构成成分进行微胶囊化或微凝胶化,能够应用公知的方法。

[0398] 并且,作为聚合物粒子,从所获得的平版印刷版的印刷耐久性、耐污染性及保存稳定性的观点出发,优选通过作为在分子中具有2个以上的羟基的多元酚化合物和异佛尔酮二异氰酸酯的加成物的多元异氰酸酯化合物及具有活性氢的化合物的反应而获得的聚合物粒子。

[0399] 作为上述多元酚化合物,优选具备多个具有酚性羟基的苯环的化合物。

[0400] 作为具有上述活性氢的化合物,优选多元醇化合物或多胺化合物,更优选多元醇化合物,进一步优选选自包括丙二醇、甘油及三羟甲基丙烷的组中的至少一种化合物。

[0401] 作为通过作为在分子中具有2个以上的羟基的多元酚化合物和异佛尔酮二异氰酸酯的加成物的多元异氰酸酯化合物及具有活性氢的化合物的反应而获得的树脂的粒子,优选举出日本特开2012-206495号公报的0032~0095段中所记载的聚合物粒子。

[0402] 而且,作为聚合物粒子,从所获得的平版印刷版的印刷耐久性及耐溶剂性的观点出发,优选具有疏水性主链,且包含i)具有直接与上述疏水性主链键合的侧氰基的构成单元及ii)具有包含亲水性聚环氧烷链段的侧基的构成单元这两者。

[0403] 作为上述疏水性主链,优选举出丙烯酸树脂链。

[0404] 作为上述侧氰基的例子,优选举出 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{N})-$ 。

[0405] 并且,具有上述侧氰基的构成单元能够容易地衍生自烯属不饱和型单体、例如丙烯腈或甲基丙烯腈或它们的组合。

[0406] 并且,作为上述亲水性聚环氧烷链段中的环氧烷,优选环氧乙烷或环氧丙烷,更优选环氧乙烷。

[0407] 上述亲水性聚环氧烷链段中的环氧烷结构的重复数量优选为10~100,更优选为25~75,进一步优选为40~50。

[0408] 作为具有疏水性主链,且包含i)具有直接与上述疏水性主链键合的侧氰基的构成单元及ii)具有包含亲水性聚环氧烷链段的侧基的构成单元这两者的树脂的粒子,优选举出日本特表2008-503365号公报的0039~0068段中所记载的粒子。

[0409] 并且,从UV印刷耐久性及显影性的观点出发,上述聚合物粒子优选具有亲水性基团。

[0410] 作为上述亲水性基团,若为具有亲水性的结构,则并无特别限制,但是可举出羧基等酸基、羟基、氨基、氰基、聚环氧烷结构等。

[0411] 其中,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选聚环氧烷结构,更优选聚环氧乙

烷结构、聚环氧丙烷结构或聚乙烯/环氧丙烷结构。

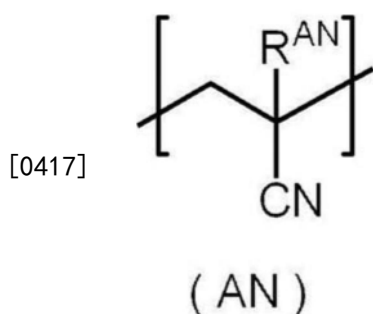
[0412] 并且,从显影性及机上显影时的显影残渣抑制性的观点出发,作为上述聚环氧烷结构,优选具有聚环氧丙烷结构,更优选具有聚环氧乙烷结构及聚环氧丙烷结构。

[0413] 并且,作为上述亲水性基团,从印刷耐久性、着墨性及显影性的观点出发,优选包含具有氰基的构成单元或由下述式Z表示的基团,更优选包含由下述式(AN)表示的构成单元或由下述式Z表示的基团,尤其优选包含由下述式Z表示的基团。

[0414] * -Q-W-Y 式Z

[0415] 式Z中,Q表示二价的连结基团,W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,W及Y中的任一个具有亲水性结构,*表示与其他结构的键合部位。

[0416] [化学式23]



[0418] 式(AN)中, R^{AN} 表示氢原子或甲基。

[0419] 从UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物粒子中所包含的聚合物优选包含由具有氰基的化合物形成的构成单元。

[0420] 氰基通常优选使用具有氰基的化合物(单体)作为包含氰基的构成单元而导入。作为具有氰基的化合物,可举出丙烯腈化合物,优选举出(甲基)丙烯腈。

[0421] 作为具有氰基的构成单元,优选为由丙烯腈化合物形成的构成单元,更优选由(甲基)丙烯腈形成的构成单元、即由上述式(AN)表示的构成单元。

[0422] 在上述聚合物包含具备具有氰基的构成单元的聚合物的情况下,从UV印刷耐久性的观点出发,相对于具备具有氰基的构成单元的聚合物的总质量,具备具有氰基的构成单元的聚合物中的具有氰基的构成单元、优选为由上述式(AN)表示的构成单元的含量优选为5质量%~90质量%,更优选为20质量%~80质量%,尤其优选为30质量%~60质量%。

[0423] 从UV印刷耐久性的观点出发,上述聚合物粒子优选包含由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元。

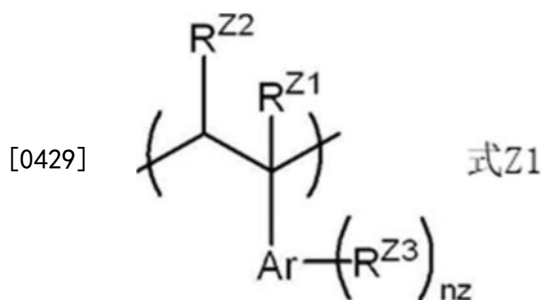
[0424] 作为芳香族乙烯基化合物,只要是具有在芳香环键合有乙烯基的结构化合物即可,但是可举出苯乙烯化合物、乙烯基萘化合物等,优选苯乙烯化合物,更优选苯乙烯。

[0425] 作为苯乙烯化合物,可举出苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基- β -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及对甲氧基- β -甲基苯乙烯等,优选举出苯乙烯。

[0426] 作为乙烯基萘化合物,可举出1-乙烯基萘、甲基-1-乙烯基萘、 β -甲基-1-乙烯基萘、4-甲基-1-乙烯基萘、4-甲氧基-1-乙烯基萘等,优选举出1-乙烯基萘。

[0427] 并且,作为由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元,优选举出由下述式Z1表示的构成单元。

[0428] [化学式24]



[0430] 式Z1中, R^{Z1} 及 R^{Z2} 分别独立地表示氢原子或烷基, Ar表示芳香环基, R^{Z3} 表示取代基, n_z 表示0以上且Ar的最大取代基数以下的整数。

[0431] 式Z1中, R^{Z1} 及 R^{Z2} 分别独立地优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基, 更优选为氢原子或甲基, 进一步优选均为氢原子。

[0432] 式Z1中, Ar优选为苯环或萘环, 更优选为苯环。

[0433] 式Z1中, R^{Z3} 优选为烷基或烷氧基, 更优选为碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的烷氧基, 进一步优选为甲基或甲氧基。

[0434] 式Z1中, 在存在多个 R^{Z3} 的情况下, 多个 R^{Z3} 可以相同, 也可以分别不同。

[0435] 式Z1中, n_z 优选为0~2的整数, 更优选为0或1, 进一步优选为0。

[0436] 上述聚合物粒子可以单独含有1种由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元, 也可以含有两种以上。

[0437] 在上述聚合物粒子中, 从墨液着墨性的观点出发, 相对于上述聚合物粒子的总质量, 由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元的含量优选为0.1质量%~20质量%, 更优选为0.5质量%~15质量%, 尤其优选为1质量%~10质量%。

[0438] 并且, 从UV印刷耐久性的观点出发, 聚合物粒子优选具有交联结构, 更优选包含具有交联结构的构成单元。

[0439] 认为, 通过聚合物粒子具有交联结构, 聚合物粒子本身的硬度得到提高, 因此图像部强度得到提高, 即使在使用比其他墨液容易使版劣化的紫外线固化型墨液的情况下, 印刷耐久性(UV印刷耐久性)也进一步提高。

[0440] 作为上述交联结构, 并无特别限制, 但是优选为使多官能烯属不饱和化合物聚合而成的构成单元或一种以上的反应性基团彼此在粒子内部形成共价键的构成单元。作为上述多官能烯属不饱和化合物的官能数, 从UV印刷耐久性及显影性的观点出发, 优选为2~15, 更优选为3~10, 进一步优选为4~10, 尤其优选为5~10。

[0441] 并且, 换句话说, 从UV印刷耐久性及显影性的观点出发, 具有上述交联结构的构成单元优选为2官能性~15官能性分支单元。

[0442] 另外, n 官能性分支单元是指分支出 n 条分子链的分支单元, 换句话说, 是具有 n 官能性分支点(交联结构)的构成单元。

[0443] 并且, 还可优选举出由多官能巯基化合物形成交联结构。

[0444] 作为上述多官能烯属不饱和化合物中的烯属不饱和基团, 并无特别限定, 但是可举出(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、芳香族乙烯基、马来酰亚胺基等。

[0445] 并且, 上述多官能烯属不饱和化合物优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官

能(甲基)丙烯酸胺化合物或多官能芳香族乙烯基化合物。

[0446] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三(β -羟乙基)异氰脲酸酯的三丙烯酸酯等。

[0447] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-[三(3-丙烯酰胺丙氧基甲基)甲基]丙烯酰胺等。

[0448] 作为多官能芳香族乙烯基化合物,可举出二乙烯基苯等。

[0449] 作为上述分支单元的碳原子数,并无特别限制,但是优选为8~100,更优选为8~70。

[0450] 上述聚合物粒子可以单独含有1种具有交联结构的构成单元,也可以含有两种以上。

[0451] 在上述聚合物粒子中,从UV印刷耐久性及显影性的观点出发,相对于上述聚合物粒子的总质量,具有交联结构的构成单元的含量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~15质量%,尤其优选为1质量%~10质量%。

[0452] 并且,从印刷耐久性、着墨性及显影性的观点出发,上述聚合物粒子优选包含具有由上述式Z表示的基团的聚合物粒子。

[0453] 上述式Z中的Q优选为碳原子数1~20的二价的连结基团,更优选为碳原子数1~10的二价的连结基团。

[0454] 并且,上述式Z中的Q优选为亚烷基、亚芳基、酯键、酰胺键或将它们组合2个以上而得的基团,更优选为亚苯基、酯键或酰胺键。

[0455] 上述式Z的W中的具有亲水性结构的二价的基团优选聚亚烷氧基或在聚亚烷氧基的一个末端键合有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^{\text{W}}-$ 的基团。另外, R^{W} 表示氢原子或烷基。

[0456] 上述式Z的W中的具有疏水性结构的二价的基团优选为 $-\text{R}^{\text{WA}}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{\text{WN}}-\text{R}^{\text{WA}}-\text{NR}^{\text{W}}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 或 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 。另外, R^{WA} 分别独立地表示碳原子数6~120的直链、支链或环状亚烷基、碳原子数6~120的卤代亚烷基、碳原子数6~120的亚芳基、碳原子数7~120的亚烷基芳基(alkarylenegroup)(从烷基芳基除去1个氢原子而得的二价的基团)或碳原子数7~120的亚芳烷基。

[0457] 上述式Z的Y中的具有亲水性结构的一价的基团优选为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、在末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基或者末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基的另一个末端键合有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{\text{W}})-$ 的基团。

[0458] 上述式Z的Y中的具有疏水性结构的一价的基团优选为碳原子数6~120的直链、支链或环状烷基、碳原子数6~120的卤代烷基、碳原子数6~120的芳基、碳原子数7~120的烷基芳基(烷基芳基)、碳原子数7~120的芳烷基、 $-\text{OR}^{\text{WB}}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{\text{WB}}$ 或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{\text{WB}}$ 。 R^{WB} 表示具有6~20个碳原子数的烷基。

[0459] 具有由上述式Z表示的基团的聚合物粒子中,从印刷耐久性、着墨性及显影性的观点出发,更优选W为具有亲水性结构的二价的基团,更优选Q为亚苯基、酯键或酰胺键,W为聚

亚烷氧基,Y为末端是氢原子或烷基的聚亚烷氧基。

[0460] 并且,从印刷耐久性、着墨性、UV印刷耐久性及显影性的观点出发,上述聚合物粒子优选包含具有聚合性基团的聚合物粒子,更优选包含在粒子表面具有聚合性基团的聚合物粒子。

[0461] 而且,从印刷耐久性的观点出发,上述聚合物粒子优选包含具有亲水性基团及聚合性基团的聚合物粒子。

[0462] 上述聚合性基团可以是阳离子聚合性基团,也可以是自由基聚合性基团,但是从反应性的观点出发,优选为自由基聚合性基团。

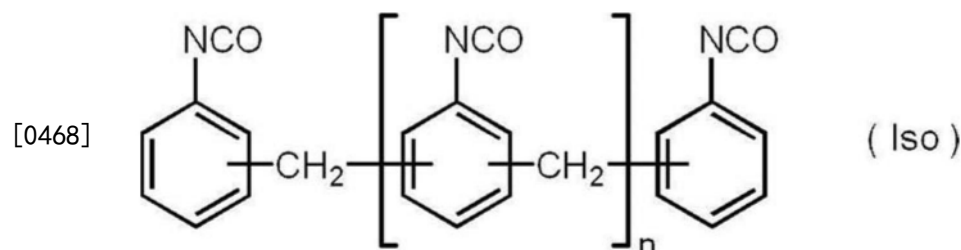
[0463] 作为上述聚合性基团,只要是能够聚合的基团,则并无特别限制,但是从反应性的观点出发,优选烯属不饱和基团,更优选乙烯基苯基(苯乙烯基)、(甲基)丙烯酰氧基或(甲基)丙烯酰胺基,尤其优选(甲基)丙烯酰氧基。

[0464] 并且,具有聚合性基团的聚合物粒子中的聚合物优选具备具有聚合性基团的构成单元。

[0465] 而且,可以通过高分子反应将聚合性基团导入到聚合物粒子表面。

[0466] 并且,从印刷耐久性、着墨性、显影性、机上显影时的显影残渣抑制性的观点出发,上述聚合物粒子优选包含具有脲键的树脂,更优选包含具有至少使由下述式(Iso)表示的异氰酸酯化合物与水进行反应而获得的结构 of 的树脂,尤其优选包含具有至少使由下述式(Iso)表示的异氰酸酯化合物与水进行反应而获得的结构,并且具有聚环氧乙烷结构及聚环氧丙烷结构作为聚氧化烯结构的树脂。并且,包含具有上述脲键的树脂的粒子优选为微凝胶。

[0467] [化学式25]



[0469] 式(Iso)中,n表示0~10的整数。

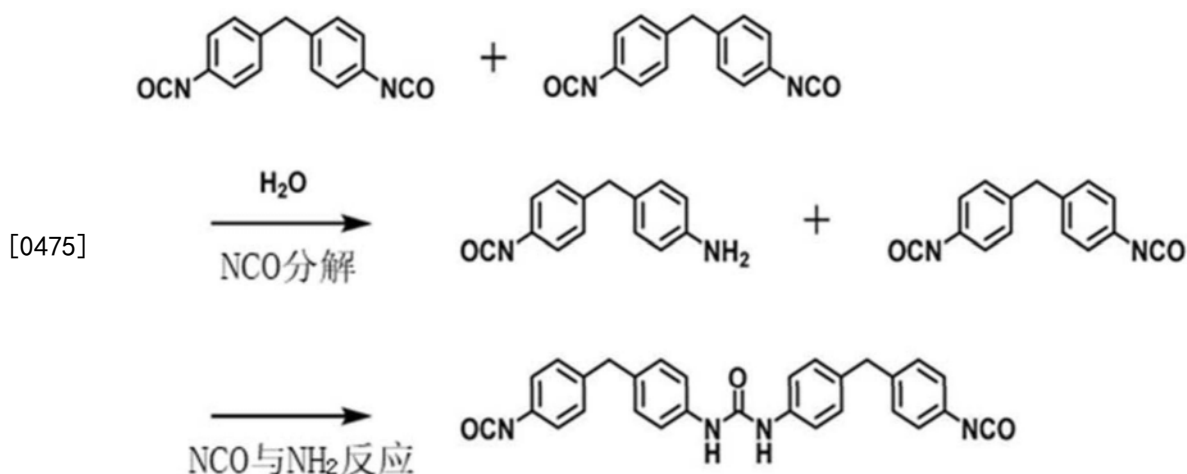
[0470] 作为由上述式(Iso)表示的异氰酸酯化合物与水的反应的一例,可举出下述所示的反应。另外,下述例为n=0、使用了4,4'-异构体的例。

[0471] 如下所示,若使由上述式(Iso)表示的异氰酸酯化合物与水进行反应,则通过水异氰酸酯基的一部分水解,产生氨基,所产生的氨基与异氰酸酯基进行反应,生成脲键,形成二聚体。并且,反复进行下述反应,形成具有脲键的树脂。

[0472] 并且,在下述反应中,添加醇化合物、胺化合物等与异氰酸酯基具有反应性的化合物(具有活性氢的化合物),由此还能够将醇化合物、胺化合物等的结构导入到具有脲键的树脂。

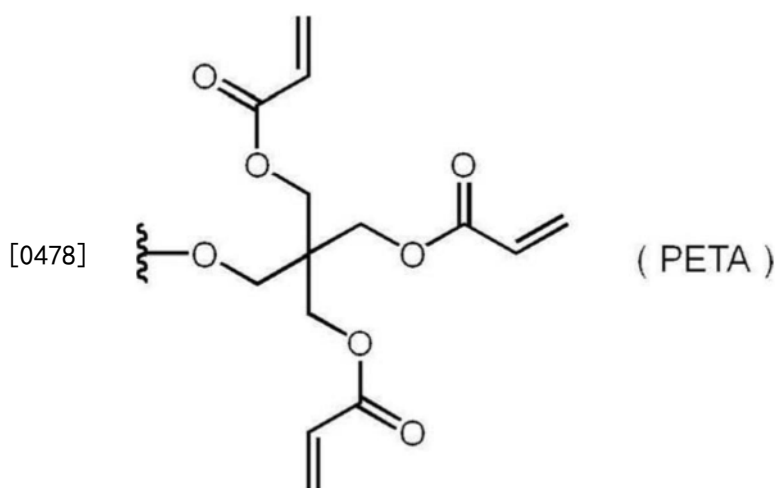
[0473] 作为上述具有活性氢的化合物,优选举出在上述的微凝胶中所记载的化合物。

[0474] [化学式26]



[0476] 并且,具有上述脲键的树脂优选具有烯属不饱和基团,更优选具有由下述式(PETA)表示的基团。

[0477] [化学式27]



[0479] 式(PETA)中,波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0480] 上述粒子的平均粒径优选0.01μm~3.0μm,更优选0.03μm~2.0μm,进一步优选0.10μm~1.0μm。在该范围内可获得良好的分辨率和经时稳定性。

[0481] 关于本发明中的上述粒子的平均一次粒径,通过光散射法进行测定、或者拍摄粒子的电子显微照片,在照片上测定总计5,000个粒子的粒径,并计算平均值。另外,关于非球形粒子,将具有与照片上的粒子面积相同的粒子面积的球形粒子的粒径值作为粒径。

[0482] 并且,关于本发明中的平均粒径,只要无特别说明,则为体积平均粒径。

[0483] 上述图像记录层可以单独含有一种粒子、特别是聚合物粒子,也可以含有两种以上。

[0484] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,相对于上述图像记录层的总质量,上述图像记录层中的粒子、特别是聚合物粒子的含量优选为5质量%~90质量%,更优选为10质量%~90质量%,进一步优选为20质量%~90质量%,尤其优选为50质量%~90质量%。

[0485] 并且,从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,相对于上述图像记录层的分子量为3,000以上的成分的总质量,上述图像记录层中的聚合物粒子的含量优选20质量%~100质量%,更优选为35质量%~100质量%,进一步优选为50质量%~100质量%,尤其优选为80

质量% ~ 100质量%。

[0486] -粘合剂聚合物-

[0487] 上述图像记录层可以包含除了聚合物A以外的粘合剂聚合物,但是从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,优选不包含。

[0488] 上述粘合剂聚合物为除了上述聚合物粒子以外的聚合物、即不是粒子形状的粘合剂聚合物。

[0489] 作为上述粘合剂聚合物,优选(甲基)丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩醛树脂或聚氨酯树脂。

[0490] 其中,上述粘合剂聚合物能够优选地使用平版印刷版原版的图像记录层中所使用的公知的粘合剂聚合物。作为一例,关于机上显影型平版印刷版原版中所使用的粘合剂聚合物(以下,还称为机上显影用粘合剂聚合物。)进行详细记载。

[0491] 作为机上显影用粘合剂聚合物,优选具有环氧烷链的粘合剂聚合物。具有环氧烷链的粘合剂聚合物可以在主链具有聚(环氧烷)部位也可以在侧链具有。并且,可以是在侧链具有聚(环氧烷)的接枝聚合物,也可以是由含有聚(环氧烷)的重复单元构成的嵌段物与不含有(环氧烷)的重复单元构成的嵌段物的嵌段共聚物。

[0492] 在主链具有聚(环氧烷)部位的情况下,优选聚氨酯树脂。作为在侧链具有聚(环氧烷)部位时的主链的聚合物,可举出(甲基)丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚苯乙烯树脂、酚醛清漆型酚醛树脂、聚酯树脂、合成橡胶、天然橡胶,尤其优选(甲基)丙烯酸树脂。

[0493] 并且,作为粘合剂聚合物的其他优选例,可举出将6官能以上且10官能以下的多官能硫醇作为核部,并具有通过硫醚键与该核部键合的聚合物链,且该聚合物链具有聚合性基团的高分子化合物(以下,还称为星型高分子化合物。)。作为星型高分子化合物,例如,能够优选使用日本特开2012-148555号公报中所记载的化合物。

[0494] 关于星型高分子化合物,可举出在主链或侧链、优选为侧链上具有如日本特开2008-195018号公报中所记载的用于提高图像部的皮膜强度的烯属不饱和键等聚合性基团的化合物。通过聚合性基团在聚合物分子间形成交联,并促进固化。

[0495] 作为聚合性基团,优选(甲基)丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基等烯属不饱和基团、环氧基等,从聚合反应性的观点出发更优选(甲基)丙烯酸基、乙烯基、苯乙烯基,尤其优选(甲基)丙烯酸基。这些基团能够通过高分子反应、共聚而导入到聚合物。例如,能够利用在侧链上具有羧基的聚合物与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应、或者具有环氧基的聚合物与甲基丙烯酸等含有烯属不饱和基团的羧酸的反应。这些基团可以同时使用。

[0496] 关于粘合剂聚合物的分子量,作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,重均分子量(Mw)优选为2,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000 ~ 300,000。

[0497] 根据需要,能够同时使用日本特开2008-195018号公报中所记载的聚丙烯酸、聚乙烯醇等亲水性聚合物。并且,还能够同时使用亲油性聚合物和亲水性聚合物。

[0498] 其中,从机上显影性的观点出发,图像记录层优选包含聚乙烯醇缩醛。作为聚乙烯醇缩醛,例如,可优选举出聚乙烯醇缩丁醛等。

[0499] 聚乙烯醇缩醛为用醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化而获得的树脂。

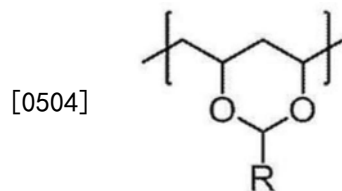
[0500] 尤其,优选用丁醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化(即,缩丁醛化)而得的聚乙烯醇

缩丁醛。

[0501] 聚乙烯醇缩醛优选通过用醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化来包含由下述 (a) 表示的构成单元。

[0502] [化学式28]

[0503] (a)



[0505] 在此,作为R,表示用于缩醛化的醛的残基。

[0506] 作为R,除了氢原子、烷基等以外,还可举出后述的烯属不饱和基团。

[0507] 作为由上述 (a) 表示的构成单元的含量(还称为由上述 (a) 表示的构成单元中所包含的主链的亚乙基量。并且,还称为缩醛化度。),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元(主链的总亚乙基量),优选50mol%~90mol%,更优选55mol%~85mol%,进一步优选55mol%~80mol%。

[0508] 另外,缩醛化度是指将缩醛基所键合的亚乙基量(由上述 (a) 表示的构成单元中所包含的主链的亚乙基量)除以主链的总亚乙基量而求出的摩尔分数以百分比表示的值。

[0509] 并且,在后述聚乙烯醇缩醛的各构成单元的含量中也相同。

[0510] 从提高印刷耐久性的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选具有烯属不饱和基团。

[0511] 在此,作为聚乙烯醇缩醛所具有的烯属不饱和基团,并无特别限制,从反应性、机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,更优选乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基等。

[0512] 从提高印刷耐久性的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选包含具有烯属不饱和基团的构成单元。

[0513] 作为具有烯属不饱和基团的构成单元,可以是具有上述缩醛环的构成单元,也可以是除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元。

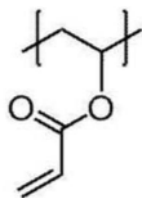
[0514] 其中,从曝光时的交联密度增加的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选为在缩醛环导入了烯属不饱和基团的化合物。即,在由上述 (a) 表示的构成单元中,优选R具有烯属不饱和基团。

[0515] 在具有烯属不饱和基团的构成单元为除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元的情况下,例如,可以是具有丙烯酸酯基的构成单元,具体而言,可以由下述 (d) 表示的构成单元。

[0516] [化学式29]

[0517] (d)

[0518]



[0519] 在具有烯属不饱和基团的构成单元为除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元的情况下,作为该构成单元的含量(还称为丙烯酸酯基量),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选1mol%~15mol%,更优选1mol%~10mol%。

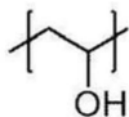
[0520] 作为聚乙烯醇缩醛,进而从机上显影性等的观点出发,优选包含具有羟基的构成单元。即,上述聚乙烯醇缩醛优选包含源自乙烯醇的构成单元。

[0521] 作为具有羟基的构成单元,可举出由下述(b)表示的构成单元。

[0522] [化学式30]

[0523] (b)

[0524]



[0525] 作为由上述(b)表示的构成单元的含量(还称为氢氧基量),从机上显影性的观点出发,相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选5mol%~50mol%,更优选10mol%~40mol%,进一步优选20mol%~40mol%。

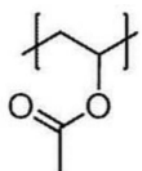
[0526] 作为上述聚乙烯醇缩醛,还可以包含其他构成单元。

[0527] 作为其他构成单元,例如,可举出具有乙酰基的构成单元,具体而言,可举出由以下(c)表示的构成单元。

[0528] [化学式31]

[0529] (c)

[0530]



[0531] 作为由上述(c)表示的构成单元的含量(还称为乙酰基量),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选0.5mol%~10mol%,更优选0.5mol%~8mol%,进一步优选1mol%~3mol%。

[0532] 在此,上述缩醛化度、丙烯酸酯基量、氢氧基量及乙酰基量能够以下述方式求出。

[0533] 即,通过¹H NMR测定,根据缩醛的甲基或亚甲基部位、丙烯酸酯基的甲基部位、氢氧基及乙酰基的甲基部位的质子峰面积比计算mol含有率。

[0534] 作为上述聚乙烯醇缩醛的重均分子量,优选18,000~150,000。

[0535] 上述聚乙烯醇缩醛的溶解度参数(还称为SP值)优选为17.5MPa^{1/2}~20.0MPa^{1/2},更优选为18.0MPa^{1/2}~19.5MPa^{1/2}。

[0536] 在此,本发明中的“溶解度参数(单位:MPa^{1/2})”使用汉森(Hansen)溶解度参数。

[0537] 关于汉森(Hansen)溶解度参数,将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参

数分为分散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 这3个成分,并示于三维空间中,但是在本发明中由 δ (单位: $(\text{MPa})^{1/2}$) 表示溶解度参数(以下,还称为SP值),并使用利用下述式计算的值。

$$[\text{0538}] \quad \delta (\text{MPa})^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

[0539] 另外,由汉森或其研究继任者等求出大量该分散项 δ_d 、极性项 δ_p 及氢键项 δ_h ,且详细刊载于Polymer Handbook(聚合物手册)(fourth edition(第四版))、VII-698~711中。并且,关于汉森溶解度参数值的详细内容,在Charles M. Hansen编著的文献“Hansen Solubility Parameters(汉森溶解度参数); A Users Handbook(用户手册)(CRC出版社,2007)”中进行了记载。

[0540] 本发明中,关于化合物的部分结构中的汉森溶解度参数,还能够通过使用计算机软件“Hansen Solubility Parameters in Practice(实践中的汉森溶解度参数)(HSPiP ver.4.1.07)”来使用根据其化学结构推算出的值。

[0541] 并且,在本发明中,在化合物为加成聚合型、缩聚型等的聚合物的情况下,由将每一个单体单元的SP值乘以摩尔分数而得的总量表示,在化合物为不具有单体单元的低分子化合物的情况下,作为化合物整体的SP值。

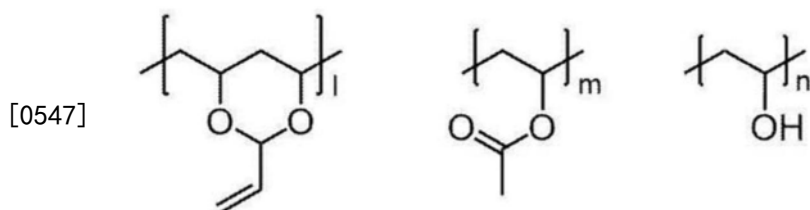
[0542] 另外,本发明中,关于聚合物的SP值,可以根据聚合物的分子结构通过Polymer Handbook(聚合物手册)(fourth edition(第四版))中所记载的Hoy法来计算。

[0543] 以下举出上述聚乙烯醇缩醛的具体例[P-1~P-3],但是本发明中所使用的聚乙烯醇缩醛并不限于这些。

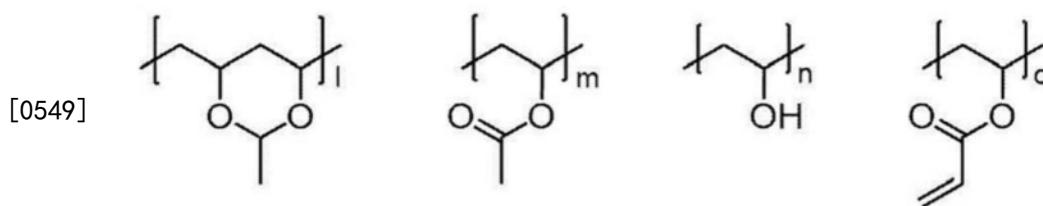
[0544] 下述结构中,“l”为50mol%~90mol%,”m”为0.5mol%~10mol%,”n”为5mol%~50mol%,”o”为1mol%~15mol%。

[0545] [化学式32]

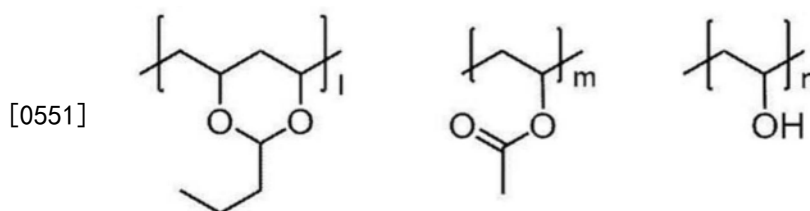
[0546] P-1



[0548] P-2



[0550] P-3



[0552] 作为上述聚乙烯醇缩醛,能够使用市售品。

[0553] 作为聚乙烯醇缩醛的市售品,可举出SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.的S-LEC系列(具体而言,S-LEC BX-L,BX-1,BX-5,BL-7Z,BM-1,BM-5,BH-6,BH-3等)。

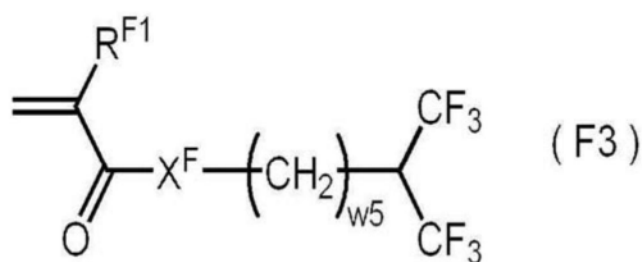
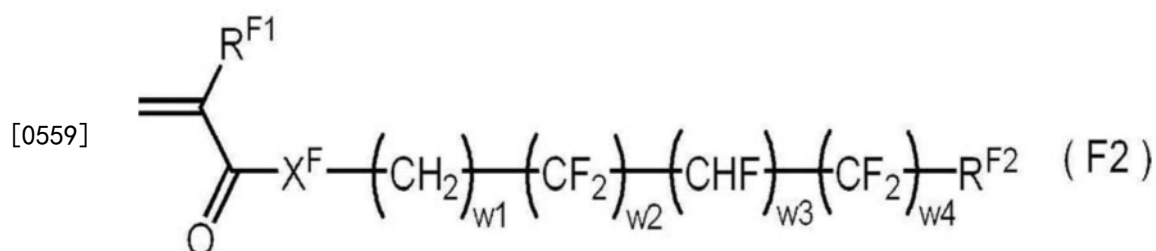
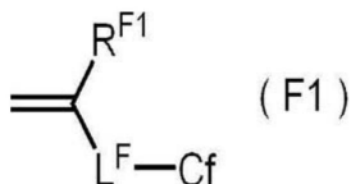
[0554] 本发明中的图像记录层优选含有具有氟原子的树脂,更优选包含含有氟烷基的共聚物,尤其优选包含含有氟脂肪族烷基的共聚物。

[0555] 通过使用具有氟原子的树脂、特别是含有氟烷基的共聚物,能够抑制由形成图像记录层时的起泡引起的表面质量异常,能够提高涂布面状,而且,可提高所形成的图像记录层的墨液的着墨性。

[0556] 并且,包含含有氟烷基的共聚物的图像记录层的灰度变高,例如,对激光束具有高灵敏度,可获得由散射光、反射光等引起的灰雾性良好且印刷耐久性优异的平版印刷版。

[0557] 上述含有氟烷基的共聚物优选具有由下述式(F1)~式(F3)中的任一个所表示的化合物形成的构成单元,更优选具有由下述式(F2)或式(F3)所表示的化合物形成的构成单元。

[0558] [化学式33]



[0560] 式(F1)~式(F3)中, R^{F1} 分别独立地表示氢原子或甲基, L^{F} 表示单键或二价的连结基团, Cf 表示烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的碳原子数1~10的直链或支链的烷基, R^{F2} 表示氢原子或氟原子, X^{F} 分别独立地表示氧原子、硫原子或 $-\text{N}(\text{R}^{\text{F3}})-$, $\text{w1} \sim \text{w3}$ 分别独立地表示0~9的整数, w4 表示1~10的整数, w5 表示0~2的整数, R^{F3} 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0561] 式(F1)中的 L^{F} 优选为单键、碳原子数1~20的亚烷基或碳原子数6~20的二价的亚芳基,更优选为单键或碳原子数6~20的二价的亚芳基,尤其优选为单键。

[0562] 式(F1)中的 Cf 优选为芳香族烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的碳原

子数6~10的芳香族烃基,更优选为氢原子的一部分或全部被氟原子取代的苯基,尤其优选为全氟苯基。

[0563] 式(F2)及式(F3)中的 X^F 分别独立地优选为氧原子或 $-N(R^{F3})-$,更优选为氧原子。

[0564] 式(F2)中的 R^{F2} 优选为氟原子。

[0565] 式(F2)中的w1优选0~2的整数,更优选1或2,尤其优选2。

[0566] 式(F2)中的w2优选0~4的整数,更优选0。

[0567] 式(F2)中的w3优选0或1,更优选0。

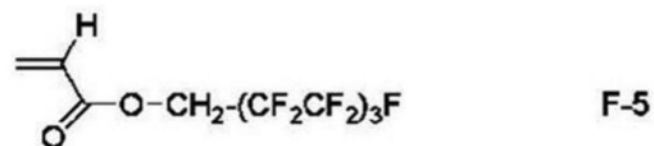
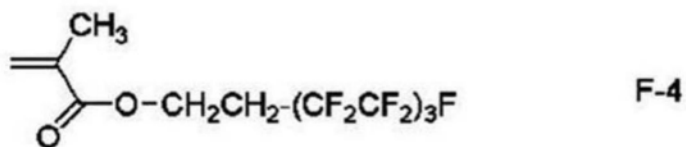
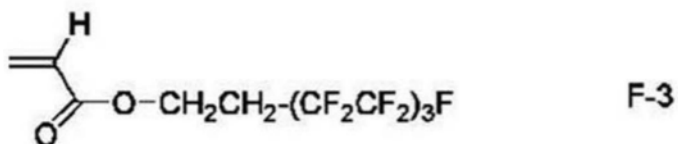
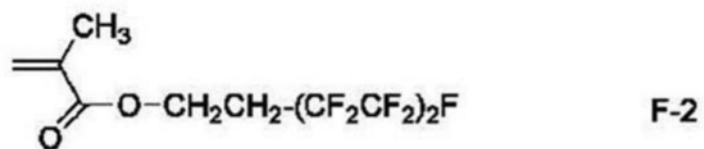
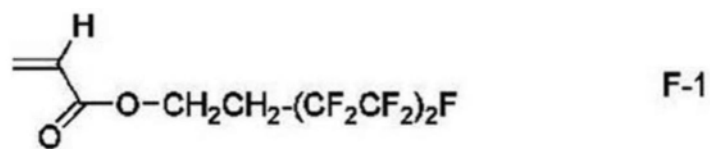
[0568] 式(F2)中的w4优选2~10的整数,更优选4~8的整数,尤其优选4~6的整数。

[0569] 式(F3)中的w5优选0或1,更优选0。

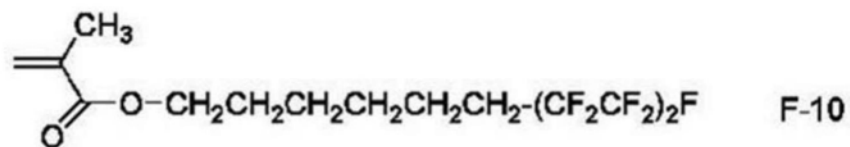
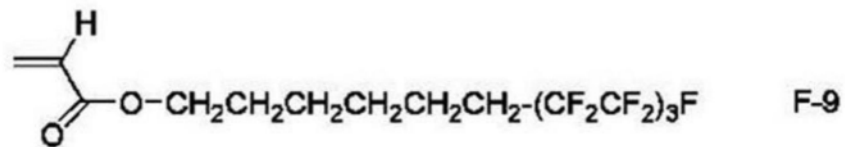
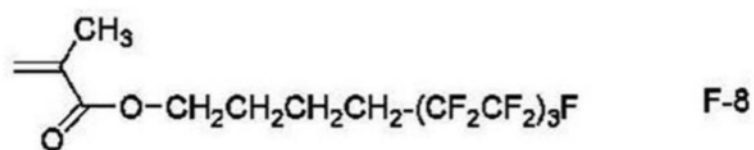
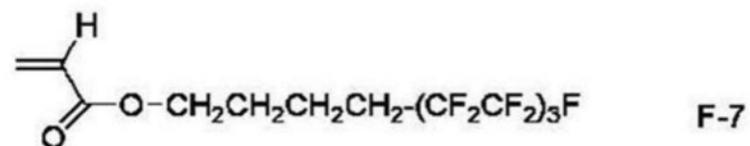
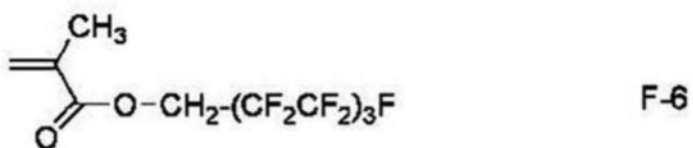
[0570] 式(F3)中的 R^{F3} 优选氢原子、甲基、乙基、正丙基或正丁基,更优选氢原子或甲基。

[0571] 以下示出具有氟原子的树脂中所使用的具有氟原子的单体的具体例,但是并不限定于这些。

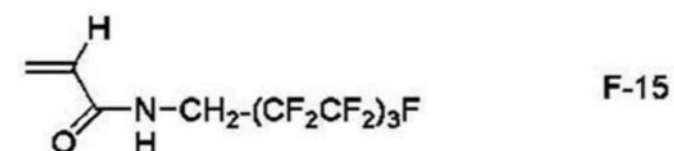
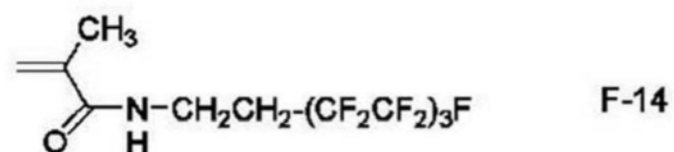
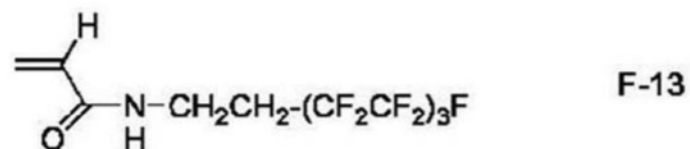
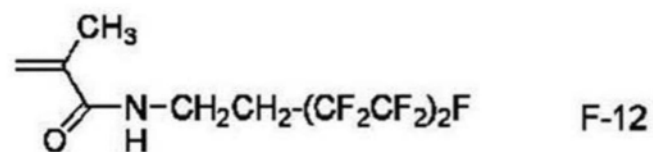
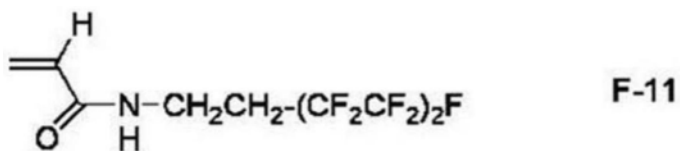
[0572] [化学式34]



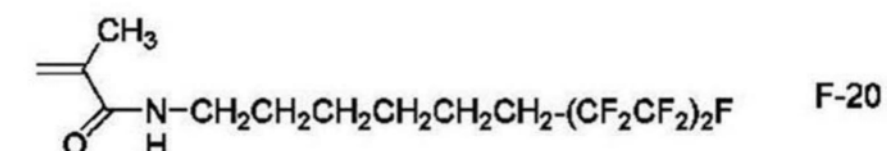
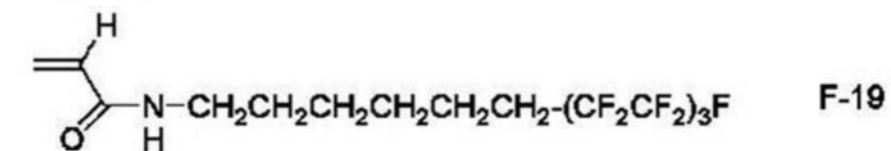
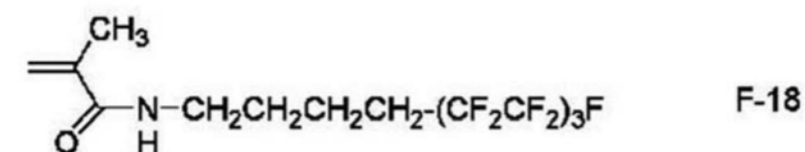
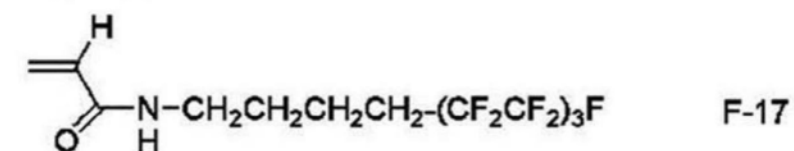
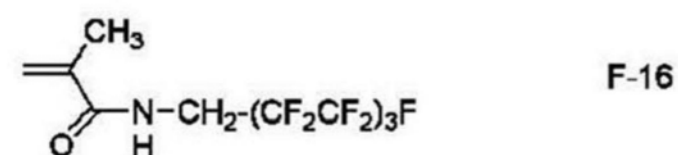
[0573]



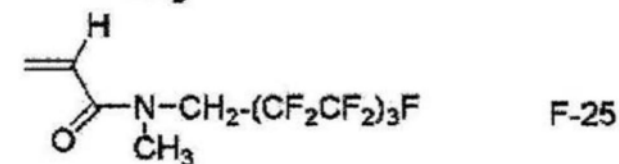
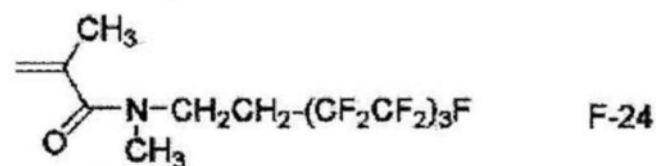
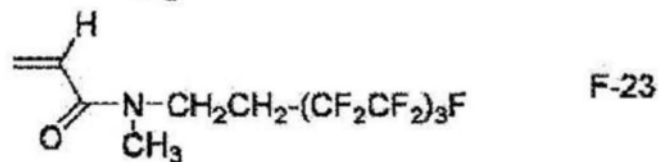
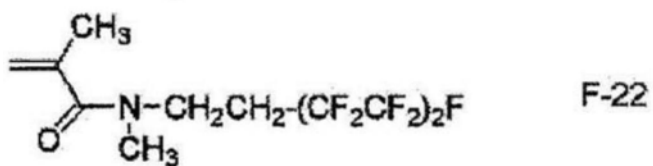
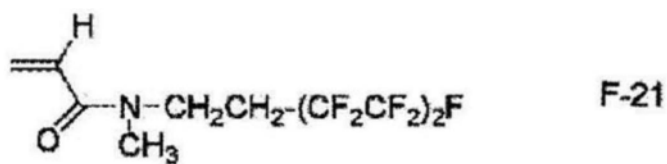
[0574] [化学式35]



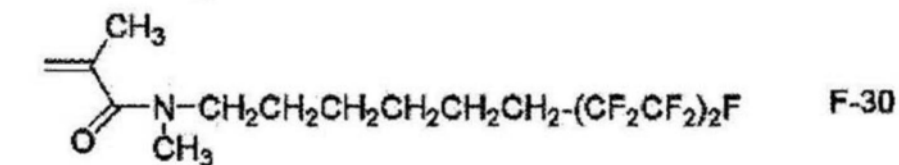
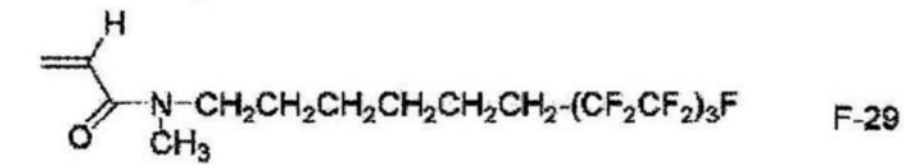
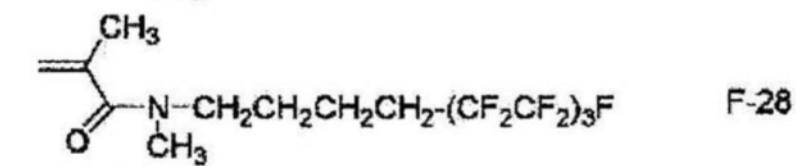
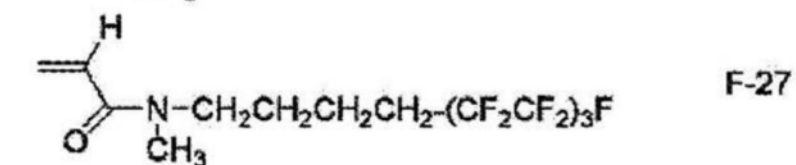
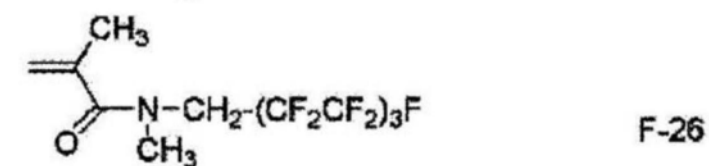
[0575]



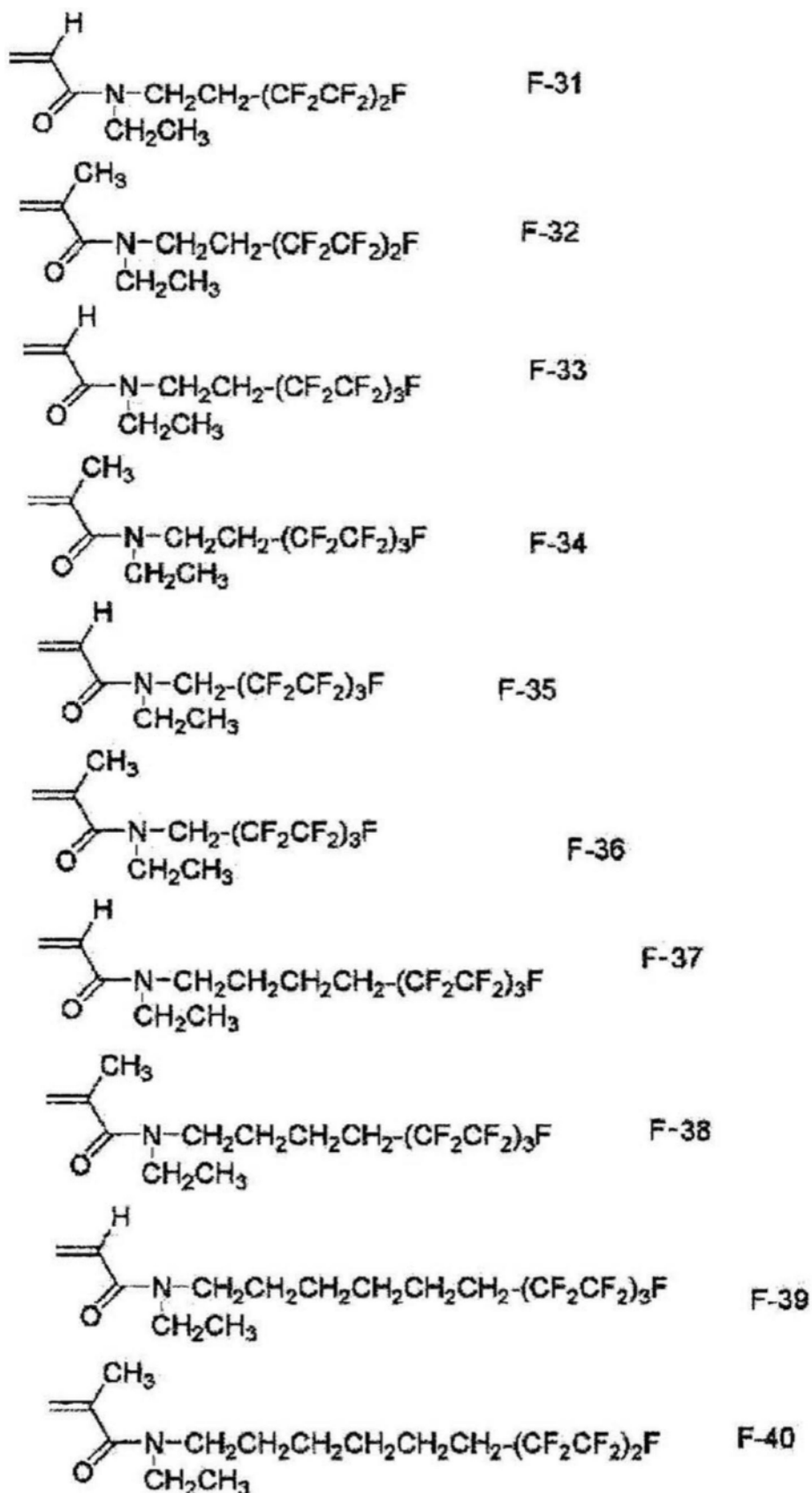
[0576] [化学式36]



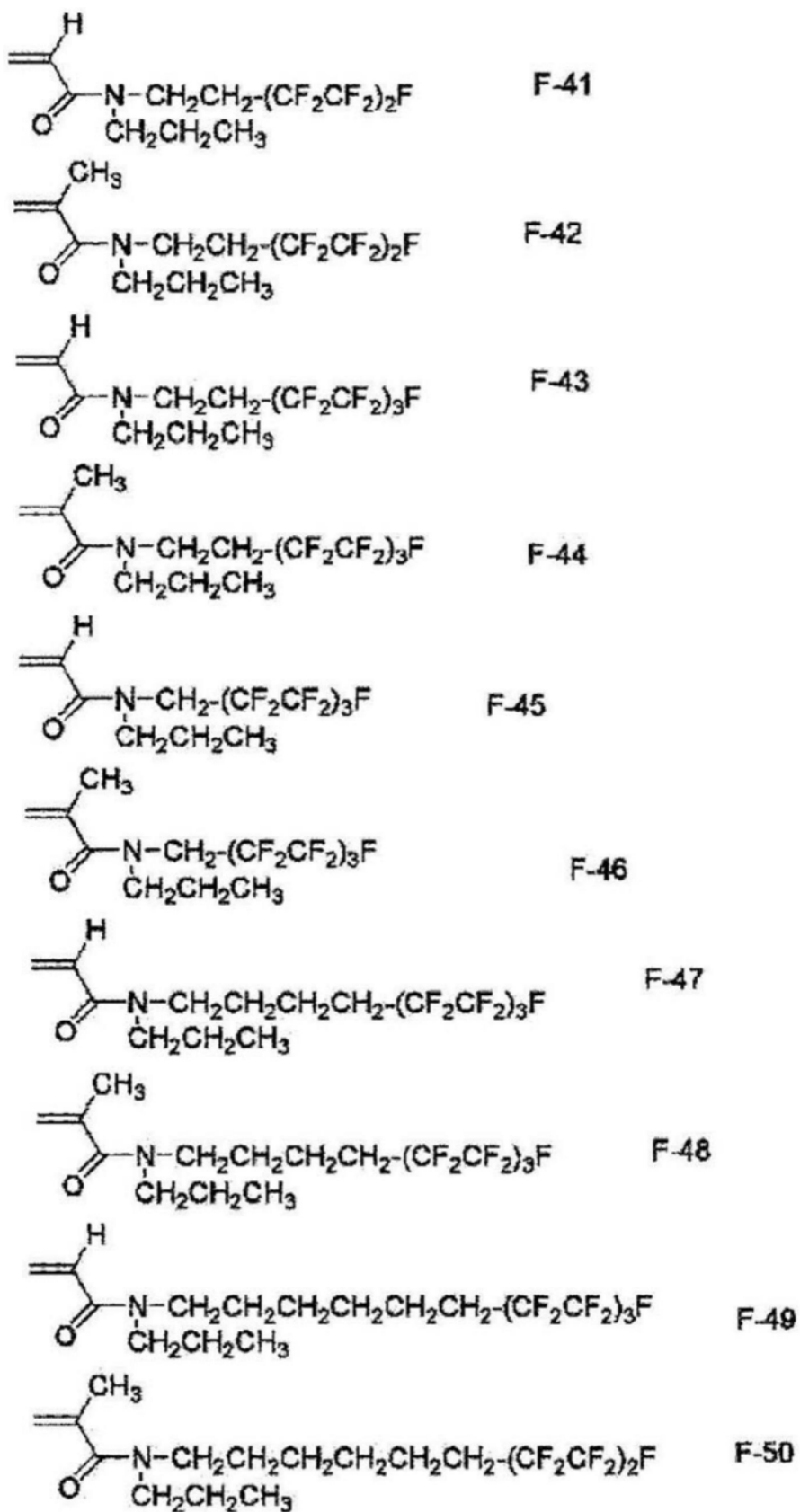
[0577]



[0578] [化学式37]

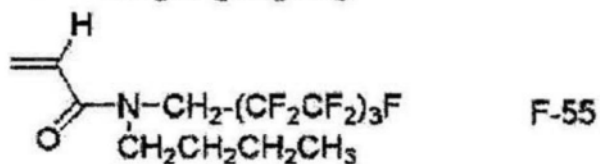
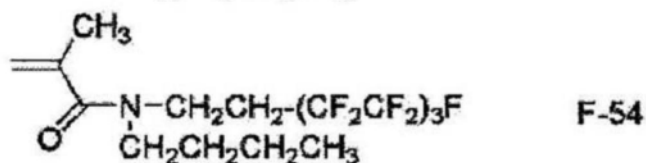
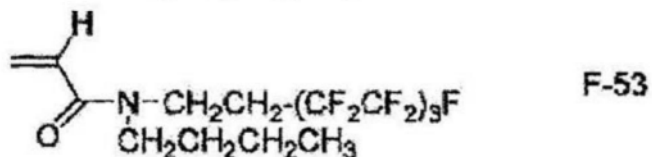
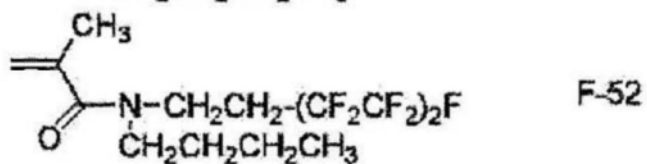
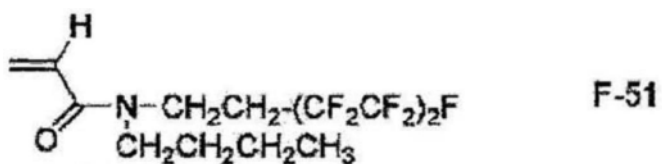


[0580] [化学式38]

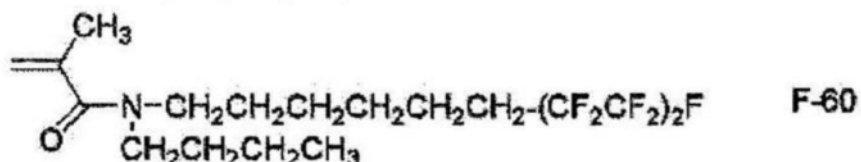
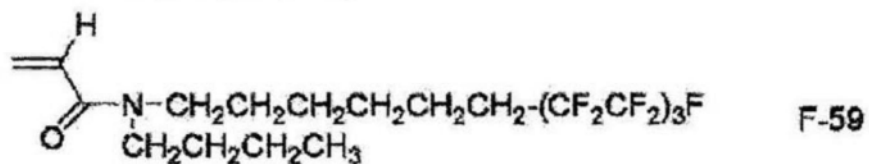
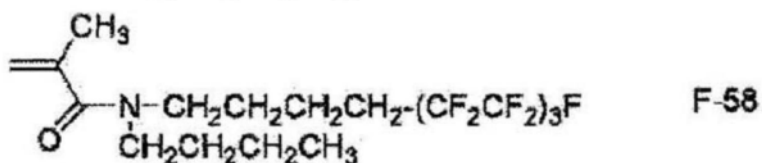
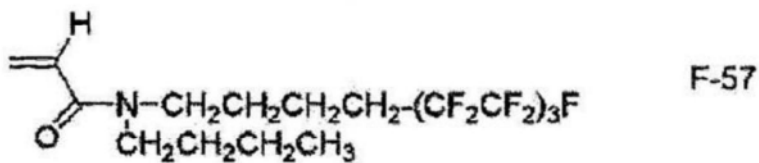
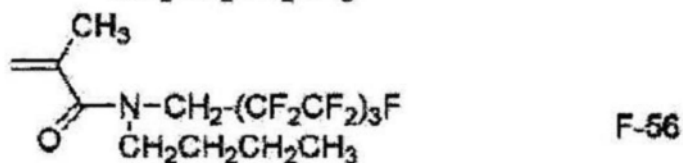


[0581]

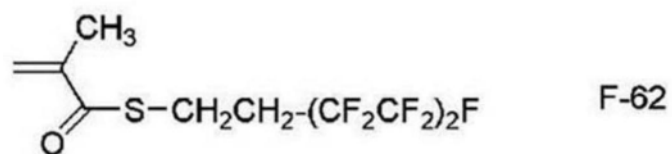
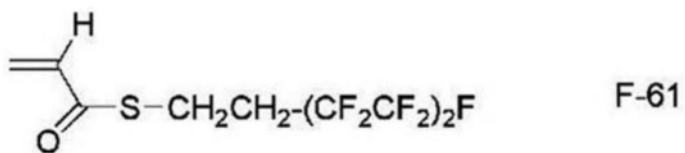
[0582] [化学式39]



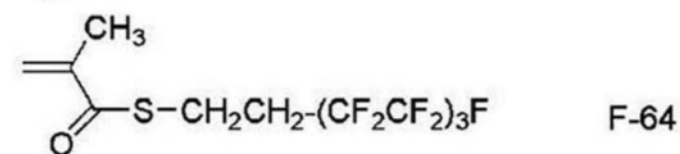
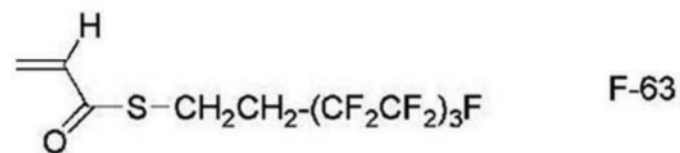
[0583]



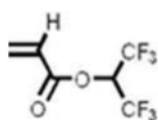
[0584] [化学式40]



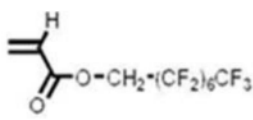
[0585]



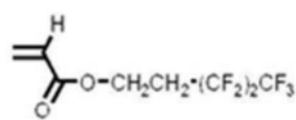
[0586] [化学式41]



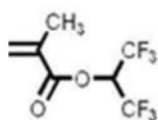
F-65



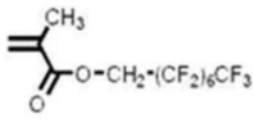
F-75



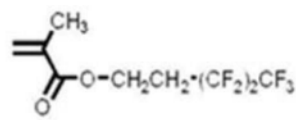
F-85



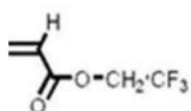
F-66



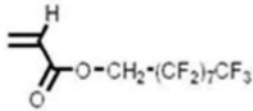
F-76



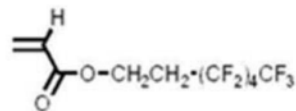
F-86



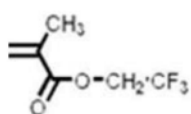
F-67



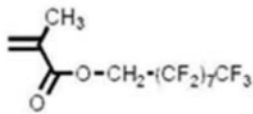
F-77



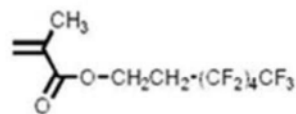
F-87



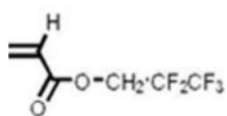
F-68



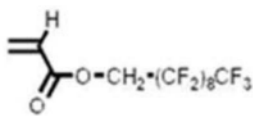
F-78



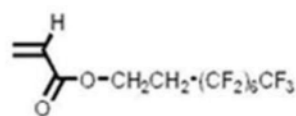
F-88



F-69

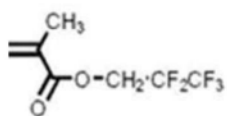


F-79

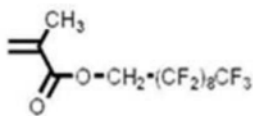


F-89

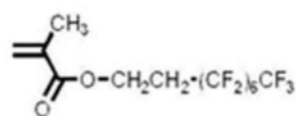
[0587]



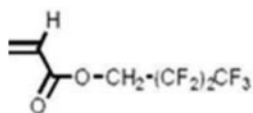
F-70



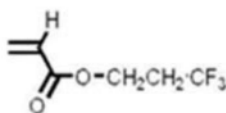
F-80



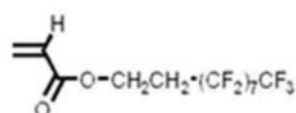
F-90



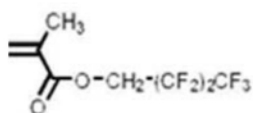
F-71



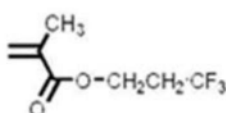
F-81



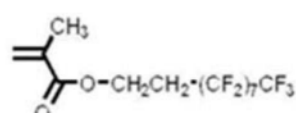
F-91



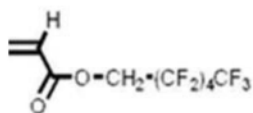
F-72



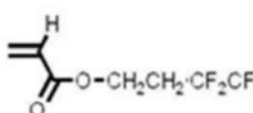
F-82



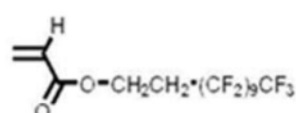
F-92



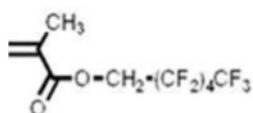
F-73



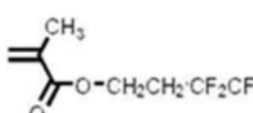
F-83



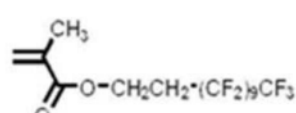
F-93



F-74

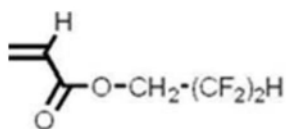


F-84

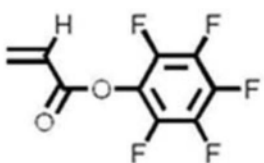


F-94

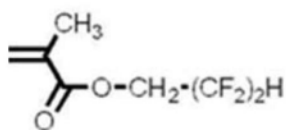
[0588] [化学式42]



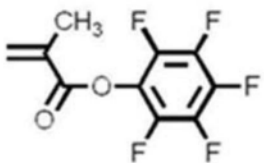
F-95



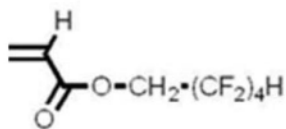
F-104



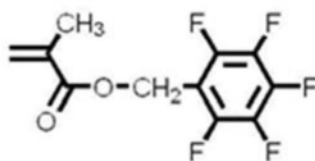
F-96



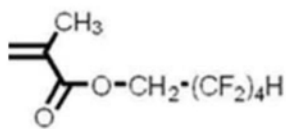
F-105



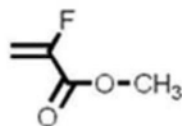
F-97



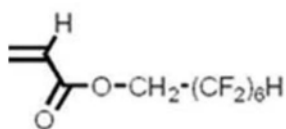
F-106



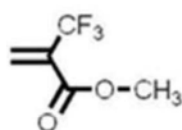
F-98



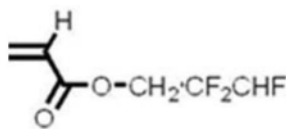
F-107



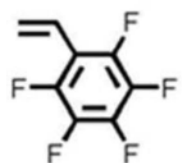
F-99



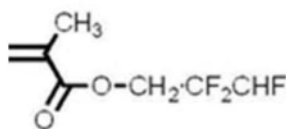
F-108



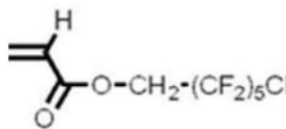
F-100



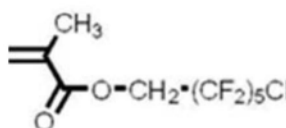
F-109



F-101



F-102



F-103

[0589]

[0590] 从涂布性、机上显影性及机上显影残渣抑制性的观点出发,上述含有氟烷基的共聚物优选包含具有聚环氧烷结构的构成单元,更优选包含由上述式(F1)及式(F2)中的任一化合物形成的构成单元、以及具有聚环氧烷结构的构成单元。

[0591] 上述含有氟烷基的共聚物优选除了由上述式 (F1) 及式 (F2) 中的任一个所表示的化合物形成的构成单元以外,还具有由选自包括聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯的组中的至少一种化合物形成的构成单元。

[0592] 上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯中的聚氧化烯基能够由 $-(OR^{F3})_x-$ 表示, R^{F3} 表示烷基,x表示2以上的整数。作为 R^{F3} ,优选为直链状或支链状的碳原子数2~4的亚烷基。作为直链状或支链状的碳原子数2~4的亚烷基,优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 。x优选2~100的整数。

[0593] 上述聚氧化烯基中,x个“ OR^{F3} ”可以分别相同,也可以不同。即,上述聚氧化烯基可以是两种以上的“ OR^{F3} ”有规则地或不规则地键合的基团。例如,上述聚氧化烯基可以是直链状或支链状的氧亚丙基单元与氧亚乙基单元有规则地或不规则地键合的基团。更具体而言,上述聚氧化烯基可以是直链或支链状的氧亚丙基单元的嵌段物与氧亚乙基单元的嵌段物键合的基团。

[0594] 另外,在聚氧化烯基中可以包含1个或多个连结基团(例如, $-\text{CONH}-\text{Ph}-\text{NHC}=\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 等,其中,Ph表示亚苯基)。

[0595] 上述聚氧化烯基的分子量优选250~3,000。

[0596] 作为上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯,可以使用市售品,也可以使用合成品。

[0597] 上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯例如能够通过利用公知的方法使羟基聚(氧亚烷基)化合物与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、丙烯酸酐等进行反应来合成。

[0598] 作为上述羟基聚(氧亚烷基)化合物,可以使用市售品,例如,可举出ADEKA CORPORATION制造的Adeka(注册商标)Pluronic,ADEKA CORPORATION制造的Adeka Polyether、Union Carbide Corporation制造的Carbowax(注册商标)、The Dow Chemical Company制造的Triton)、DKS Co.Ltd.制造的PEG等。

[0599] 另外,作为聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯,可以使用通过公知的方法合成的聚(氧亚烷基)二丙烯酸酯等。

[0600] 在本发明中所使用的图像记录层中,可以单独使用一种粘合剂聚合物,也可以同时使用两种以上。

[0601] 上述粘合剂聚合物能够以任意量包含在图像记录层中,但是从显影性及UV印刷耐久性的观点出发,图像记录层优选不含上述粘合剂聚合物或上述粘合剂聚合物的含量相对于图像记录层的总质量超过0质量%且20质量%以下,更优选不含上述粘合剂聚合物或上述粘合剂聚合物的含量相对于图像记录层的总质量超过0质量%且10质量%以下,进一步优选不含上述粘合剂聚合物、或上述粘合剂聚合物的含量相对于图像记录层的总质量超过0质量%且5质量%以下,尤其优选不含上述粘合剂聚合物或上述粘合剂聚合物的含量相对于图像记录层的总质量超过0质量%且2质量%以下,最优选不含上述粘合剂聚合物。

[0602] -显色剂-

[0603] 上述图像记录层优选包含显色剂,更优选包含酸显色剂。并且,作为显色剂,优选包含无色化合物。

[0604] 本发明中所使用的“显色剂”是指具有通过光、酸等刺激显色或脱色并使图像记录

层的颜色改变的性质的化合物,并且,“酸显色剂”是指具有通过在接受了受电子性化合物(例如,酸等质子)的状态下进行加热而显色或脱色并使图像记录层的颜色改变的性质的化合物。作为酸显色剂,尤其具有内酯、内酰胺、磺内酯、螺吡喃、酯、酰胺等部分骨架,优选为与受电子性化合物接触时,这些部分骨架快速开环或裂解的无色化合物。

[0605] 作为这种酸显色剂的例,可举出3,3-双(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐(称为“结晶紫内酯”)、3,3-双(4-二甲氨基苯基)苯酐、3-(4-二甲氨基苯基)-3-(4-二乙氨基-2-甲苯基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二甲氨基苯基)-3-(1,2-二甲基吡啶-3-基)苯酐、3-(4-二甲氨基苯基)-3-(2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-5-二甲氨基苯酐、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3,3-双(9-乙吡唑-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3,3-双(2-苯基吡啶-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二甲氨基苯基)-3-(1-甲基吡咯-3-基)-6-二甲氨基苯酐、

[0606] 3,3-双[1,1-双(4-二甲氨基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3,3-双[1,1-双(4-吡咯烷并苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴苯酐、3,3-双[1-(4-二甲氨基苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3,3-双[1-(4-吡咯烷并苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯-2-基]-3-(4-二乙氨基苯基)苯酐、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯-2-基]-3-(4-N-乙基-N-苯氨基苯基)苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3-(2-甲基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐等苯酐类、

[0607] 4,4-双-二甲氨基苯并丙醇苄醚、N-卤苯基-无色金黄氨(leuco-auramine)、N-2,4,5-三氯苯基无色金黄氨、罗丹明-B-苯氨基内酰氨、罗丹明-(4-硝苯氨基)内酰氨、罗丹明-B-(4-氯苯氨基)内酰氨、3,7-双(二乙氨基)-10-苯甲酰基啡啉、苯甲酰基无色亚甲蓝、4-硝基苯甲酰基亚甲蓝、

[0608] 3,6-二甲氧荧烷、3-二甲氨基-7-甲氧荧烷、3-二乙氨基-6-甲氧荧烷、3-二乙氨基-7-甲氧荧烷、3-二乙氨基-7-氯荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-二乙氨基-6,7-二甲荧烷、3-N-己基-N-正丁氨基-7-甲基荧烷、3-二乙氨基-7-二苄氨基荧烷、3-二乙氨基-7-辛氨基荧烷、3-二乙氨基-7-二-正己氨基荧烷、3-二乙氨基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(3'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(2',3'-二氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(3'-三氟甲基苯氨基)荧烷、3-二-正丁氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧烷、3-二-正丁氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-N-异戊基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、

[0609] 3-N-正己基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-甲氧基-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-乙氧基-7-苯氨基荧烷、3-吡咯烷并-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-氢吡啶基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-吗啉基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二-正戊氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-乙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丙基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丁基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-异丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-异丁

基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-异戊基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-正己基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-环己基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-环己基-N-正丙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-环己基-N-正丁基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-环己基-N-正己氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-环己基-N-正辛氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、

[0610] 3-N-(2'-甲氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-异丁氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(3'-乙氧丙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(3'-乙氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(2'-四氢糠基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-N-(4'-甲苯基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基萘、3-二乙氨基-6-乙基-7-苯氨基萘、3-二乙氨基-6-甲基-7-(3'-甲苯氨基)萘、3-二乙氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)萘、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)萘、3-二-正丁氨基-7-(2',6'-二甲苯氨基)萘、2,2-双[4'-(3-N-环己基-N-甲氨基-6-甲基萘)-7基氨基苯基]丙烷、3-[4'-(4-苯氨基)氨基苯基]氨基-6-甲基-7-氯萘、3-[4'-(二甲氨基苯基)]氨基-5,7-二甲萘等的萘类、

[0611] 3-(2-甲基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-正丙氧羰氨基-4-二-正丙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-甲氨基-4-二-正丙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-甲基-4-二-正己氨基苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4,7-二氮杂苯酐、3,3-双(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-4-氮杂苯酐、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-己氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-苯基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-丁氧基-4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-苯基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-甲基-螺-二萘并吡喃、3-乙基-螺-二萘并吡喃、3-苯基-螺-二萘并吡喃、3-苄基-螺-二萘并吡喃、3-甲基-萘并-(3-甲氧苯并)螺吡喃、3-丙基-螺-二萘并吡喃、3,6-双(二甲氨基)苐-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)苯酐、3,6-双(二乙氨基)苐-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)苯酐等的苯酐类、

[0612] 除此之外,2'-苯氨基-6'-(N-乙基-N-异戊基)氨基-3'-甲基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、2'-苯氨基-6'-(N-乙-N-(4-甲苯基))氨基-3'-甲螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、3'-N,N-二苄氨基-6'-N,N-二乙氨基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、2'-(N-甲基-N-苯基)氨基-6'-(N-乙基-N-(4-甲苯基))氨基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮等。

[0613] 其中,从显色性的观点出发,本发明中所使用的显色剂优选选自包括螺吡喃化合物、螺噁嗪化合物、螺内酯化合物及螺内酰胺化合物的组中的至少一种化合物。

[0614] 从可见性的观点出发,作为显色后的色素的色相,优选为绿、蓝或黑。

[0615] 并且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述酸显色剂优选为无色色

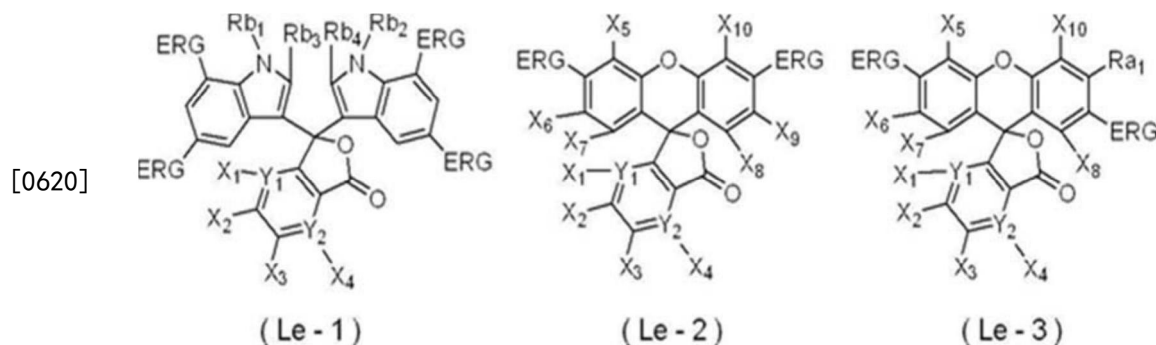
素。

[0616] 作为上述无色色素,只要是具有无色结构的色素,则并无特别限制,但是优选具有螺结构,更优选具有螺内酯环结构。

[0617] 并且,作为上述无色色素,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选为具有苯酐结构或荧光黄母体结构的无色色素。

[0618] 而且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述具有苯酐结构或荧光黄母体结构的无色色素优选为由下述式(Le-1)~式(Le-3)中的任一个表示的化合物,更优选为由下述式(Le-2)表示的化合物。

[0619] [化学式43]



[0621] 式(Le-1)~式(Le-3)中,ERG分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯氨基, $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或一价的有机基团, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示C或N,在 Y_1 为N的情况下, X_1 不存在,在 Y_2 为N的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基。

[0622] 作为式(Le-1)~式(Le-3)的ERG中的给电子基团,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选为氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、烷氧基、芳氧基或烷基,更优选为氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、烷氧基或芳氧基,进一步优选为芳基氨基、单烷基单芳基氨基或二芳基氨基,尤其优选为芳基氨基或单烷基单芳基氨基。

[0623] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-1)~式(Le-3)中的 $X_1 \sim X_4$ 分别独立地优选为氢原子或氯原子,更优选为氢原子。

[0624] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-2)或式(Le-3)中的 $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地优选为氢原子、卤原子、烷基、芳基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基或氰基,更优选为氢原子、卤原子、烷基、芳基、烷氧基或芳氧基,进一步优选为氢原子、卤原子、烷基或芳基,尤其优选为氢原子。

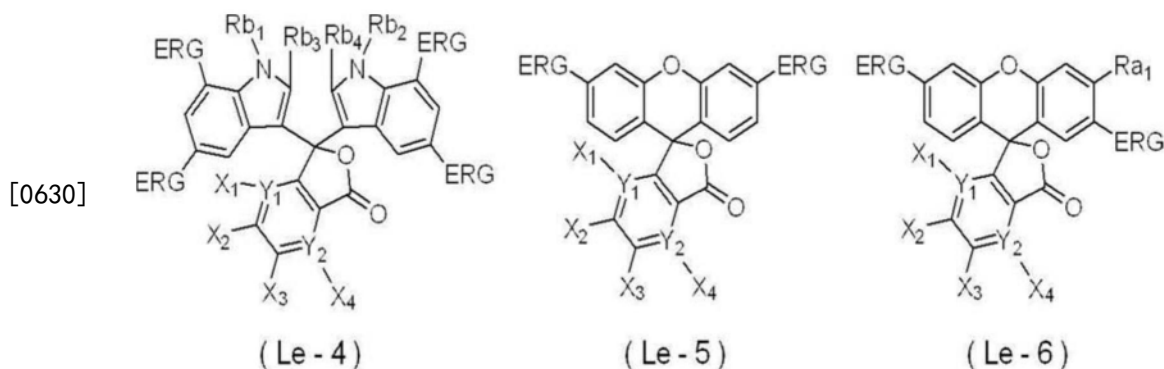
[0625] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-1)~式(Le-3)中的 Y_1 及 Y_2 优选至少一者为C,更优选 Y_1 及 Y_2 这两者为C。

[0626] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-1)~式(Le-3)中的 Ra_1 优选为烷基或烷氧基,更优选为烷氧基,尤其优选为甲氧基。

[0627] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-1)~式(Le-3)中的 $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地优选为氢原子或烷基,更优选为烷基,尤其优选为甲基。

[0628] 并且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述具有苯酞结构或荧光黄母体结构的无色色素更优选为由下述式(Le-4)~式(Le-6)中的任一个表示的化合物,进一步优选为由下述式(Le-5)表示的化合物。

[0629] [化学式44]

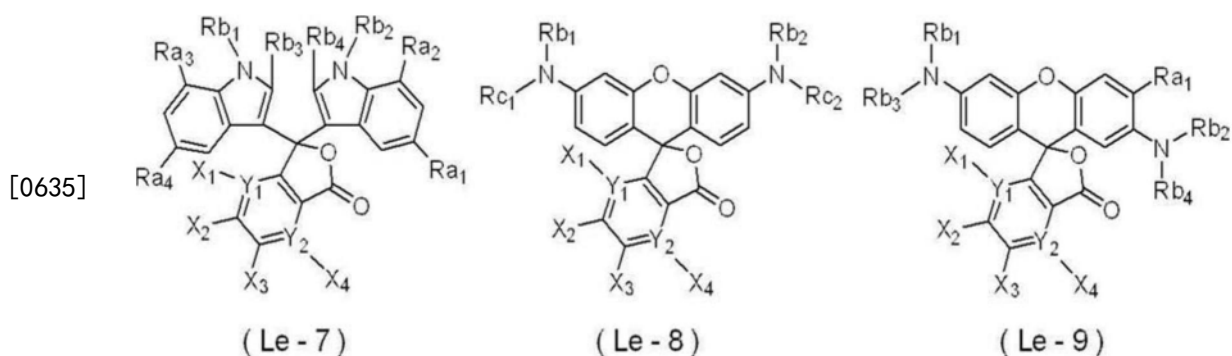


[0631] 式(Le-4)~式(Le-6)中,ERG分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯氨基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示C或N,在 Y_1 为N的情况下, X_1 不存在,在 Y_2 为N的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基。

[0632] 式(Le-4)~式(Le-6)中的ERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 及 $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别与式(Le-1)~式(Le-3)中的ERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 及 $Rb_1 \sim Rb_4$ 含义相同,优选方式也相同。

[0633] 而且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述具有苯酞结构或荧光黄母体结构的无色色素进一步优选为由下述式(Le-7)~式(Le-9)中的任一个表示的化合物,尤其优选为由下述式(Le-8)表示的化合物。

[0634] [化学式45]



[0636] 式(Le-7)~式(Le-9)中, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯氨基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示C或N,在 Y_1 为N的情况下, X_1 不存在,在 Y_2 为N的情况下, X_4 不存在, $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基, Rc_1 及 Rc_2 分别独立地表示芳基。

[0637] 式(Le-7)~式(Le-9)中的 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及 Y_2 与式(Le-1)~式(Le-3)中的 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及 Y_2 含义相同,优选方式也相同。

[0638] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-7)~式(Le-9)中的 $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地优选为烷基或烷氧基,更优选为烷氧基,尤其优选为甲氧基。

[0639] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-7)~式(Le-9)中的 $Rb_1 \sim Rb_4$

分别独立地优选为氢原子、烷基、或者烷基或烷氧基所取代的芳基,更优选为氢原子或烷基,尤其优选为氢原子或甲基。

[0640] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-8)中的 Rc_1 及 Rc_2 分别独立地优选为苯基或烷基苯基,更优选为苯基。

[0641] 并且,在式(Le-8)中,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选 $X_1 \sim X_4$ 为氢原子, Y_1 及 Y_2 为C。

[0642] 而且,在式(Le-8)中,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, Rb_1 及 Rb_2 分别独立地优选为氢原子、烷基、或者烷基或烷氧基所取代的芳基,更优选为氢原子或烷基。

[0643] 式(Le-1)~式(Le-9)中的烷基可以是直链,也可以具有支链,还可以具有环结构。

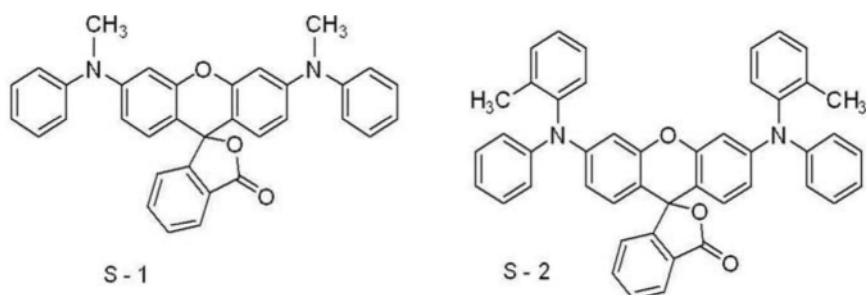
[0644] 并且,式(Le-1)~式(Le-9)中的烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~8,进一步优选为1~4,尤其优选为1或2。

[0645] 式(Le-1)~式(Le-9)中的芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~10,尤其优选为6~8。

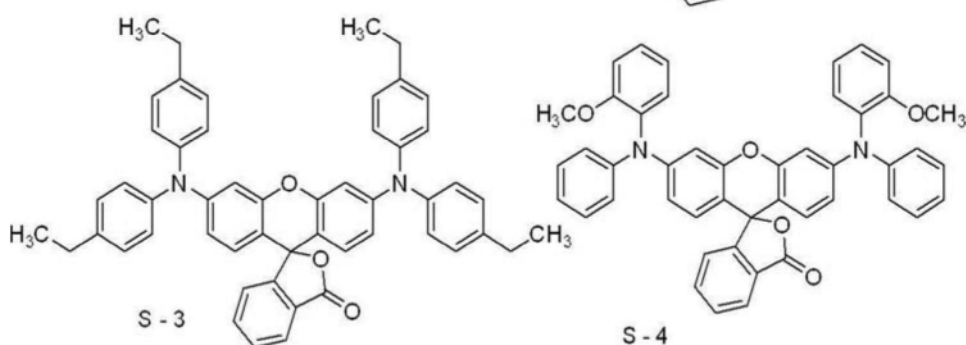
[0646] 并且,式(Le-1)~式(Le-9)中的一价的有机基团、烷基、芳基、二烷基苯氨基、烷基氨基、烷氧基等各基团可以具有取代基。作为取代基,可举出烷基、芳基、卤原子、氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基等。并且,这些取代基可以进一步被这些取代基取代。

[0647] 作为可优选使用的上述具有苯酞结构或荧光黄母体结构的无色色素,可举出以下化合物。

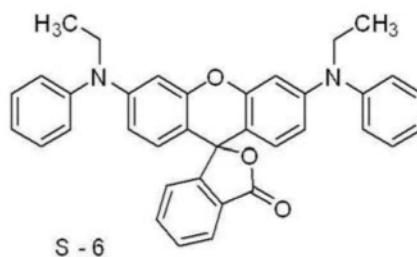
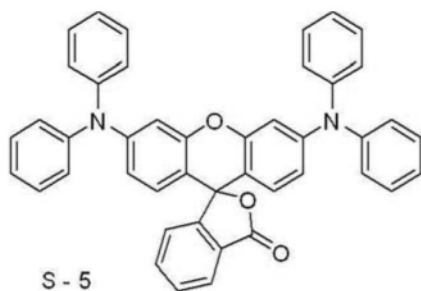
[0648] [化学式46]



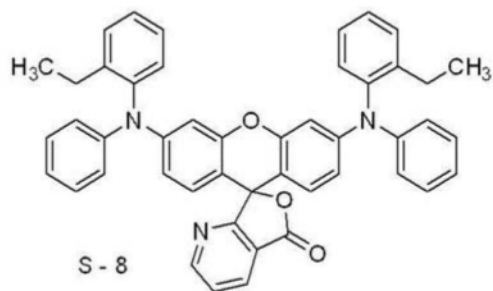
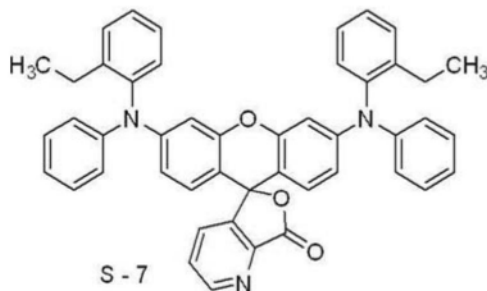
[0649]



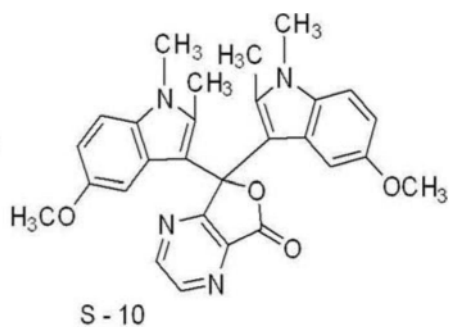
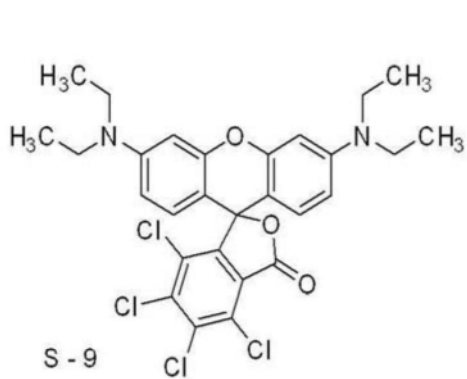
[0650] [化学式47]



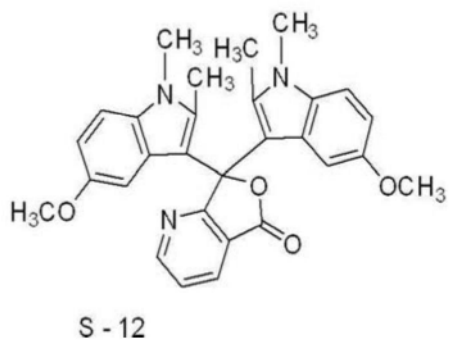
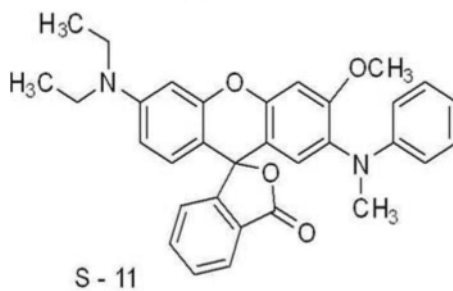
[0651]



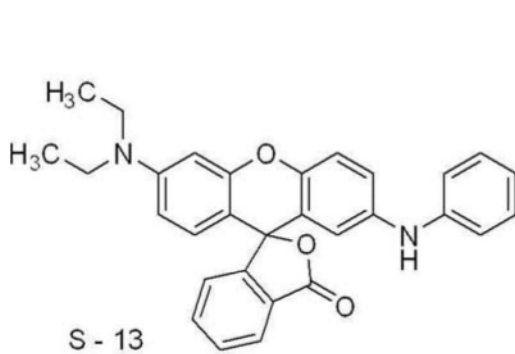
[0652] [化学式48]



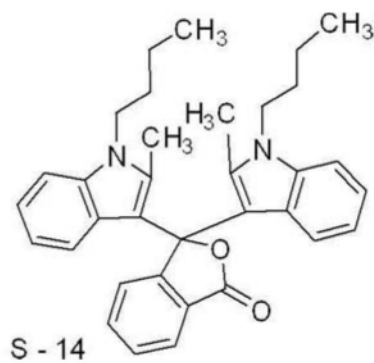
[0653]



[0654] [化学式49]

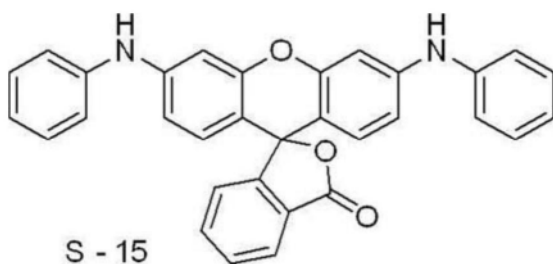


[0655]



[0656] [化学式50]

[0657]

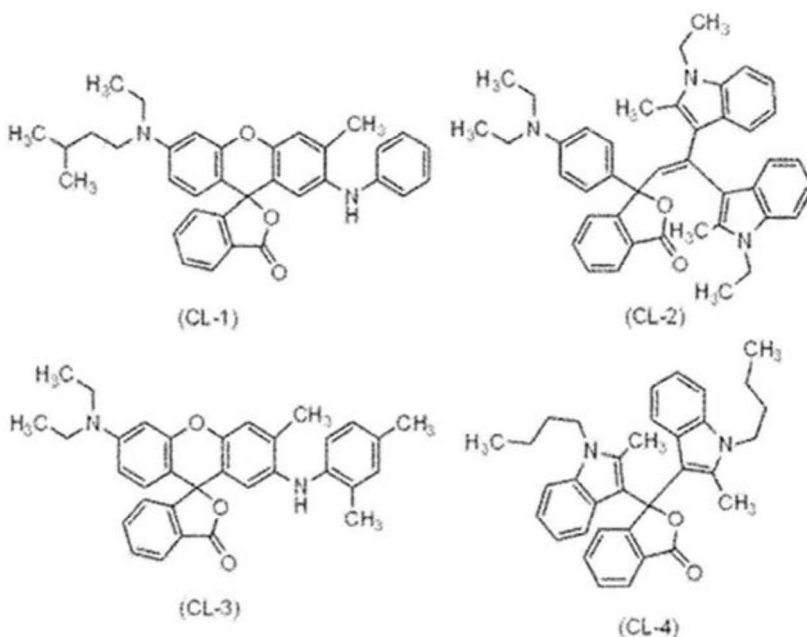


[0658] 也可以使用已上市的产品作为酸显色剂,可举出ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114(以上为Fukui Yamada Chemical Co.,Ltd.制造)、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107(以上为HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8(以上为YAMAMOTO CHEMICALS INC.制造)、结晶紫内酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)等。这些市售品中,ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、结晶紫内酯的所形成的膜的可见光吸收率良好,因此优选。

[0659] 作为可优选使用的无色色素,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,可举出以下化合物。

[0660] [化学式51]

[0661]



[0662] 这些显色剂可以单独使用一种,还能够组合使用两种以上的成分。

[0663] 相对于图像记录层的总质量,显色剂的含量优选为0.5质量%~10质量%,更优选为1质量%~5质量%。

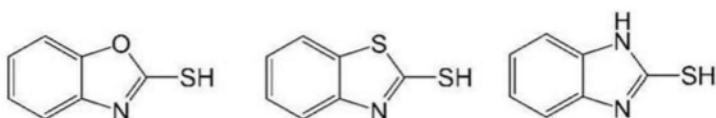
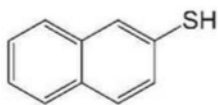
[0664] -链转移剂-

[0665] 本发明中所使用的图像记录层可含有链转移剂。链转移剂有助于改善平版印刷版中的印刷耐久性。

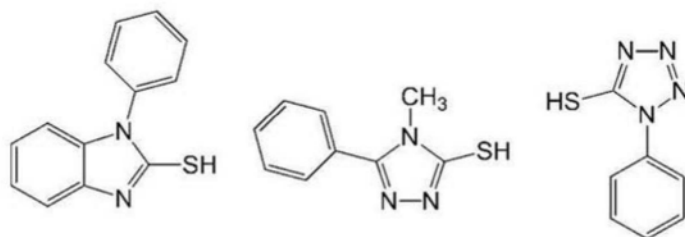
[0666] 作为链转移剂,优选硫醇化合物,从沸点(难挥发性)的观点出发,更优选碳原子数7以上的硫醇,进一步优选在芳香环上具有巯基的化合物(芳香族硫醇化合物)。上述硫醇化合物优选为单官能硫醇化合物。

[0667] 作为链转移剂,具体而言,可举出下述化合物。

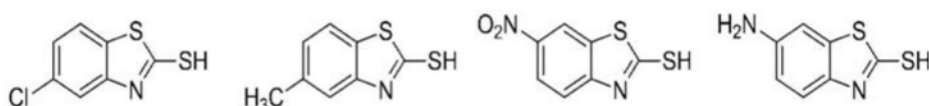
[0668] [化学式52]



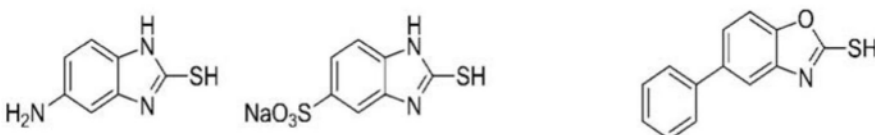
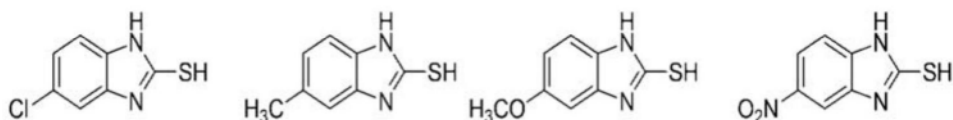
[0669]



[0670] [化学式53]

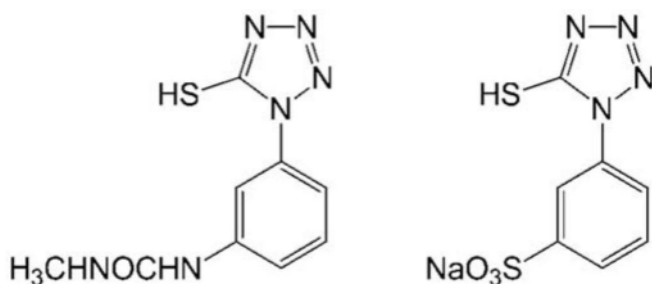


[0671]

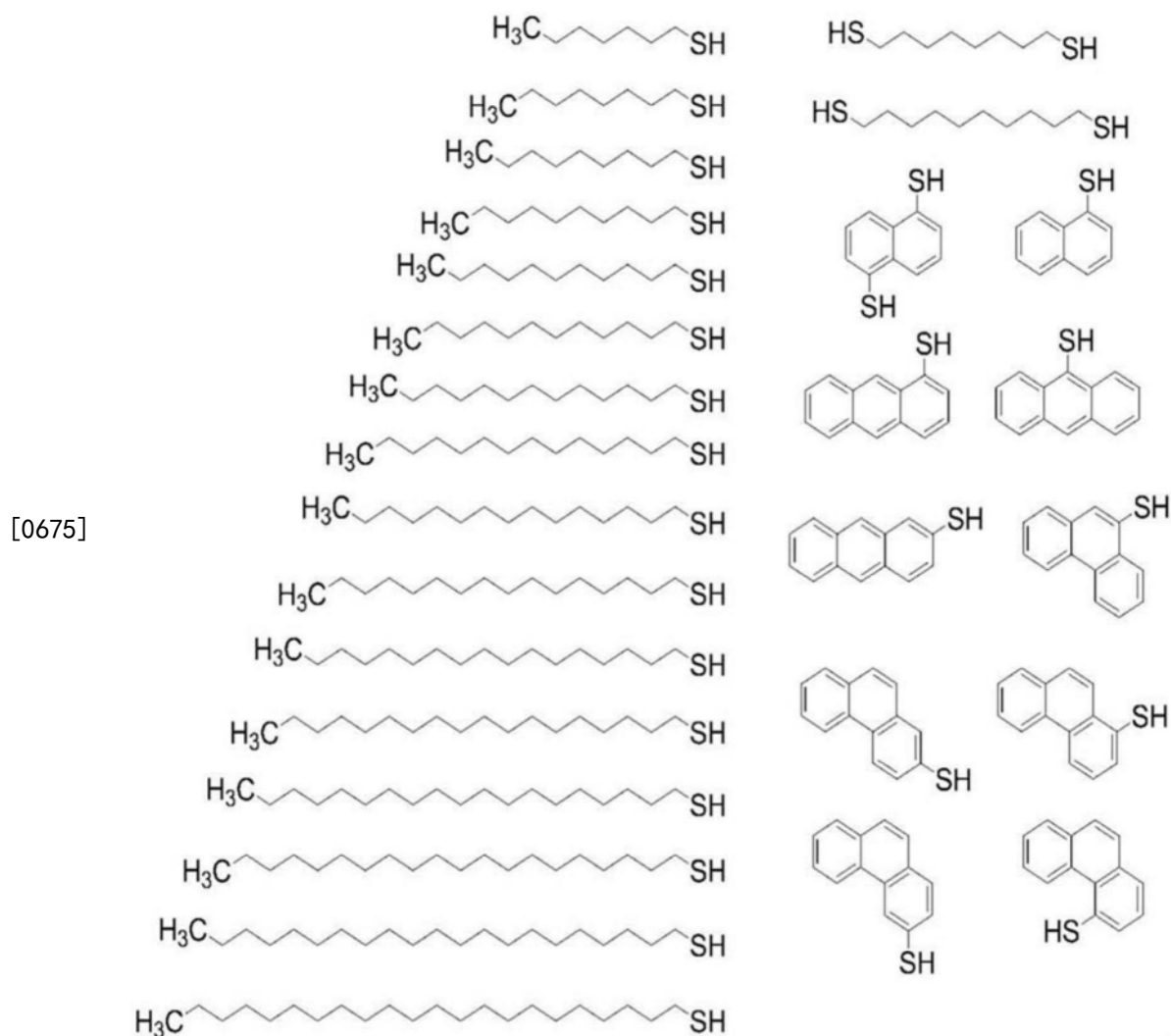


[0672] [化学式54]

[0673]



[0674] [化学式55]



[0676] 链转移剂可以仅添加一种,也可以同时使用两种以上。

[0677] 链转移剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%~50质量%,更优选为0.05质量%~40质量%,进一步优选为0.1质量%~30质量%。

[0678] -低分子亲水性化合物-

[0679] 为了抑制印刷耐久性的下降并且提高显影性,图像记录层可以含有低分子亲水性化合物。低分子亲水性化合物优选分子量小于1,000的化合物,更优选分子量小于800的化合物,进一步优选分子量小于500的化合物。

[0680] 作为低分子亲水性化合物,例如作为水溶性有机化合物,可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇类及其醚或酯衍生物类、甘油、季戊四醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等多元醇类、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺等有机胺类及其盐、烷基磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸等有机磺酸类及其盐、烷基氨基磺酸等有机氨基磺酸类及其盐、烷基硫酸、烷基醚硫酸等有机硫酸类及其盐、苯基膦酸等有机膦酸类及其盐、酒石酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、葡萄糖酸、氨基酸类等有机羧酸类及其盐、甜菜碱类等。

[0681] 作为低分子亲水性化合物,优选含有选自包括多元醇类、有机硫酸盐类、有机磺酸盐类及甜菜碱类的组中的至少一种。

[0682] 作为有机磺酸盐类的具体例,可举出正丁基磺酸钠、正己基磺酸钠、2-乙基己基磺

酸钠、环己基磺酸钠、正辛基磺酸钠等烷基磺酸盐；5,8,11-三氧杂十五烷-1-磺酸钠、5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、13-乙基-5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、5,8,11,14-四氧杂二十四烷-1-磺酸钠等包含氧化乙烯链的烷基磺酸盐；苯磺酸钠、对甲苯磺酸钠、对羟基苯磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠、1-萘基磺酸钠、4-羟基萘磺酸钠、1,5-萘二磺酸二钠、1,3,6-萘三磺酸三钠等芳基磺酸盐、日本特开2007-276454号公报的0026~0031段及日本特开2009-154525号公报的0020~0047段中所记载的化合物等。盐可以是钾盐、锂盐。

[0683] 作为有机硫酸盐类,可举出聚环氧乙烷的烷基、烯基、炔基、芳基或杂环单醚的硫酸盐。氧化乙烯单元的数量优选为1~4,盐优选钠盐、钾盐或锂盐。作为具体例,可举出日本特开2007-276454号公报的0034~0038段中所记载的化合物。

[0684] 作为甜菜碱类,优选为针对氮原子的烃取代基的碳原子数为1~5的化合物,作为具体例,可举出三甲基铵醋酸盐、二甲基丙基铵醋酸盐、3-羟基-4-三甲基铵丁酸盐、4-(1-吡啶基)丁酸盐、1-羟基乙基-1-咪唑醋酸盐、三甲基铵甲烷磺酸盐、二甲基丙基铵甲烷磺酸盐、3-三甲基铵基-1-丙烷磺酸盐、3-(1-吡啶基)-1-丙烷磺酸盐等。

[0685] 低分子亲水性化合物由于其疏水性部分的结构较小且几乎无表面活性作用,因此润版液不会渗透图像记录层曝光部(图像部)而使图像部的疏水性或皮膜强度降低,从而能够良好地维持图像记录层的墨液接受性和印刷耐久性。

[0686] 低分子亲水性化合物的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.5质量%~20质量%,更优选为1质量%~15质量%,进一步优选为2质量%~10质量%。在该范围内可获得良好的显影性和印刷耐久性。

[0687] 低分子亲水性化合物可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0688] -增感剂-

[0689] 为了提高着墨性,图像记录层可以含有磷化合物、含氮低分子化合物、含铵基聚合物等增感剂。尤其,在保护层含有无机层状化合物的情况下,这些化合物作为无机层状化合物的表面覆盖剂而发挥作用,能够抑制因无机层状化合物而印刷中途的着墨性下降。

[0690] 作为增感剂,优选同时使用磷化合物、含氮低分子化合物及含铵基聚合物,更优选同时使用磷化合物、季铵盐类及含铵基聚合物。

[0691] 作为磷化合物,可举出日本特开2006-297907号公报及日本特开2007-50660号公报中所记载的磷化合物。作为具体例,可举出四丁基碘化磷、丁基三苯基溴化磷、四苯基溴化磷、1,4-双(三苯基膦)丁烷二(六氟磷酸盐)、1,7-双(三苯基膦)庚烷硫酸盐、1,9-双(三苯基膦)壬烷二磺酸盐等。

[0692] 作为含氮低分子化合物,可举出胺盐类、季铵盐类。并且,还可举出咪唑啉鎓盐类、苯并咪唑啉鎓盐类、吡啶鎓盐类、喹啉鎓盐类。其中,优选季铵盐类及吡啶鎓盐类。作为具体例,可举出六氟磷酸四甲基铵盐、六氟磷酸四丁基铵、对甲苯磺酸十二烷基三甲基铵、六氟磷酸苄基三乙基铵、六氟磷酸苄基二甲基辛基铵、六氟磷酸苄基二甲基十二烷基铵、日本特开2008-284858号公报的0021~0037段、日本特开2009-90645号公报的0030~0057段中所记载的化合物等。

[0693] 作为含铵基聚合物,只要在其结构中具有铵基即可,优选为在侧链含有5摩尔%~80摩尔%的具有铵基的(甲基)丙烯酸酯来作为共聚成分的聚合物。作为具体例,可举出日

本特开2009-208458号公报的0089~0105段中所记载的聚合物。

[0694] 关于含铵基聚合物,通过日本特开2009-208458号公报中所记载的测定方法求出的比浓粘度(单位:ml/g)的值优选为5~120的范围,更优选为10~110的范围,尤其优选为15~100的范围。在将上述比浓粘度换算为重均分子量(Mw)的情况下,优选为10,000~150,000,更优选为17,000~140,000,尤其优选为20,000~130,000。

[0695] 以下,示出含铵基聚合物的具体例。

[0696] (1) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯对甲苯磺酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比10/90,Mw4.5万)

[0697] (2) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0698] (3) 2-(乙基二甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯对甲苯磺酸盐/甲基丙烯酸己酯共聚物(摩尔比30/70,Mw4.5万)

[0699] (4) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/2-乙基己基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0700] (5) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=甲基硫酸盐/甲基丙烯酸己酯共聚物(摩尔比40/60,Mw7.0万)

[0701] (6) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比25/75,Mw6.5万)

[0702] (7) 2-(丁基二甲基铵)丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.5万)

[0703] (8) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=13-乙基-5,8,11-三氧杂-1-十七烷磺酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw7.5万)

[0704] (9) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯/2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基甲基丙烯酸丙酯共聚物(摩尔比15/80/5,Mw6.5万)

[0705] 增感剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%~30.0质量%,更优选为0.1质量%~15.0质量%,尤其优选为1质量%~10质量%。

[0706] -其他成分-

[0707] 在图像记录层中能够含有表面活性剂、聚合抑制剂、高级脂肪酸衍生物、增塑剂、无机粒子、无机层状化合物等来作为其他成分。具体而言,能够参考日本特开2008-284817号公报的0114~0159段的记载。

[0708] -图像记录层的形成-

[0709] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层例如能够通过如下方式形成:如日本特开2008-195018号公报的0142~0143段中所记载,将必要的上述各成分分散或溶解于公知的溶剂中来制备涂布液,通过棒涂机涂布等公知的方法将涂布液涂布于支承体上并进行干燥。

[0710] 作为溶剂,能够使用公知的溶剂。具体而言,例如,可举出水、丙酮、甲基乙基酮(2-丁酮)、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、1-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-

1-丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。溶剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。涂布液中的固体成分浓度优选为1~50质量%左右。

[0711] 涂布、干燥后的图像记录层的涂布量(固体成分)根据用途而不同,但是从获得良好的灵敏度和图像记录层的良好皮膜特性的观点出发,优选 $0.3\text{g/m}^2 \sim 3.0\text{g/m}^2$ 。

[0712] <铝支承体>

[0713] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的铝支承体能够从公知的平版印刷版原版用铝支承体中适当选择而使用。以下,还将铝支承体简称为“支承体”。

[0714] 作为铝支承体,优选具有亲水性表面的铝支承体(以下,还称为“亲水性铝支承体”)。

[0715] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的铝支承体中,从划痕污染抑制性的观点出发,铝支承体的图像记录层侧的表面上的基于空中水滴法的与水的接触角优选为 110° 以下,更优选为 90° 以下,进一步优选为 80° 以下,更进一步优选为 50° 以下,尤其优选为 30° 以下,尤其优选为 20° 以下,最优选为 10° 以下。

[0716] 本发明中,铝支承体的图像记录层侧的表面上的基于空中水滴法的与水的接触角通过以下方法来测定。

[0717] 将平版印刷版原版浸渍于能够去除图像记录层的溶剂(例如,图像记录层用涂布液中所使用的溶剂)中,用海绵及棉布中的至少一者刮除图像记录层,并将图像记录层溶解于溶剂中,由此使铝支承体的表面暴露。

[0718] 关于暴露的铝支承体的图像记录层侧的表面上的与水的接触角,作为测定装置通过全自动接触角测定仪(例如,Kyowa Interface Science Co.,Ltd制造的DM-501),作为 25°C 条件下的表面上的水滴的接触角(0.2秒之后)来测定。

[0719] 作为本发明中的铝支承体,优选通过公知的方法进行粗糙化处理,并进行了阳极氧化处理的铝板。即,本发明中的铝支承体优选具有铝板和配置于铝板上的铝的阳极氧化皮膜。

[0720] 以下示出本发明中所使用的铝支承体的优选方式的一例(还将本一例所涉及的铝支承体称为“支承体(1)”)。

[0721] 即,支承体(1)具有铝板和配置于上述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,上述阳极氧化皮膜位于比上述铝板更靠上述图像记录层侧的位置,上述阳极氧化皮膜具有从上述图像记录层侧的表面沿着深度方向延伸的微孔,上述微孔的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过 10nm 且为 100nm 以下,上述阳极氧化皮膜的上述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为 $70 \sim 100$ 。

[0722] 图1是铝支承体12a的一实施方式的示意性剖视图。

[0723] 铝支承体12a具有依次层叠铝板18和铝的阳极氧化皮膜20a(以下,还简称为“阳极氧化皮膜20a”)而成的层叠结构。另外,铝支承体12a中的阳极氧化皮膜20a位于比铝板18更靠图像记录层侧。即,本发明所涉及的平版印刷版原版优选在铝板上依次至少具有阳极氧化皮膜、图像记录层及水溶性树脂层。

[0724] -阳极氧化皮膜-

[0725] 以下,对阳极氧化皮膜20a的优选方式进行说明。

[0726] 阳极氧化皮膜20a为通过阳极氧化处理在铝板18的表面制作的皮膜,并且该皮膜具有与皮膜表面大致垂直且分别均匀地分布的超微细的微孔22a。微孔22a从图像记录层侧的阳极氧化皮膜20a表面(与铝板18侧相反的一侧的阳极氧化皮膜20a表面)沿着厚度方向(铝板18侧)延伸。

[0727] 阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径(平均开口直径)优选超过10nm且为100nm以下。其中,从印刷耐久性、耐污染性及图像视觉辨认性的均衡的观点出发,更优选15nm~60nm,进一步优选20nm~50nm,尤其优选25nm~40nm。孔内部的直径可以比表层宽,也可以比表层窄。

[0728] 若平均直径超过10nm,则印刷耐久性、图像视觉辨认性更优异。并且,若平均直径为100nm以下,则印刷耐久性更优异。

[0729] 关于微孔22a的平均直径,使用倍率15万倍的场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)以N=4张观察阳极氧化皮膜20a的表面,在所获得的4张图像中,测定50处存在于400nm×600nm的范围内的微孔的直径(diameter),并作为算术平均值来计算。

[0730] 另外,在微孔22a的形状并非圆形的情况下,使用圆当量直径。“圆当量直径”是指将开口部的形状假定为具有与开口部的投影面积相同的投影面积的圆时的圆的直径。

[0731] 微孔22a的深度并无特别限制,但是优选10nm~3,000nm,更优选50nm~2,000nm,进一步优选300nm~1,600nm。

[0732] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20a的截面的照片(15万倍),测定25个以上的微孔22a的深度,并将其进行平均而得的值。

[0733] 微孔22a的形状并无特别限制,在图1中为大致直管状(大致圆柱状),但是可以是直径随着朝向深度方向(厚度方向)而变小的圆锥状。并且,微孔22a的底部的形状并无特别限制,可以是曲面状(凸状),也可以是平面状。

[0734] 铝支承体12a的图像记录层侧的表面(阳极氧化皮膜20a的图像记录层侧的表面)的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值优选为70~100。其中,从印刷耐久性、图像视觉辨认性的均衡更优异的观点出发,优选75~100,更优选75~90。

[0735] 关于上述明度 L^* 的测定,使用X-Rite Inc.制造的色彩色差计Spectro Eye进行测定。

[0736] 还优选举出如下方式(以下,还将上述方式所涉及的支承体称为“支承体(2)”):在支承体(1)中,上述微孔由大径孔部和小径孔部构成,上述大径孔部从上述阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1,000nm的位置,上述小径孔部与上述大径孔部的底部连通,且从连通位置延伸至深度20nm~2,000nm的位置,上述大径孔部的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~150nm,上述小径孔部的上述连通位置处的平均直径为13nm以下。

[0737] 图2是铝支承体12a的、与图1所示的铝支承体不同的一实施方式的示意性剖视图。

[0738] 在图2中,铝支承体12b包括铝板18及具有由大径孔部24和小径孔部26构成的微孔22b的阳极氧化皮膜20b。

[0739] 阳极氧化皮膜20b中的微孔22b由大径孔部24和小径孔部26构成,该大径孔部24从阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1000nm(深度D:参考图2)的位置,该小径孔部26与大径孔部24的底部连通,且从连通位置进一步延伸至深度20nm~2,000nm的位置。

[0740] 以下,对大径孔部24和小径孔部26进行详细叙述。

[0741] 大径孔部24的阳极氧化皮膜20b表面中的平均直径与上述的阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径相同,超过10nm且为100nm以下,并且优选范围也相同。

[0742] 大径孔部24的阳极氧化皮膜20b表面中的平均直径的测定方法与阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径的测定方法相同。

[0743] 大径孔部24的底部位于从阳极氧化皮膜表面距深度10nm~1,000nm(以下,还称为深度D)处。即,大径孔部24为从阳极氧化皮膜表面沿着深度方向(厚度方向)延伸至10nm~1,000nm的位置的孔部。上述深度优选10nm~200nm。

[0744] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20b的截面的照片(15万倍),测定25个以上的大径孔部24的深度,并将其进行平均而得的值。

[0745] 大径孔部24的形状并无特别限制,例如,可举出大致直管状(大致圆柱状)及直径随着朝向深度方向(厚度方向)而变小的圆锥状,优选大致直管状。

[0746] 如图2所示,小径孔部26为与大径孔部24的底部连通,且从连通位置进一步沿着深度方向(厚度方向)延伸的孔部。

[0747] 小径孔部26的连通位置处的平均直径优选13nm以下。其中,优选11nm以下,更优选10nm以下。下限并无特别限制,但是通常为5nm以上。

[0748] 关于小径孔部26的平均直径,使用倍率15万倍的FE-SEM以N=4张观察阳极氧化皮膜20a的表面,在所获得的4张图像中,测定存在于400nm×600nm的范围内的微孔(小径孔部)的直径(diameter),并作为算术平均值而获得。另外,在大径孔部的深度深的情况下,可以根据需要,对阳极氧化皮膜20b的上部(具有大径孔部的区域)进行切削(例如,通过氩气进行切削),然后用上述FE-SEM观察阳极氧化皮膜20b的表面,并求出小径孔部的平均直径。

[0749] 另外,在小径孔部26的形状不是圆形的情况下,使用圆当量直径。“圆当量直径”是指将开口部的形状假定为具有与开口部的投影面积相同的投影面积的圆时的圆的直径。

[0750] 小径孔部26的底部位于从与上述大径孔部24的连通位置进一步沿着深度方向延伸至20nm~2,000nm的位置。换言之,小径孔部26为从与上述大径孔部24的连通位置进一步沿着深度方向(厚度方向)延伸的孔部,小径孔部26的深度为20nm~2,000nm。另外,上述深度优选500nm~2,000nm。

[0751] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20b的截面的照片(5万倍),测定25个以上的小径孔部的深度,并将其进行平均而得的值。

[0752] 小径孔部26的形状并无特别限制,例如,可举出大致直管状(大致圆柱状)及直径随着朝向深度方向而变小的圆锥状,优选大致直管状。

[0753] -铝支承体的制造方法-

[0754] 作为本发明中所使用的铝支承体的制造方法,例如,优选依次实施以下工序的制造方法。

[0755] • 粗糙化处理工序:对铝板实施粗糙化处理的工序

[0756] • 阳极氧化处理工序:对经粗糙化处理的铝板进行阳极氧化的工序

[0757] • 扩孔处理工序:使在阳极氧化处理工序中获得的具有阳极氧化皮膜的铝板与酸水溶液或碱水溶液接触,并扩大阳极氧化皮膜中的微孔的直径的工序

[0758] 以下,对各工序的步骤进行详细叙述。

[0759] (粗糙化处理工序)

[0760] 粗糙化处理工序为对铝板的表面实施包括电化学粗糙化处理的粗糙化处理的工序。本工序优选在后述的阳极氧化处理工序之前实施,但是若铝板的表面已具有优选的表面形状,则无需特别实施该工序。

[0761] 关于粗糙化处理,可以仅实施电化学粗糙化处理,但是也可以组合电化学粗糙化处理与机械粗糙化处理和/或化学粗糙化处理来实施。

[0762] 在组合机械粗糙化处理和电化学粗糙化处理的情况下,优选在机械粗糙化处理之后,实施电化学粗糙化处理。

[0763] 电化学粗糙化处理优选在以硝酸或盐酸为主体的水溶液中使用直流电(DC)或交流电(AC)来进行。

[0764] 机械粗糙化处理的方法并无特别限制,但是例如可举出日本特公昭50-40047号公报中所记载的方法。

[0765] 化学粗糙化处理也并无特别限制,可举出公知的方法。

[0766] 优选在机械粗糙化处理之后,实施以下化学蚀刻处理。

[0767] 在机械粗糙化处理之后实施的化学蚀刻处理是为了如下目的而进行:使铝板的表面的凹凸形状的边缘部分光滑,防止印刷时的墨液附着(catching on),从而提高印刷版的耐污染性,并且去除残留在表面上的研磨材料粒子等不必要的物质。

[0768] 作为化学蚀刻处理,可举出使用酸的蚀刻及使用碱的蚀刻,作为在蚀刻效率方面特别优异的方法,可举出使用碱水溶液的化学蚀刻处理(以下,还称为“碱蚀刻处理”)。

[0769] 碱水溶液中所使用的碱剂并无特别限制,但是例如可举出苛性钠、苛性钾、偏硅酸钠、碳酸钠、铝酸钠及葡萄糖酸钠。

[0770] 碱水溶液可以包含铝离子。

[0771] 碱水溶液的碱剂的浓度优选0.01质量%以上,更优选3质量%以上,并且优选30质量%以下。

[0772] 在实施碱蚀刻处理的情况下,为了去除通过碱蚀刻处理产生的产物,优选使用低温的酸性水溶液来实施化学蚀刻处理(以下,还称为“除污处理”)。

[0773] 酸性水溶液中所使用的酸并无特别限制,但是例如可举出硫酸、硝酸及盐酸。并且,酸性水溶液的温度优选20℃~80℃。

[0774] 作为粗糙化处理工序,优选按以下所示的顺序实施A方式或B方式所示的处理的方法。

[0775] ~A方式~

[0776] (2) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第1碱蚀刻处理)

[0777] (3) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第1除污处理)

[0778] (4) 使用了以硝酸为主体的水溶液的电化学粗糙化处理(第1电化学粗糙化处理)

[0779] (5) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第2碱蚀刻处理)

[0780] (6) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第2除污处理)

[0781] (7) 在以盐酸为主体的水溶液中进行电化学粗糙化处理(第2电化学粗糙化处理)

[0782] (8) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第3碱蚀刻处理)

- [0783] (9) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理 (第3除污处理)
- [0784] ~B方式~
- [0785] (10) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理 (第4碱蚀刻处理)
- [0786] (11) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理 (第4除污处理)
- [0787] (12) 使用了以盐酸为主体的水溶液的电化学粗糙化处理 (第3电化学粗糙化处理)
- [0788] (13) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理 (第5碱蚀刻处理)
- [0789] (14) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理 (第5除污处理)
- [0790] 根据需要,可以在上述A方式的 (2) 处理前或B方式的 (10) 处理前,实施 (1) 机械粗糙化处理。
- [0791] 第1碱蚀刻处理及第4碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 30\text{g}/\text{m}^2$,更优选 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [0792] 作为A方式中的第1电化学粗糙化处理中所使用的以硝酸为主体的水溶液,可举出在使用了直流电或交流电的电化学粗糙化处理中使用的水溶液。例如,可举出在 $1 \sim 100\text{g}/\text{L}$ 的硝酸水溶液中添加硝酸铝、硝酸钠或硝酸铵等而获得的水溶液。
- [0793] 作为A方式中的第2电化学粗糙化处理及B方式中的第3电化学粗糙化处理中所使用的以盐酸为主体的水溶液,可举出在使用了通常的直流电或交流电的电化学粗糙化处理中使用的水溶液。例如,可举出在 $1\text{g}/\text{L} \sim 100\text{g}/\text{L}$ 的盐酸水溶液中添加 $0\text{g}/\text{L} \sim 30\text{g}/\text{L}$ 的硫酸而获得的水溶液。另外,可以在该溶液中进一步添加硝酸铝、硝酸钠及硝酸铵等硝酸离子;氯化铝、氯化钠及氯化铵等盐酸离子。
- [0794] 电化学粗糙化处理的交流电源波形能够使用正弦波、矩形波、梯形波及三角形波等。频率优选 $0.1\text{Hz} \sim 250\text{Hz}$ 。
- [0795] 图3是表示电化学粗糙化处理中所使用的交变波形电流波形图的一例的图表。
- [0796] 在图3中, t_a 为阳极反应时间, t_c 为阴极反应时间, t_p 为电流从0达到峰值为止的时间, I_a 为阳极循环侧的峰值时的电流, I_c 为阴极循环侧的峰值时的电流, I_a 为铝板的阳极反应的电流, I_c 为铝板的阴极反应的电流。在梯形波中,电流从0达到峰值为止的时间 t_p 优选 $1\text{ms} \sim 10\text{ms}$ 。用于电化学粗糙化的交流电的一个循环的条件优选:铝板的阳极反应时间 t_a 与阴极反应时间 t_c 之比 t_c/t_a 为 $1 \sim 20$,铝板为阴极时的电量 Q_c 与铝板为阳极时的电量 Q_a 之比 Q_c/Q_a 为 $0.3 \sim 20$,阳极反应时间 t_a 在 $5\text{ms} \sim 1,000\text{ms}$ 的范围内。关于电流密度,梯形波的电流峰值的阳极循环侧 I_a 、阴极循环侧 I_c 均优选 $10\text{A}/\text{dm}^2 \sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ 。 I_c/I_a 优选 $0.3 \sim 20$ 。在电化学粗糙化结束的時刻的参与铝板的阳极反应的总电量优选 $25\text{C}/\text{dm}^2 \sim 1,000\text{C}/\text{dm}^2$ 。
- [0797] 在使用了交流电的电化学粗糙化中能够使用图4所示的装置。
- [0798] 图4是表示使用了交流电的电化学粗糙化处理中的径向型单元的一例的侧视图。
- [0799] 图4中,50为主电解槽,51为交流电源,52为径向鼓辊,53a及53b为主极,54为电解液供给口,55为电解液,56为狭缝,57为电解液通道,58为辅助阳极,60为辅助阳极槽,W为铝板。图4中,箭头A1表示电解液的供液方向,且箭头A2表示电解液的排出方向。在使用2个以上的电解槽时,电解条件可以相同,也可以不同。
- [0800] 将铝板W卷装于浸渍于主电解槽50中而配置的径向鼓辊52,并在输送过程中通过与交流电源51连接的主极53a及主极53b进行电解处理。电解液55从电解液供给口54通过狭缝56并被供给至径向鼓辊52与主极53a及主极53b之间的电解液通道57。关于在主电解槽50

中进行了处理的铝板W,接着在辅助阳极槽60中进行电解处理。在该辅助阳极槽60中辅助阳极58与铝板W对置配置,电解液55以在辅助阳极58与铝板W之间的空间流动的方式被供给。

[0801] 从容易制造规定的印刷版原版的观点出发,第2碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选 $2.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0802] 从容易制造规定的印刷版原版的观点出发,第3碱蚀刻处理及第4碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.8\text{g}/\text{m}^2$,更优选 $0.05\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.3\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0803] 在使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第1~第5除污处理)中,可优选使用包含磷酸,硝酸,硫酸,铬酸,盐酸或包含它们中的两种以上的酸的混合酸的酸性水溶液。

[0804] 酸性水溶液的酸的浓度优选0.5质量%~60质量%。

[0805] (阳极氧化处理工序)

[0806] 关于阳极氧化处理工序的步骤,只要可获得上述的微孔,则并无特别限制,可举出公知的方法。

[0807] 在阳极氧化处理工序中,能够将硫酸、磷酸及草酸等的水溶液用作电解池。例如,硫酸的浓度可举出 $100\text{g}/\text{L} \sim 300\text{g}/\text{L}$ 。

[0808] 阳极氧化处理的条件可根据所使用的电解液适当设定,但是例如可举出液温 $5^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ (优选为 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$)、电流密度 $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ (优选为 $1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 60\text{A}/\text{dm}^2$)、电压 $1\text{V} \sim 100\text{V}$ (优选为 $5\text{V} \sim 50\text{V}$)、电解时间1秒~100秒(优选为5秒~60秒)及皮膜量 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ (优选为 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$)。

[0809] (扩孔处理-)

[0810] 扩孔处理为扩大存在于通过上述的阳极氧化处理工序形成的阳极氧化皮膜中的微孔的直径(孔径)的处理(孔径扩大处理)。

[0811] 扩孔处理能够通过使通过上述的阳极氧化处理工序获得的铝板与酸水溶液或碱水溶液接触来进行。接触的方法并无特别限制,例如,可举出浸渍法及喷涂法。

[0812] <底涂层>

[0813] 本发明所涉及的平版印刷版原版优选在图像记录层与支承体之间具有底涂层(还称为中间层)。底涂层在曝光部中增强支承体与图像记录层的粘附,且在未曝光部中使图像记录层容易从支承体剥离,因此该底涂层有助于提高显影性,而并不损害印刷耐久性。并且,在为红外线激光曝光的情况下,底涂层作为隔热层而发挥作用,由此还具有防止通过曝光产生的热扩散到支承体而灵敏度下降的效果。

[0814] 作为使用于底涂层的化合物,可举出具有可吸附于支承体表面的吸附性基团及亲水性基团的聚合物。为了提高与图像记录层的粘附性,优选具有吸附性基团及亲水性基团,还具有交联性基团的聚合物。底涂层中所使用的化合物可以是低分子化合物也可以是聚合物。使用于底涂层的化合物可以根据需要而混合两种以上来使用。

[0815] 在使用于底涂层的化合物为聚合物的情况下,优选具有吸附性基团的单体、具有亲水性基团的单体及具有交联性基团单体的共聚物。

[0816] 作为能够吸附到支承体表面的吸附性基团,优选酚性羟基、羧基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 。作为亲水性基团,优选磺基或其盐、羧基的盐。作为交联性基团,优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酸酰胺基、甲基丙烯酸酰胺基、烯丙基等。

[0817] 聚合物可以具有通过聚合物的极性取代基和具有含有与上述极性取代基相反的电荷的取代基及烯属不饱和键的化合物的盐形成引入的交联性基团,且可以进一步与除上述以外的单体、优选亲水性单体共聚。

[0818] 具体而言,优选举出日本特开平10-282679号公报中所记载的具有能够加成聚合的烯属双键反应性基团的硅烷偶联剂、日本特开平2-304441号公报中所记载的具有烯属双键反应性基团的磷化合物。还可优选使用日本特开2005-238816号、日本特开2005-125749号、日本特开2006-239867号、日本特开2006-215263号的各公报中所记载的具有交联性基团(优选为烯属不饱和键基)、与支承体表面相互作用的官能团及亲水性基团的低分子或高分子化合物。

[0819] 作为更优选的化合物,可举出日本特开2005-125749号及日本特开2006-188038号公报中所记载的可吸附于支承体表面的吸附性基团、具有亲水性基团及交联性基团的高分子聚合物。

[0820] 底涂层中所使用的聚合物中的烯属不饱和键基的含量在每1g聚合物中优选为0.1mmol~10.0mmol,更优选为0.2mmol~5.5mmol。

[0821] 底涂层中所使用的聚合物的重均分子量(Mw)优选为5,000以上,更优选为1万~30万。

[0822] (亲水性化合物)

[0823] 从显影性的观点出发,底涂层优选包含亲水性化合物。

[0824] 作为亲水性化合物,并无特别限制,能够使用底涂层中所使用的公知的亲水性化合物。

[0825] 作为亲水性化合物,优选举出羧甲基纤维素、糊精等具有氨基的磷酸类、有机磷酸、有机磷酸、有机次磷酸、氨基酸类、以及具有羟基的胺的盐酸盐等。

[0826] 并且,作为亲水性化合物,优选举出具有氨基或具有聚合抑制能力的官能团和与支承体表面相互作用的基团的化合物(例如,1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、2,3,5,6-四羟基-对苯醌、氯醌、磺基邻苯二甲酸、乙二胺四乙酸(EDTA)或其盐、羟乙基乙二胺三乙酸或其盐、二羟乙基乙二胺二乙酸或其盐、羟乙基亚氨二乙酸等或其盐等)。

[0827] 作为亲水性化合物,从划痕污染抑制性的观点出发,优选包含羟基羧酸或其盐。

[0828] 并且,从划痕污染抑制性的观点出发,亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐优选包含在上述铝支承体上的层中。并且,上述铝支承体上的层优选为形成有图像记录层的侧的层,并且,优选为与上述铝支承体接触的层。

[0829] 作为上述铝支承体上的层,作为与上述铝支承体接触的层,优选举出底涂层或图像记录层。并且,可以在除了与上述铝支承体接触的层以外的层、例如保护层或图像记录层包含亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐。

[0830] 在本发明所涉及的平版印刷版原版中,从划痕污染抑制性的观点出发,图像记录层优选包含羟基羧酸或其盐。

[0831] 并且,在本发明所涉及的平版印刷版原版中,还优选举出利用至少包含羟基羧酸或其盐的组合物(例如,水溶液等)对铝支承体的图像记录层侧的表面进行表面处理的方式。在上述方式的情况下,经处理的羟基羧酸或其盐能够以包含在与铝支承体接触的图像记录层侧的层(例如,图像记录层或底涂层)中的状态检测至少一部分。

[0832] 通过在底涂层等与铝支承体接触的图像记录层侧的层包含羟基羧酸或其盐,能够使铝支承体的图像记录层侧的表面亲水化,并且,能够将铝支承体的图像记录层侧的表面上的基于空中水滴法的与水的接触角容易地设为 110° 以下,划痕污染抑制性优异。

[0833] 羟基羧酸为在1分子中具有1个以上的羧基和1个以上的羟基的有机化合物的统称,还称为羟基酸、含氧酸、羟基羧酸、醇酸(参考岩波理化学辞典第5版、Iwanami Shoten发刊(1998))。

[0834] 上述羟基羧酸或其盐优选由下述式(HC)表示。

[0835] $R^{HC}(OH)_{mhc}(COOM^{HC})_{nhc}$ 式(HC)

[0836] 式(HC)中, R^{HC} 表示mhc+nhc价的有机基团, M^{HC} 分别独立地表示氢原子、碱金属或镧, mhc及nhc分别独立地表示1以上的整数,在n为2以上的情况下,M可以相同,可以不同。

[0837] 在式(HC)中,作为由 R^{HC} 表示的mhc+nhc价的有机基团,可举出mhc+nhc价的烃基等。烃基可以具有取代基和/或连结基团。

[0838] 作为烃基,可举出衍生自脂肪族烃的mhc+nhc价的基团、例如亚烷基、烷烃三基、烷烃四基、烷烃五基、亚烯基、烯烃三基、烯烃四基、烯烃五基、亚炔基、炔烃三基、炔烃四基、炔烃五基等、衍生自芳香族烃的mhc+nhc价的基、例如亚芳基、芳烃三基、芳烃四基、芳烃五基等。作为除了羟基及羧基以外的取代基,可举出烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基等。作为取代基的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基、环己基、环戊基、2-降冰片基、甲氧基甲基、甲氧基乙氧基乙基、烯丙氧基甲基、苯氧基甲基、乙酰氧基甲基、苯甲酰氧基甲基、苄基、苄乙基、 α -甲基苄基、1-甲基-1-苯基乙基、对甲基苄基、肉桂基、烯丙基、1-丙烯基甲基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基、2-甲基丙烯基甲基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、枯烯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、苯氧基苯基、乙酰氧基苯基、苯甲酰氧基苯基、甲氧基羰基苯基、乙氧基羰基苯基、苯氧羰基苯基等。并且,连结基团由选自包括氢原子、碳原子、氧原子、氮原子、硫原子及卤原子的组中的至少一种原子构成,且其原子数优选为1~50。具体而言,可举出亚烷基、取代亚烷基、亚芳基、取代亚芳基等,并且可以具有这些2价的基团由酰胺键、醚键、氨基甲酸酯键、脲键及酯键中的任一个连接多个而成的结构。

[0839] 作为由 M^{HC} 表示的碱金属,可举出锂、钠、钾等,尤其优选钠。作为镧,可举出铈、镨、铕等,尤其优选铈。

[0840] 并且,从划痕污染抑制性的观点出发, M^{HC} 优选为碱金属或镧,更优选为碱金属。

[0841] mhc与nhc的总数优选3以上,更优选3~8,进一步优选4~6。

[0842] 上述羟基羧酸或其盐的分子量优选为600以下,更优选为500以下,尤其优选为300以下。并且,上述分子量优选为76以上。

[0843] 关于上述羟基羧酸或构成上述羟基羧酸的盐的羟基羧酸,具体而言,可举出葡萄糖酸、乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、羟基丁酸(2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、 γ -羟基丁酸等)、苹果酸、酒石酸、柠草酸、柠檬酸、异柠檬酸、白氨酸、甲羟戊酸、泛解酸、蓖麻醇酸、反蓖油酸、脑羟脂酸、奎尼酸、莽草酸、单羟基苯甲酸衍生物(水杨酸、木馏油酸(高水杨酸、羟基(甲基)苯甲酸)、香草酸、丁香酸等)、二羟基苯甲酸衍生物(焦儿茶酸、二羟基苯甲酸、原儿茶酸、龙胆

酸、苔色酸等)、三羟基苯甲酸衍生物(没食子酸等)、苯基乙酸衍生物(扁桃酸、二苯乙醇酸、阿卓乳酸等)、氢化肉桂酸衍生物(草木犀酸、根皮酸、香豆酸、伞形酸、咖啡酸、阿魏酸、芥子酸、脑羟脂酸、胭脂红酸等)等。

[0844] 这些中,作为上述羟基羧酸或构成上述羟基羧酸的盐的羟基羧酸,从划痕污染抑制性的观点出发,优选具有2个以上的羟基的化合物,更优选具有3个以上的羟基的化合物,进一步优选具有5个以上的羟基的化合物,尤其优选具有5个~8个羟基的化合物。

[0845] 并且,作为具有1个羧基、2个以上的羟基的化合物,优选葡萄糖酸或莽草酸。

[0846] 作为具有2个以上的羧基、1个羟基的化合物,优选柠檬酸或苹果酸。

[0847] 作为分别具有2个以上的羧基及羟基的化合物,优选酒石酸。

[0848] 其中,作为上述羟基羧酸,尤其优选葡萄糖酸。

[0849] 亲水性化合物可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0850] 在底涂层包含亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐的情况下,相对于底涂层的总质量,亲水性化合物、优选为羟基羧酸及其盐的含量优选为0.01质量%~50质量%,更优选为0.1质量%~40质量%,尤其优选为1.0质量%~30质量%。

[0851] 底涂层中,除了上述底涂层用化合物以外,为了防止经时污染,还可以含有螯合剂、仲胺或叔胺、聚合抑制剂等。

[0852] 底涂层可通过公知的方法来涂布。底涂层的涂布量(固体成分)优选为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$,更优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0853] <保护层>

[0854] 本发明所涉及的平版印刷版原版可以在图像记录层上具有保护层(有时还称为外涂层)。保护层除了通过阻氧而抑制图像形成阻碍反应的功能以外,还具有防止在图像记录层中产生划痕及防止高照度激光曝光时烧蚀的功能。

[0855] 关于这种特性的保护层,例如记载于美国专利第3,458,311号说明书及日本特公昭55-49729号公报中。作为保护层中所使用的低氧渗透性聚合物,能够适当选择水溶性聚合物、水不溶性聚合物的任一种来使用,还能够根据需要混合两种以上来使用。具体而言,例如可举出聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、水溶性纤维素衍生物、聚(甲基)丙烯腈等。

[0856] 作为改性聚乙烯醇,可优选使用具有羧基或磺基的酸改性聚乙烯醇。具体而言,可举出日本特开2005-250216号公报及日本特开2006-259137号公报中所记载的改性聚乙烯醇。

[0857] 为了提高阻氧性,优选保护层含无机层状化合物。无机层状化合物为具有薄的平板状的形状的粒子,例如可举出天然云母、合成云母等云母组、由式: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示的滑石、带云母、蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、磷酸锆等。

[0858] 优选使用的无机层状化合物为云母化合物。作为云母化合物,例如,可举出由式: $A(\text{B},\text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F},\text{O})_2$ (其中,A为K、Na、Ca中的任一个,B及C为Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、V中的任一个,D为Si或Al。)表示的天然云母、合成云母等云母组。

[0859] 在云母组中,作为天然云母,可举出白云母、钠云母、金云母、黑云母及鳞片云母。作为合成云母,可举出氟金云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、钾四硅云母 $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等非溶胀性云母及Na四氟硅云母 $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na或Li带云母 $(\text{Na},\text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、蒙脱石系Na

或Li锂蒙脱石 $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等溶胀性云母等。而且,合成绿土也有用。

[0860] 上述云母化合物中,氟系溶胀性云母特别有用。即,溶胀性合成云母具有包括厚度为 $10\text{\AA}\sim 15\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)左右的单位晶格层的层叠结构,晶格内金属原子取代比其他粘土矿物显著。其结果,晶格层发生正电荷不足,为了补偿其,在层间吸附有 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等氧离子。将这些介于层间的氧离子称为交换性氧离子,且能够与各种氧离子进行交换。尤其,在层间的氧离子为 Li^+ 、 Na^+ 的情况下,离子半径小,因此层状晶格间的键合弱,通过水而大幅溶胀。若在该状态下施加剪切力,则容易断裂,在水中形成稳定的溶胶。溶胀性合成云母的该倾向强,尤其优选使用。

[0861] 作为云母化合物的形状,从控制扩散的观点出发,厚度越薄越好,只要不抑制涂布面的平滑性或活化光线的透射性,则平面尺寸越大越好。因此,纵横比优选为20以上,更优选为100以上,尤其优选为200以上。纵横比为长径与粒子的厚度之比,例如能够根据基于粒子的显微镜照片的投影图来进行测定。纵横比越大,则所获得的效果越大。

[0862] 关于云母化合物的粒径,其平均长径优选为 $0.3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,尤其优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。粒子的平均厚度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以下。具体而言,例如,当为作为代表性化合物的溶胀性合成云母时,作为优选方式,厚度为 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$,平面尺寸(长径)为 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 左右。

[0863] 无机层状化合物的含量相对于保护层的总固体成分优选为1质量%~60质量%,更优选为3质量%~50质量%。即使在同时使用多种无机层状化合物的情况下,也优选无机层状化合物的总量为上述含量。在上述范围内,阻氧性得到提高,且可获得良好的灵敏度。并且,能够防止着墨性下降。

[0864] -变色性化合物-

[0865] 并且,上述保护层优选包含变色性化合物。

[0866] 上述保护层除了变色性化合物以外,还可以包含水溶性聚合物、疏水性聚合物、增感剂、产酸剂、红外线吸收剂等其他成分。

[0867] 本发明所涉及的平版印刷版原版中,从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,以 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度进行基于波长为830nm的红外线的曝光时的、曝光前后的明度变化 ΔL 优选为2.0以上。

[0868] 上述明度变化 ΔL 更优选为3.0以上,进一步优选为5.0以上,尤其优选为8.0以上,最优选为10.0以上。

[0869] 作为明度变化 ΔL 的上限,例如,可举出20.0。

[0870] 并且,特别是在具有包含变色性化合物的保护层的情况下,优选满足上述明度变化 ΔL 的上述优选的数值范围。

[0871] 明度变化 ΔL 的测定通过以下方法来进行。

[0872] 通过搭载波长为830nm的红外线半导体激光的FUJIFILM Graphic Systems Co., Ltd.制造的Luxel PLATESETTER T-9800,在输出99.5%、外鼓转速220rpm、分辨率2,400dpi (dots per inch(每英寸点数),1英寸=25.4mm)的条件(能量密度为 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$)下,对平版印刷版原版进行曝光。关于曝光,在 25°C 、50%RH的环境下进行。

[0873] 测定曝光前后的平版印刷版原版的明度变化。

[0874] 在测定中使用X-Rite Inc.制造的光谱色度仪eXact。使用 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值(明

度),将曝光后的图像记录层的 L^* 值与曝光之前的图像记录层的 L^* 值之差的绝对值作为明度变化 ΔL 。

[0875] 本发明中,“变色性化合物”是指因红外线曝光而可见光区域(波长:400nm以上且小于750nm)的吸收改变的化合物。即,本发明中,“变色”是指因红外线曝光而可见光区域(波长:400nm以上且小于750nm)的吸收改变。

[0876] 具体而言,关于本发明中的变色性化合物,可举出(1)因红外线曝光而与红外线曝光之前相比可见光区域的吸收增加的化合物、(2)因红外线曝光而具有可见光区域的吸收的化合物、(3)因红外线曝光而在可见光区域不具有吸收的化合物。

[0877] 另外,本发明中的红外线为750nm~1mm的波长的光线,优选为750nm~1,400nm的波长的光线。

[0878] 作为变色性化合物,优选包含因红外线曝光而显色的化合物。

[0879] 并且,作为变色性化合物,优选包含因红外线曝光而分解的分解性化合物,其中,优选包含通过由红外线曝光引起的热、电子转移或该两者分解的分解性化合物。

[0880] 更具体而言,本发明中的变色性化合物优选为如下化合物,即,因红外线曝光而分解(更优选为通过由红外线曝光引起的热、电子转移或该两者分解),与红外线曝光之前相比,可见光区域中的吸收增加或吸收被短波长化并在可见光区域具有吸收的化合物。

[0881] 在此,“通过电子转移而分解”是指通过红外线曝光从变色性化合物的HOMO(最高占据轨道)激励到LUMO(最低未占分子轨道)的电子在分子内电子转移到分子内的受电子基(电位接近LUMO的基团),随之发生分解。

[0882] 以下,对作为变色性化合物的一例的分解性化合物进行说明。

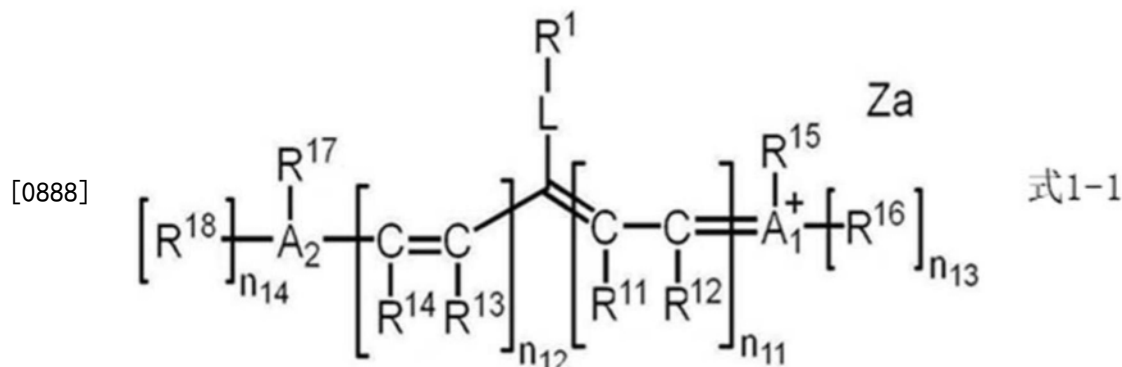
[0883] 关于分解性化合物,只要是吸收红外线波长区域(750nm~1mm的波长区域、优选为750nm~1,400nm的波长区域)中的至少一部分光,并进行分解的化合物即可,但是优选为在750nm~1,400nm的波长区域具有极大吸收的化合物。

[0884] 更具体而言,分解性化合物优选为因红外线曝光而分解,并生成在500nm~600nm的波长区域具有极大吸收波长的化合物的化合物。

[0885] 从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,分解性化合物优选为具有通过红外线曝光而分解的基团(具体而言,下述通式1-1~1-7中的 R^1)的花青色素。

[0886] 作为分解性化合物,从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,更优选为由下述式1-1表示的化合物。

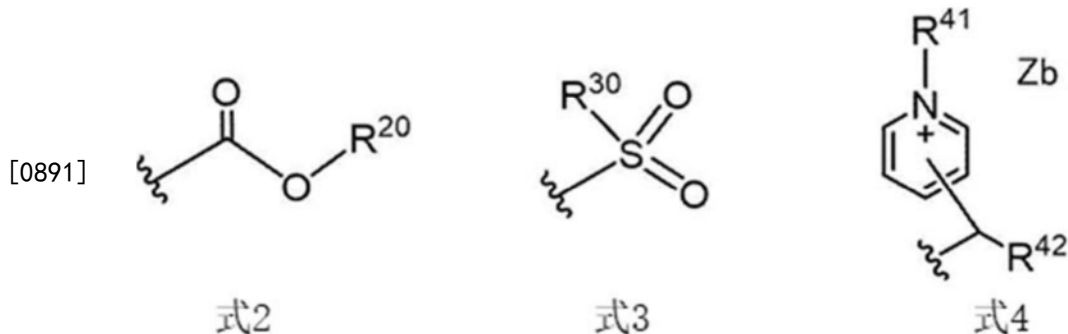
[0887] [化学式56]



[0889] 式1-1中, R^1 表示由下述式2~式4中的任一个表示的基团, R^{11} ~ R^{18} 分别独立地表示

氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, A_1 、 A_2 及多个 $R^{11} \sim R^{18}$ 可以连结而形成单环或多环, A_1 及 A_2 分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子, n_{11} 及 n_{12} 分别独立地表示0~5的整数, 其中, n_{11} 及 n_{12} 的合计为2以上, n_{13} 及 n_{14} 分别独立地表示0或1, L表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, Z_a表示中和电荷的抗衡离子。

[0890] [化学式57]



[0892] 式2~式4中, R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及 R^{42} 分别独立地表示烷基或芳基, Z_b表示中和电荷的抗衡离子, 波浪线表示与所述式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0893] 若由式1-1表示的化合物在红外线下被曝光, 则 R^1 -L键断裂, L成为 $=O$ 、 $=S$ 或 $=NR^{10}$, 从而变色。

[0894] 在式1-1中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团。

[0895] 以下, 分别对由式2表示的基团、由式3表示的基团及由式4表示的基团进行说明。

[0896] 式2中, R^{20} 表示烷基或芳基, 波浪线部分表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0897] 作为由 R^{20} 表示的烷基, 优选碳原子数1~30的烷基, 更优选碳原子数1~15的烷基, 进一步优选碳原子数1~10的烷基。

[0898] 上述烷基可以是直链状, 也可以具有支链, 还可以具有环结构。

[0899] 作为由 R^{20} 表示的芳基, 优选碳原子数6~30的芳基, 更优选碳原子数6~20的芳基, 进一步优选碳原子数6~12的芳基。

[0900] 作为 R^{20} , 从显色性的观点出发, 优选为烷基。

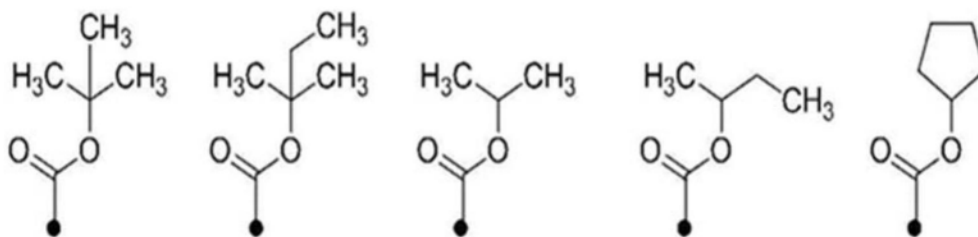
[0901] 并且, 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{20} 表示的烷基, 优选为仲烷基或叔烷基, 优选为叔烷基。

[0902] 而且, 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{20} 表示的烷基, 优选为碳原子数1~8的烷基, 更优选为碳原子数3~10的支链状烷基, 进一步优选为碳原子数3~6的支链状烷基, 尤其优选异丙基或叔丁基, 最优选叔丁基。

[0903] 以下, 举出由上述式2表示的基团的具体例, 但是本发明并不限于这些。下述结构式中, ●表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0904] [化学式58]

[0905]



[0906] 式3中, R^{30} 表示烷基或芳基, 波浪线部分表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0907] 作为由 R^{30} 表示的烷基及芳基, 与由式2中的 R^{20} 表示的烷基及芳基相同, 优选方式也相同。

[0908] 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{30} 表示的烷基, 优选为仲烷基或叔烷基, 优选为叔烷基。

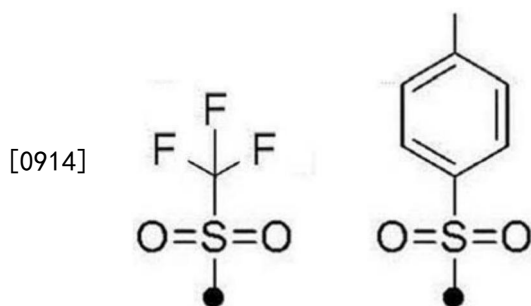
[0909] 并且, 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{30} 表示的烷基, 优选为碳原子数1~8的烷基, 更优选为碳原子数3~10的支链状烷基, 进一步优选为碳原子数3~6的支链状烷基, 尤其优选异丙基或叔丁基, 最优选叔丁基。

[0910] 而且, 从分解性及显色性的观点出发, 由 R^{30} 表示的烷基优选为取代烷基, 更优选为氟取代烷基, 进一步优选为全氟烷基, 尤其优选为三氟甲基。

[0911] 从分解性及显色性的观点出发, 由 R^{30} 表示的芳基优选为取代芳基, 作为取代基, 可举出烷基(优选为碳原子数1~4的烷基)、烷氧基(优选为碳原子数1~4的烷氧基)等。

[0912] 以下, 举出由上述式3表示的基团的具体例, 但是本发明并不限于这些。下述结构式中, ●表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0913] [化学式59]



[0914]

[0915] 式4中, R^{41} 及 R^{42} 分别独立地表示烷基或芳基, Zb表示中和电荷的抗衡离子, 波浪线部分表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0916] 作为由 R^{41} 或 R^{42} 表示的烷基及芳基, 与由式2中的 R^{20} 表示的烷基及芳基相同, 优选方式也相同。

[0917] 作为 R^{41} , 从分解性及显色性的观点出发, 优选为烷基。

[0918] 作为 R^{42} , 从分解性及显色性的观点出发, 优选为烷基。

[0919] 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{41} 表示的烷基, 优选为碳原子数1~8的烷基, 更优选为碳原子数1~4的烷基, 尤其优选甲基。

[0920] 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{42} 表示的烷基, 优选为仲烷基或叔烷基, 优选为叔烷基。

[0921] 并且, 从分解性及显色性的观点出发, 作为由 R^{42} 表示的烷基, 优选为碳原子数1~8

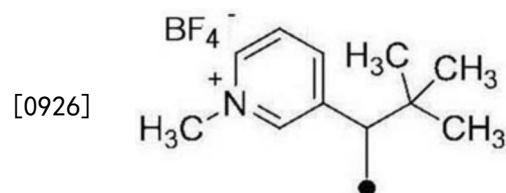
的烷基,更优选为碳原子数3~10的支链状烷基,进一步优选为碳原子数3~6的支链状烷基,尤其优选异丙基或叔丁基,最优选叔丁基。

[0922] 关于式4中的Zb,只要是用于中和电荷的抗衡离子即可,作为化合物整体,也可以包含在式1-1中的Za中。

[0923] Zb优选磺酸根离子、羧酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、对甲苯磺酸根离子或高氯酸根离子,更优选四氟硼酸根离子。

[0924] 以下,举出由上述式4表示的基团的具体例,但是本发明并不限于这些。下述结构式中,●表示与式1-1中的L所表示的基团的键合部位。

[0925] [化学式60]



[0927] 在式1-1中,L优选氧原子或 -NR^{10} -,尤其优选氧原子。

[0928] 并且, -NR^{10} -中的 R^{10} 优选烷基。作为由 R^{10} 表示的烷基,优选碳原子数1~10的烷基。并且,由 R^{10} 表示的烷基可以是直链状,也可以具有支链,还可以具有环结构。

[0929] 在烷基中,优选甲基或环己基。

[0930] 在 -NR^{10} -中的 R^{10} 为芳基的情况下,碳原子数6~30的芳基,更优选碳原子数6~20的芳基,进一步优选碳原子数6~12的芳基。并且,这些芳基可以具有取代基。

[0931] 在式1-1中, $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 分别独立地表示氢原子、 -R^a 、 -OR^b 、 -SR^c 或 $\text{-NR}^d\text{R}^e$ 。

[0932] 由 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 表示的烃基优选碳原子数1~30的烃基,更优选碳原子数1~15的烃基,进一步优选碳原子数1~10的烃基。

[0933] 上述烃基可以是直链状,也可以具有支链,还可以具有环结构。

[0934] 作为上述烃基,尤其优选烷基。

[0935] 作为上述烷基,优选碳原子数1~30的烷基,更优选碳原子数1~15的烷基,进一步优选碳原子数1~10的烷基。

[0936] 上述烷基可以是直链状,也可以具有支链,还可以具有环结构。

[0937] 具体而言,例如可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基、环己基、环戊基及2-降莰基。

[0938] 烷基中,优选甲基、乙基、丙基或丁基。

[0939] 上述烷基可以具有取代基。

[0940] 作为取代基的例子,可举出烷氧基、芳氧基、氨基、烷硫基、芳硫基、卤原子、羧基、羧酸酯基、磺基、磺酸酯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基及将它们组合而成的基团等。

[0941] 式1-1中的 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ 分别独立地优选为氢原子或 -R^a (即烃基),更优选为氢原子或烷基,除了以下情况以外,进一步优选为氢原子。

[0942] 其中,在与L所键合的碳原子键合的碳原子上键合的 R^{11} 及 R^{13} 优选烷基,更优选两者连结而形成环。作为上述所形成的环,可以是单环,也可以是多环。作为所形成的环,具体

而言,可举出环戊烯环、环戊二烯环、环己烯环、环己二烯环等单环、及茛环、吡啶环等多环。

[0943] 并且,在 A_1^+ 所键合的碳原子上键合的 R^{12} 优选与 R^{15} 或 R^{16} (优选为 R^{16})连结而形成环,在 A_2 所键合的碳原子上键合的 R^{14} 优选与 R^{17} 或 R^{18} (优选为 R^{18})连结而形成环。

[0944] 在式1-1中,优选 n_{13} 为1, R^{16} 为 $-R^a$ (即烷基)。

[0945] 并且, R^{16} 优选与在 A_1^+ 所键合的碳原子上键合的 R^{12} 连结而形成环。作为所形成的环,优选吡啶环、吡喃酮环、硫代吡啶酮环、苯并噁唑啉环或苯并咪唑啉环,从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,更优选吡啶环。这些环还可以具有取代基。

[0946] 在式1-1中,优选 n_{14} 为1, R^{18} 为 $-R^a$ (即烷基)。

[0947] 并且, R^{18} 优选与在 A_2 所键合的碳原子上键合的 R^{14} 连结而形成环。作为所形成的环,优选吡啶环、吡喃环、硫代吡喃环、苯并噁唑啉环或苯并咪唑啉环,从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,更优选吡啶环。这些环还可以具有取代基。

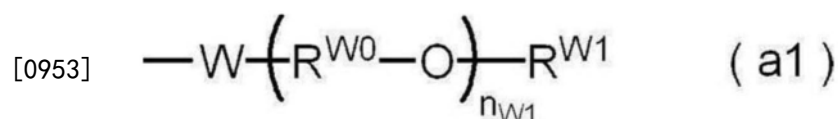
[0948] 式1-1中的 R^{16} 及 R^{18} 优选为相同的基团,在各自形成环的情况下,优选形成除了 A_1^+ 及 A_2 以外为相同结构的环。

[0949] 式1-1中的 R^{15} 及 R^{17} 优选为相同的基团。并且, R^{15} 及 R^{17} 优选为 $-R^a$ (即烷基),更优选为烷基,进一步优选为取代烷基。

[0950] 在由式1-1表示的化合物中,从提高水溶性的观点出发, R^{15} 及 R^{17} 优选为取代烷基。

[0951] 作为由 R^{15} 或 R^{17} 表示的取代烷基,可举出由下述式(a1)~式(a4)中的任一个表示的基团。

[0952] [化学式61]



[0954] $-R^{W2}-CO_2M \quad (a2)$

[0955] $-R^{W3}-PO_3M_2 \quad (a3)$

[0956] $-R^{W4}-SO_3M \quad (a4)$

[0957] 式(a1)~式(a4)中, R^{W0} 表示碳原子数2~6的亚烷基,W表示单键或氧原子, n_{W1} 表示1~45的整数, R^{W1} 表示碳原子数1~12的烷基或 $-C(=O)-R^{W5}$, R^{W5} 表示碳原子数1~12的烷基, $R^{W2} \sim R^{W4}$ 分别独立地表示单键或碳原子数1~12的亚烷基,M表示氢原子、钠原子、钾原子或铷基。

[0958] 在式(a1)中,作为由 R^{W0} 表示的亚烷基的具体例,可举出亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚正戊基、亚异戊基、正己基、异己基等,优选亚乙基、亚正丙基、亚异丙基或亚正丁基,尤其优选亚正丙基。

[0959] n_{W1} 优选1~10,更优选1~5,尤其优选1~3。

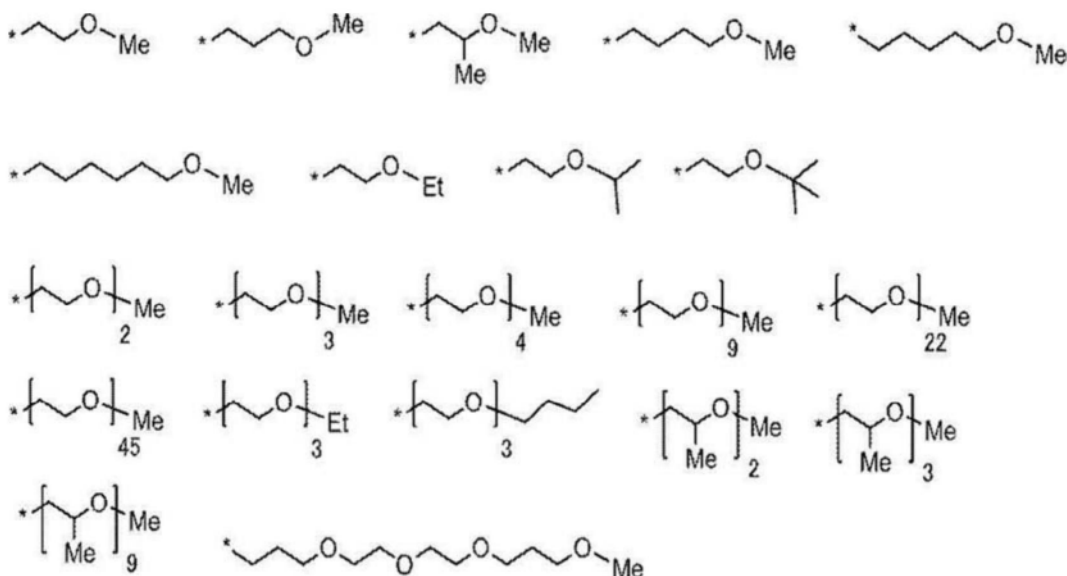
[0960] 作为由 R^{W1} 表示的烷基的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正辛基、正十二烷基等,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基、叔丁基,进一步优选甲基或乙基,尤其优选甲基。

[0961] 由 R^{W5} 表示的烷基与由 R^{W1} 表示的烷基相同,优选方式也与由 R^{W1} 表示的烷基的优选方式相同。

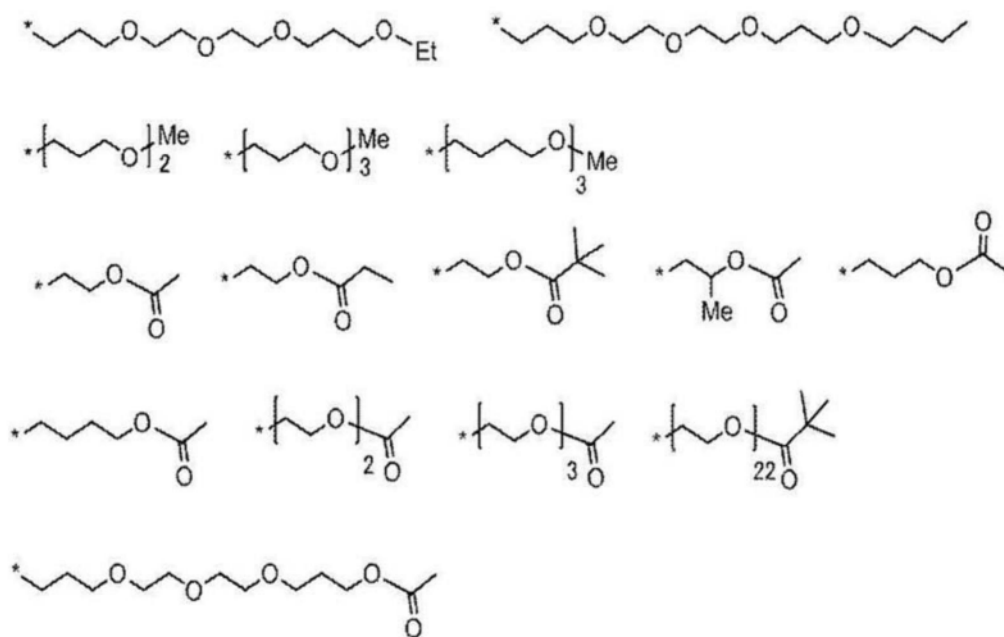
[0962] 以下示出由式(a1)表示的基团的具体例,但是本发明并不限定于这些。下述结构

式中, Me表示甲基, Et表示乙基, *表示键合部位。

[0963] [化学式62]



[0964]



[0965] 在式(a2)~式(a4)中,作为由 R^{W2} ~ R^{W4} 表示的亚烷基的具体例,亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚正戊基、亚异戊基、正己基、异己基、亚正辛基、亚正十二烷基等,优选亚乙基、亚正丙基、亚异丙基或亚正丁基,尤其优选亚乙基或亚正丙基。

[0966] 在式(a3)中,存在2个的M可以相同也可以不同。

[0967] 在式(a2)~式(a4)中,作为由M表示的鎘基,可举出铵基、碘鎘基、磷基及铈基等。

[0968] 式(a2)中的 CO_2M 、式(a2)中的 PO_3M_2 及式(a4)中的 SO_3M 均可以具有M解离的阴离子结构。阴离子结构的抗衡阳离子可以是 A_1^+ ,也可以是式1-1中的 R^1-L 能够包含的阳离子。

[0969] 在由式(a1)~式(a4)表示的基团中,优选由式(a1)、式(a2)或式(a4)表示的基团。

[0970] 式1-1中的 n_{11} 及 n_{12} 优选为相同,均优选1~5的整数,更优选1~3的整数,进一步优选1或2,尤其优选2。

[0971] 式1-1中的 A_1 及 A_2 分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子,优选氮原子。

[0972] 式1-1中的 A_1 及 A_2 优选为相同的原子。

[0973] 式1-1中的 Za 表示中和电荷的抗衡离子。

[0974] 若 $R^{11} \sim R^{18}$ 及 R^1-L 全部为电中性基团,则 Za 成为一价的抗衡阴离子。但是, $R^{11} \sim R^{18}$ 及 R^1-L 可以具有阴离子结构或阳离子结构,例如,在 $R^{11} \sim R^{18}$ 及 R^1-L 具有2个以上的阴离子结构的情况下, Za 也能够成为抗衡阳离子。

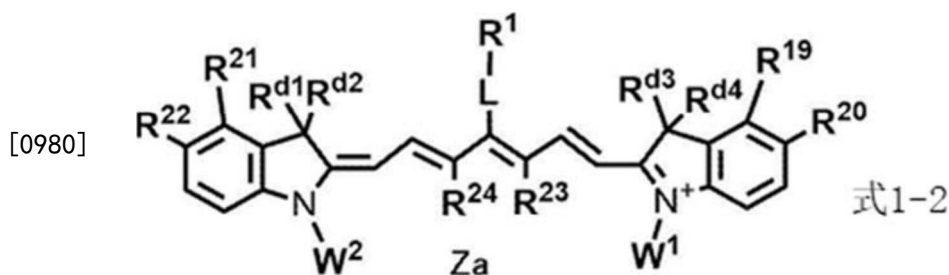
[0975] 另外,若由式1-1表示的花青素在除了 Za 以外的化合物的整体中为电中性结构,则不需要 Za 。

[0976] 在 Za 为抗衡阴离子的情况下,可举出磺酸根离子、羧酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、对甲苯磺酸根离子、高氯酸根离子等,优选四氟硼酸根离子。

[0977] 在 Za 为抗衡阳离子的情况下,可举出碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、吡啶鎓离子、铊离子等,优选钠离子、钾离子、铵离子、吡啶鎓离子或铊离子,更优选钠离子、钾离子或铵离子。

[0978] 作为分解性化合物,从提高曝光部的视觉辨认性的观点出发,更优选为由下述式1-2表示的化合物(即,花青素)。

[0979] [化学式63]



[0981] 式1-2中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^dR^e$, R^{23} 及 R^{24} 分别独立地表示氢原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烃基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{23} 与 R^{24} 可以连结而形成单环或多环, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}-$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

[0982] 式1-2中的 R^1 与式1-1中的 R^1 含义相同,优选方式也相同。

[0983] 在式1-2中, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地优选为氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 或 $-CN$ 。

[0984] 更具体而言, R^{19} 及 R^{21} 优选为氢原子或 $-R^a$ 。

[0985] 并且, R^{20} 及 R^{22} 优选为氢原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 或 $-CN$ 。

[0986] 作为由 $R^{19} \sim R^{22}$ 表示的 $-R^a$,优选烷基或烯基。

[0987] 在 $R^{19} \sim R^{22}$ 全部为 $-R^a$ 的情况下,优选 R^{19} 与 R^{20} 及 R^{21} 与 R^{22} 连结而形成单环或多环。

[0988] 作为 R^{19} 与 R^{20} 或 R^{21} 与 R^{22} 连结而形成的环,可举出苯环、萘环等。

[0989] 在式1-2中,优选 R^{23} 与 R^{24} 连结而形成单环或多环。

[0990] 作为 R^{23} 与 R^{24} 连结而形成的环,可以是单环,也可以是多环。作为所形成的环,具体而言,可举出环戊烯环、环戊二烯环、环己烯环、环己二烯环等单环及茚环等多环。

[0991] 在式1-2中, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 优选为未取代烷基。并且,优选 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 均为相同的基团。

[0992] 作为未取代烷基,可举出碳原子数1~4的未取代烷基,其中,优选甲基。

[0993] 在式1-2中,从对由式1-2表示的化合物提高水溶性的观点出发, W^1 及 W^2 分别独立地优选为取代烷基。

[0994] 作为由 W^1 及 W^2 表示的取代烷基,可举出由式1-1中的式(a1)~式(a4)中的任一个表示的基团,优选方式也相同。

[0995] 并且,从机上显影性的观点出发,优选 W^1 及 W^2 分别独立地为具有取代基的烷基,并且是作为上述取代基至少具有 $-(OCH_2CH_2)-$ 、磺基、磺基的盐、羧基或羧基的盐的基团。

[0996] Za 表示中和分子内的电荷的抗衡离子。

[0997] 若 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 及 R^1-L 全部为电中性基团,则 Za 成为一价的抗衡阴离子。但是, $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 及 R^1-L 可以具有阴离子结构或阳离子结构,例如,在 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 及 R^1-L 具有2个以上的阴离子结构的情况下, Za 还能够成为抗衡阳离子。

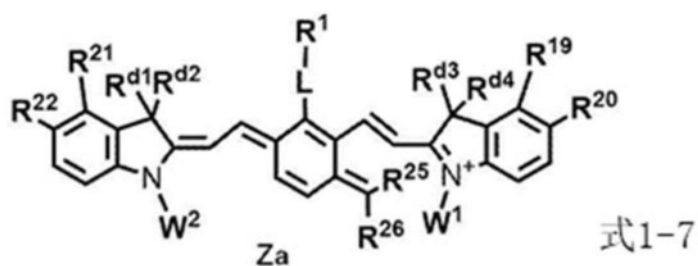
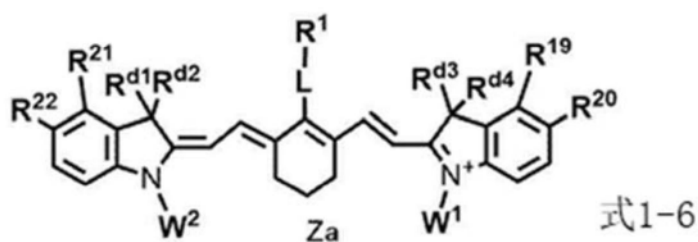
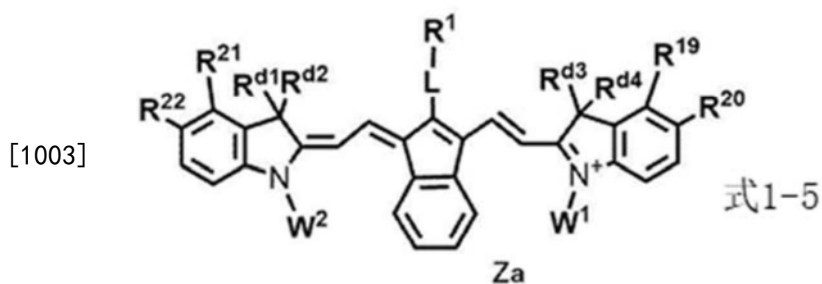
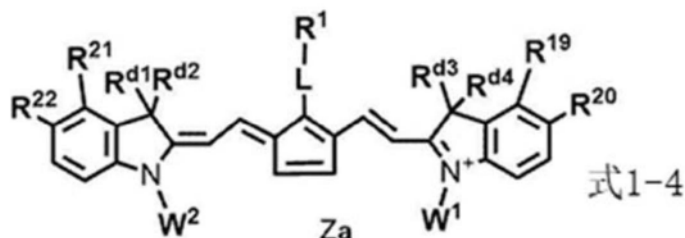
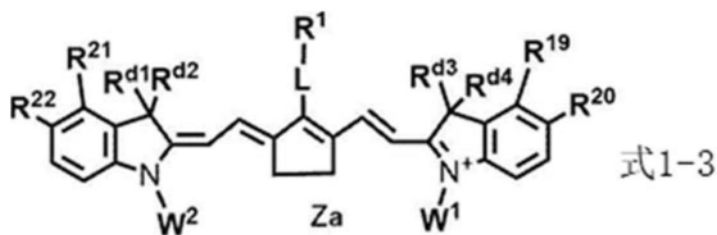
[0998] 另外,若由式1-2表示的化合物在除了 Za 以外的化合物的整体中为电中性结构,则不需要 Za 。

[0999] Za 为抗衡阴离子时的例子与式1-1中的 Za 相同,优选方式也相同。并且, Za 为抗衡阳离子时的例子也与式1-1中的 Za 相同,优选方式也相同。

[1000] 从分解性及显色性的观点出发,作为分解性化合物的花青色素进一步优选为由下述式1-3~式1-7中的任一个表示的化合物。

[1001] 尤其,从分解性及显色性的观点出发,优选为由式1-3、式1-5及式1-6中的任一个表示的化合物。

[1002] [化学式64]



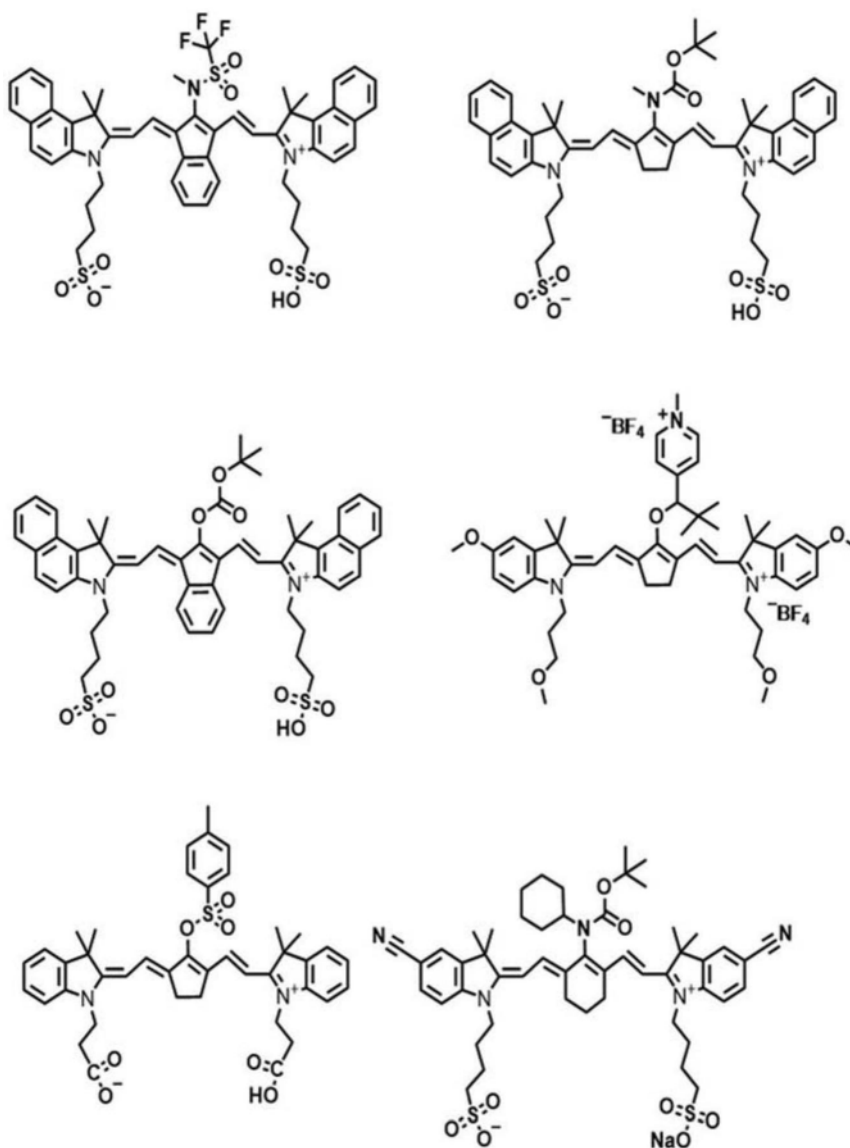
[1004] 式1-3~式1-7中, R^1 表示由上述式2~式4中的任一个表示的基团, $R^{19} \sim R^{22}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 或 $-NR^{d,e}$, R^{25} 及 R^{26} 分别独立地表示氢原子、卤原子或 $-R^a$, $R^a \sim R^e$ 分别独立地表示烷基, R^{19} 与 R^{20} 、 R^{21} 与 R^{22} 或 R^{25} 与 R^{26} 可以连结而形成单环或多环, L 表示氧原子、硫原子或 $-NR^{10}$, R^{10} 表示氢原子、烷基或芳基, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及 W^2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基, Za 表示中和电荷的抗衡离子。

[1005] 式1-3~式1-7中的 R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 及 L 与式1-2中 R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 及 L 含义相同, 优选方式也相同。

[1006] 式1-7中的 R^{25} 及 R^{26} 分别独立地优选为氢原子或烷基,更优选为烷基,尤其优选为甲基。

[1007] 以下,举出分解性化合物的花青素的具体例,但是本发明并不限于这些。

[1008] [化学式65]



[1010] 并且,作为分解性化合物的花青素能够优选使用国际公开第2019/219560号中所记载的红外线吸收性化合物。

[1011] 并且,上述变色性化合物可以包含酸显色剂。

[1012] 作为酸显色剂,能够使用在图像记录层中作为酸显色剂记载的酸显色剂,优选方式也相同。

[1013] 变色性化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上的成分。

[1014] 作为变色性化合物,可以组合使用已叙述的分解性化合物和后述产酸剂。

[1015] 从显色性的观点出发,相对于保护层的总质量,保护层中的变色性化合物的含量优选0.10质量%~50质量%,更优选0.50质量%~30质量%,进一步优选1.0质量%~20质量%。

[1016] 从显色性的观点出发,上述保护层的上述变色性化合物的含量 M^X 与上述图像记录层的上述红外线吸收剂的含量 M^Y 之比 M^X/M^Y 优选为0.1以上,更优选为0.2以上,尤其优选0.3以上且3.0以下。

[1017] -水溶性聚合物-

[1018] 从显影去除性(更优选为机上显影性)的观点出发,上述保护层优选包含水溶性聚合物。

[1019] 本发明中,水溶性聚合物是指如下聚合物,即,相对于70℃、100g的纯水溶解1g以上,并且即使将相对于70℃、100g的纯水溶解1g的聚合物而得的溶液冷却至25℃也不会析出的聚合物。

[1020] 作为保护层中所使用的水溶性聚合物,例如,可举出聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性纤维素衍生物、聚乙二醇、聚(甲基)丙烯腈等。

[1021] 作为改性聚乙烯醇,可优选使用具有羧基或磺基的酸改性聚乙烯醇。具体而言,可举出日本特开2005-250216号公报及日本特开2006-259137号公报中所记载的改性聚乙烯醇。

[1022] 作为上述水溶性聚合物,可举出聚乙烯醇作为优选例。其中,作为水溶性聚合物,进一步优选使用皂化度为50%以上的聚乙烯醇。

[1023] 上述皂化度优选60%以上,更优选70%以上,进一步优选85%以上。皂化度的上限并无特别限定,可以是100%以下。

[1024] 上述皂化度可根据JIS K 6726:1994中所记载的方法进行测定。

[1025] 作为上述水溶性聚合物,可举出聚乙烯吡咯烷酮作为优选例。

[1026] 作为水溶性聚合物,还优选组合使用聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。

[1027] 水溶性聚合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[1028] 在保护层包含水溶性聚合物的情况下,相对于保护层的总质量,水溶性聚合物的含量优选为1质量%~99质量%,更优选为3质量%~97质量%,进一步优选为5质量%~95质量%。

[1029] -其他成分-

[1030] 上述保护层除了已叙述的变色性化合物及水溶性聚合物以外,还可以包含疏水性聚合物、增感剂、产酸剂、红外线吸收剂等其他成分。

[1031] 以下,对其他成分进行说明。

[1032] (疏水性聚合物)

[1033] 上述保护层优选包含疏水性聚合物。

[1034] 疏水性聚合物是指相对于70℃、100g的纯水溶解小于1g或不溶解的聚合物。

[1035] 作为疏水性聚合物,例如,可举出聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(例如,聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等)、将这些聚合物的原料单体组成而得的共聚物等。

[1036] 并且,作为疏水性聚合物,优选包含聚偏二氯乙烯树脂。

[1037] 而且,作为疏水性聚合物,优选包含苯乙烯-丙烯共聚物。

[1038] 而且,从机上显影性的观点出发,疏水性聚合物优选为疏水性聚合物粒子。

[1039] 疏水性聚合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[1040] 在保护层包含疏水性聚合物的情况下,相对于保护层的总质量,疏水性聚合物的含量优选为1质量%~80质量%,更优选为5质量%~50质量%。

[1041] (增感剂)

[1042] 从墨液着墨性的观点出发,上述保护层优选包含增感剂。

[1043] 作为上述保护层中所使用的增感剂,能够使用上述图像记录层中所记载的增感剂,优选方式也相同。

[1044] 增感剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[1045] 在保护层包含增感剂的情况下,相对于保护层的总质量,增感剂的含量优选为0.5质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%。

[1046] (产酸剂)

[1047] 在上述保护层使用酸显色剂作为变色性化合物的情况下,优选包含产酸剂。

[1048] 本发明中的“产酸剂”为利用光或热产生酸的化合物,具体而言,是指通过红外线曝光分解而产生酸的化合物。

[1049] 作为所产生的酸,优选为磺酸、盐酸等pKa为2以下的强酸。通过由产酸剂产生的酸而能够使已叙述的酸显色剂变色。

[1050] 具体而言,作为产酸剂,从灵敏度和稳定性的观点出发,优选鎇盐化合物。

[1051] 关于优选作为产酸剂的鎇盐的具体例,可举出国际公开第2016/047392号的0121段~0124段中所记载的化合物。

[1052] 其中,优选三芳基铊或二芳基碘的、磺酸盐、羧酸盐、 BPh_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等。在此,Ph表示苯基。

[1053] 产酸剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[1054] 在保护层包含产酸剂的情况下,相对于保护层的总质量,产酸剂的含量优选为0.5质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%。

[1055] 上述保护层除了已叙述的成分以外,还可以含无机层状化合物、表面活性剂等公知的添加物。

[1056] 保护层通过利用公知的方法涂布并进行干燥而形成。

[1057] 保护层的涂布量(固体成分)优选为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$,尤其优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[1058] 保护层的膜厚优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$,更优选为 $0.3\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ 。

[1059] 相对于后述的图像记录层的膜厚,上述保护层的膜厚优选为0.1倍~5.0倍,更优选为0.2倍~3.0倍。

[1060] 保护层可以含有用于赋予挠性的增塑剂、用于提高涂布性的表面活性剂、用于控制表面润滑性的无机粒子等公知的添加物。

[1061] (平版印刷版的制作方法和平版印刷方法)

[1062] 能够通过对本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光并进行显影处理来制作平版印刷版。

[1063] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序(以下,还称为“曝光工序”);及供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层的工序(以下,还称为“机

上显影工序”)。

[1064] 本发明所涉及的平版印刷方法优选包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序(曝光工序);供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序(机上显影工序);及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序(印刷工序)。

[1065] 以下,关于本发明所涉及的平版印刷版的制作方法和本发明所涉及的平版印刷方法,依次对各工序的优选方式进行说明。另外,本发明所涉及的平版印刷版原版也能够用显影液进行显影。

[1066] 以下,对平版印刷版的制作方法中的曝光工序及机上显影工序进行说明,但是本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的曝光工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的曝光工序为相同的工序,本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的机上显影工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的机上显影工序为相同的工序。

[1067] 并且,推断为在机上显影时上述最外层的一部分被去除,一部分残留于图像部的表面或通过印刷墨液渗透到图像部的内部。

[1068] <曝光工序>

[1069] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状进行曝光并形成曝光部和未曝光部的曝光工序。本发明所涉及的平版印刷版原版优选通过具有线图像、网点图像等的透明原始图像而进行激光曝光或者通过基于数字数据的激光束扫描等以图像状进行曝光。

[1070] 优选使用波长为750nm~1,400nm的光源。作为波长为750nm~1,400nm的光源,辐射红外线的固体激光及半导体激光为较佳。关于红外线激光,输出功率优选为100mW以上,每1像素的曝光时间优选在20微秒以内,且照射能量优选为10mJ/cm²~300mJ/cm²。并且,为了缩短曝光时间,优选使用多束激光设备。曝光机构可以是内鼓方式、外鼓方式和平板方式等的任一个。

[1071] 关于图像曝光,能够使用制版机等通过常规方法来进行。在为机上显影的情况下,可以在将平版印刷版原版安装于印刷机之后,在印刷机上进行图像曝光。

[1072] <机上显影工序>

[1073] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层的机上显影工序。

[1074] 以下,对机上显影方式进行说明。

[1075] (机上显影方式)

[1076] 在机上显影方式中,经图像曝光的平版印刷版原版优选通过将油性墨液和水性成分供给至印刷机上,并去除非图像部的图像记录层而制作平版印刷版。

[1077] 即,若在对平版印刷版原版进行图像曝光之后,不实施任何显影处理而直接安装于印刷机上、或者在将平版印刷版原版安装于印刷机上之后,在印刷机上进行图像曝光,接着供给油性墨液和水性成分并进行印刷,则在印刷中途的初始阶段,在非图像部中,通过所供给的油性墨液及水性成分中的任一种或两者而未固化的图像记录层溶解或分散并被去除,从而亲水性表面暴露于该部分。另一方面,在曝光部中,通过曝光而固化的图像记录层形成具有亲油性表面的油性墨液接受部。最初供给至版面的化合物可以是油性墨液,也可

以是水性成分,但是从防止因去除了水性成分的图像记录层的成分而被污染的方面出发,优选最初供给油性墨液。如此,平版印刷版原版在印刷机上进行机上显影,并直接使用于多张印刷中。作为油性墨液及水性成分,优选使用通常的平版印刷用印刷墨液及润版液。

[1078] 作为对上述本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光的激光,光源的波长优选使用300nm~450nm或750nm~1,400nm。在波长为300nm~450nm的光源的情况下,优选使用在图像记录层中含有在该波长区域具有极大吸收的增感色素的平版印刷版原版,波长为750nm~1,400nm的光源优选使用上述的光源。作为波长为300nm~450nm的光源,优选半导体激光。

[1079] <显影液显影工序>

[1080] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法可以为如下方法,其包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;及利用显影液去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序(还称为“显影液显影工序”)。

[1081] 并且,本发明所涉及的平版印刷方法可以为如下方法,其包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;及利用显影液去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序;及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

[1082] 作为显影液,能够使用公知的显影液。

[1083] 显影液的pH并无特别限制,可以是强碱性显影液,但是优选举出pH2~11的显影液。作为pH2~11的显影液,例如,优选举出含有表面活性剂及水溶性高分子化合物中的至少一种的显影液。

[1084] 在使用了强碱性显影液的显影处理中,可举出如下方法:通过前水洗工序去除保护层,接着进行碱显影,通过后水洗工序水洗去除碱,进行胶溶液处理,并通过干燥工序进行干燥。

[1085] 并且,在使用含有表面活性剂或水溶性高分子化合物的上述显影液的情况下,能够同时进行显影-胶溶液处理。由此,尤其不需要进行后水洗工序,而用一种液进行显影和胶溶液处理之后,能够进行干燥工序。而且,由于保护层的去除也能够与显影、胶溶液处理同时进行,因此无需特别进行前水洗工序。优选在显影处理之后,使用挤压辊等去除剩余的显影液,然后进行干燥。

[1086] <印刷工序>

[1087] 本发明所涉及的平版印刷方法包括将印刷墨液供给至平版印刷版并印刷记录介质的印刷工序。

[1088] 作为印刷墨液,并无特别限制,能够根据需要各种公知的墨液。并且,作为印刷墨液,优选举出油性墨液或紫外线固化型墨液(UV墨液)。

[1089] 并且,在上述印刷工序中,可以根据需要供给润版液。

[1090] 并且,上述印刷工序中,无需停止印刷机,而可以在上述机上显影工序或上述显影液显影工序中连续进行。

[1091] 作为记录介质,并无特别限制,能够根据需要各种公知的记录介质。

[1092] 在来自本发明所涉及的平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法中,可以根据需要在曝光之前、曝光期间、曝光至显影期间对平版印刷版原版的整个表面进行加热。通过这种加热,可促进图像记录层中的图像形成反应,可产生灵

敏度或印刷耐久性的提高、灵敏度的稳定化等的优点。关于显影前的加热,优选在150℃以下的温和条件下进行。若为上述方式,则能够防止非图像部固化等问题。对于显影后的加热,优选利用非常强的条件,优选在100℃~500℃的范围内。若在上述范围内,则可获得足够的图像增强作用,且能够抑制支承体的劣化、图像部的热解等问题。

[1093] 实施例

[1094] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但是本发明并不限于此。另外,本实施例中,所谓“%”、“份”,只要没有特别说明,则分别是指“质量%”、“质量份”。

[1095] <聚合物的合成>

[1096] 将表1中所记载的聚异氰酸酯(均为Mitsui Chemicals, Inc.制造)4.7质量份、表1中所记载的含氢氧基的多官能丙烯酸酯(均为TOAGOSEI CO., LTD.制造)聚异氰酸酯的NCO价与含氢氧基的多官能丙烯酸酯的氢氧基值成为1:1的量、叔丁基苯醌0.02质量份、甲基乙基酮11.5质量份的混合溶液加热至65℃。在反应溶液中加入NEOSTANN U-600(铋系缩聚催化剂, NITTOH CHEMICAL CO., LTD.制造)0.11质量份,并在相同温度下加热了4小时。将反应溶液冷却至室温(25℃),加入甲基乙基酮,由此合成了固体成分为50质量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯溶液。

[1097] 接着,在再利用型GPC(设备:LC908-C60,管柱:JAIGEL-1H-40及2H-40(Japan Analytical Industry.制造))中,使用四氢呋喃(THF)洗脱液实施氨基甲酸酯丙烯酸酯溶液的分子量级分。然后,分别获得了表1中所记载的P4、P6、P10~P13及P17。

[1098] <重均分子量(Mw)及烯属不饱和键值(C=C值)的测定>

[1099] 化合物的重均分子量Mw通过下述测定设备、方法来测定。

[1100] GPC测定设备:TOSOH HLC-8320GPC, GPC流动相:THF

[1101] 检查器:示差折射率检测器(RI),流速:0.35mL/min

[1102] 管柱:将TSKgel SuperHSM-M、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ3000及TSKgel SuperHZ2000进行连结来使用。

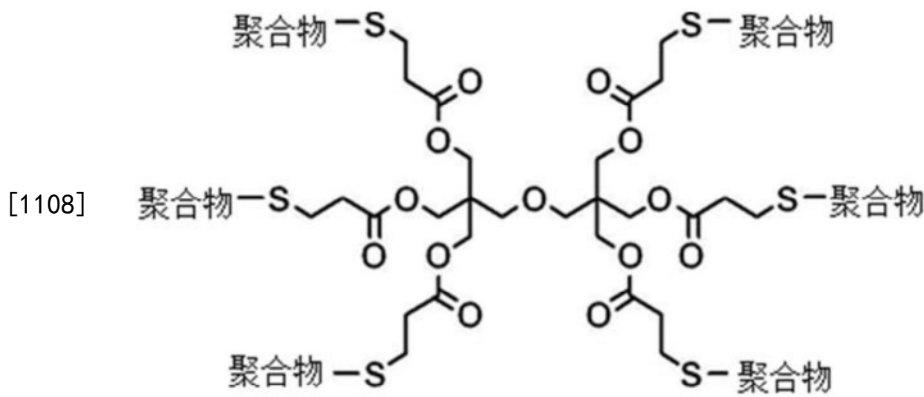
[1103] 管柱温度:40℃

[1104] 分子量校准曲线用标准样品:聚苯乙烯(PS)

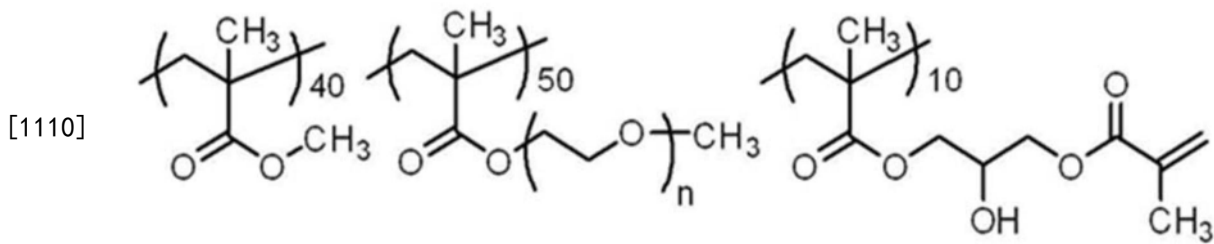
[1105] 并且,关于化合物的烯属不饱和键值(C=C值),通过¹H-NMR测定来分析化合物的(模型)结构,并进行了计算。

[1106] P17:为下述结构的星型聚合物,下述所示的聚合物链的组成以单体的聚合摩尔比计为a/b/c=33/42/25。

[1107] [化学式66]



[1109] 聚合物部位



[1111] [表1]

		聚异氰酸酯			含氢氧基的多官能丙烯酸酯		物理特性	
		分类	品名	NCO%	分类	品名	重均分子量	C=C 值 mmol/g
P4	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	DPPA	ARONIX M-402	30,000	6.8
P6	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	PETA	ARONIX M-306	100,000	5.9
P10	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	DPPA	ARONIX M-405	16,000	6.8
P11	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	DPPA	ARONIX M-402	9,800	6.8
P12	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	DPPA	ARONIX M-405	2,000	6.8
P13	合成品	TMP 加合物	Takenate D-160N	12.6	DPPA	ARONIX M-405	900	6.8
P17	FF 通用	星型聚合物					35,000	1.5

[1112]

[1113] <支承体的制作>

[1114] 对厚度为0.3mm的材质1S的铝合金板实施了日本特开2012-158022号公报的0126段中所记载的(A-a)机械粗糙化处理(刷粒法)至0134段中所记载的(A-i)酸性水溶液中的除污处理。

[1115] 接着,适当调整日本特开2012-158022号公报的0135段中所记载的(A-j)第1阶段的阳极氧化处理到0138段中所记载的(A-m)第3阶段的阳极氧化处理的各处理条件,形成阳极氧化皮膜,从而获得了铝支承体A,该阳极氧化皮膜具有平均直径为35nm且深度为100nm的大径孔部和平均直径为10nm且深度为1,000nm的小径孔部,大径孔部的深度与大径孔部的平均直径之比为2.9。

[1116] 另外,在所有处理工序之间实施水洗处理,且在水洗处理之后通过轧辊进行了排液。

[1117] <平版印刷版原版的形成>

[1118] 在上述支承体A上(印刷面侧),以干燥涂布量成为87mg/m²的方式涂布下述组成的底涂层涂布液而形成了底涂层。

[1119] 将下述图像记录层涂布液(1)棒涂于底涂层上,并在120℃条件下烘干40秒钟而形成干燥涂布量为0.971g/m²的图像记录层,从而获得了平版印刷版原版。

[1120] 另外,关于包含聚合物粒子(微凝胶)的图像记录层涂布液(1)的制备,通过将混合有除了下述微凝胶液以外的成分的感光液和下述微凝胶液在即将涂布之前进行混合并搅拌来进行了制备。

[1121] <底涂层用涂布液>

[1122] • 底涂层用化合物(P-1):0.1370份

[1123] • 葡萄糖酸钠:0.0700份

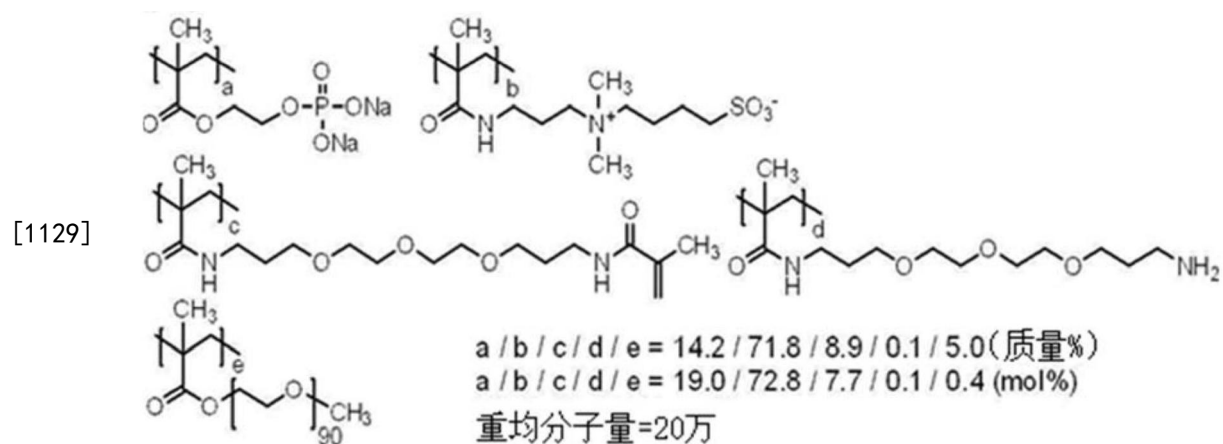
[1124] • 表面活性剂(EMALEX710,NIHON EMULSION Co.,Ltd.制造):0.00159质量份

[1125] • 防腐剂(Biohope L,K・I Chemical Industry Co.,LTD.制造):0.00149份

[1126] • 水:3.29000份

[1127] [化学式67]

[1128] (P-1)



[1130] <图像记录层涂布液(1)>

[1131] • IR-1(红外线吸收剂,下述化合物):0.01970份

[1132] • 显色剂(S-15)(上述化合物):0.02000份

[1133] • IA-1(受电子型聚合引发剂,下述化合物):0.11000份

[1134] • 给电子型聚合引发剂(硼酸盐化合物,四苯硼钠(TBP)):表2中所记载的量

[1135] • 表2中所记载的聚合物A:表2中所记载的量

[1136] • 表2中所记载的聚合性化合物B:表2中所记载的量

[1137] • 表2中所记载的聚合性化合物C:表2中所记载的量

[1138] • 阴离子表面活性剂(A-1,下述化合物):表2中所记载的量

[1139] • 氟系表面活性剂(W-1,下述化合物):0.00416份

[1140] • 2-丁酮:4.92份

[1141] • 1-甲氧基-2-丙醇:3.10份

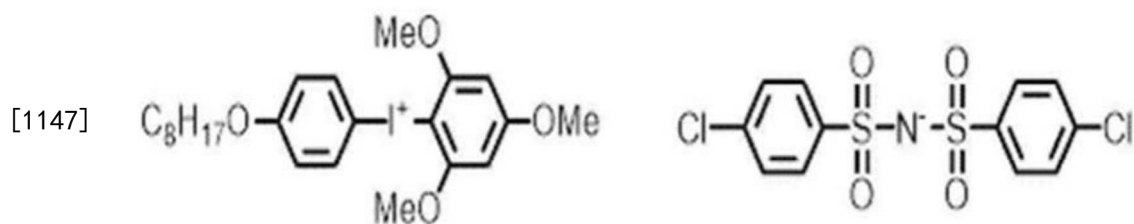
[1142] • 甲醇:2.79份

[1143] • 微凝胶液:2.32份

[1144] (受电子型聚合引发剂)

[1145] IA-1:下述结构的化合物,LUMO=-3.02eV

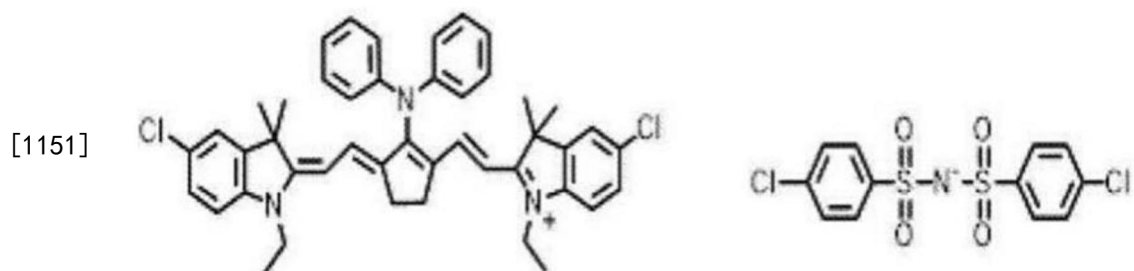
[1146] [化学式68]



[1148] (红外线吸收剂)

[1149] IR-1: 下述结构的化合物, HOMO = -5.35eV, LUMO = -3.73eV, 另外, Ph表示苯基。

[1150] [化学式69]

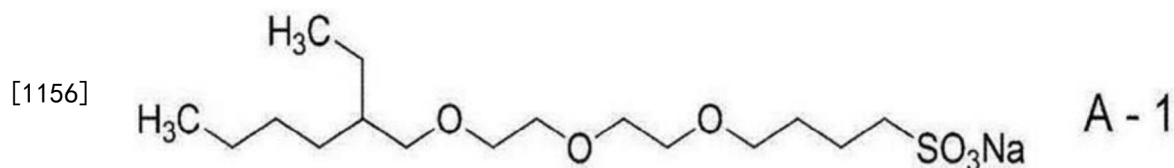


[1152] (表面活性剂)

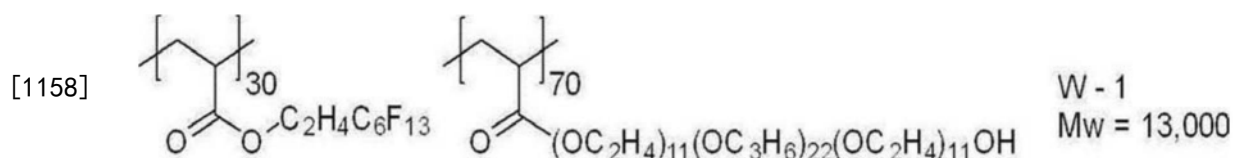
[1153] 阴离子表面活性剂(A-1):下述化合物

[1154] 氟系表面活性剂(W-1):下述化合物

[1155] [化学式70]



[1157] [化学式71]



[1159] <微凝胶液的制备>

[1160] • 微凝膠(聚合物粒子):2.640份

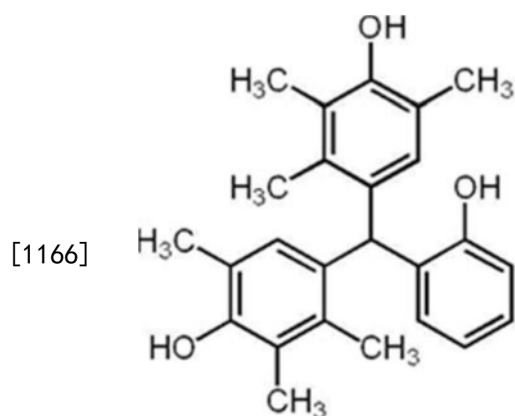
[1161] • 蒸馏水:2.425份

[1162] 以下示出上述微凝胶液中所使用的微凝胶的制备法。

[1163] -多元异氰酸酯化合物的制备-

[1164] 在异佛尔酮二异氰酸酯17.78份(80摩尔当量)与下述多元酚化合物(1)7.35份(20摩尔当量)的乙酸乙酯(25.31份)悬浮溶液中添加三(2-乙基己酸酯)铋(NEOSTANN U-600, NITTO KASEI CO., LTD. 制造)0.043份而进行了搅拌。在发热获得抑制的时刻将反应温度设定在50°C,并搅拌3小时而获得了多价异氰酸酯化合物(1)的乙酸乙酯溶液(50质量%)。

[1165] [化学式72]



多元酚化合物 (1)

[1167] -微凝胶的制备-

[1168] 将下述油相成分及水相成分混合,并使用均质器以12,000rpm乳化10分钟。将所获得的乳化物在45℃条件下搅拌4小时之后,添加1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯-辛酸盐(U-CAT SA102, San-Apro Ltd.制造)10质量%水溶液5.20g,在室温下搅拌30分钟,并在45℃条件下静置了24小时。用蒸馏水将固体成分浓度调整为20质量%,从而获得了微凝胶(1)的水分散液。通过光散射法测定平均粒径时,为0.28 μm 。

[1169] ~油相成分~

[1170] (成分1) 乙酸乙酯:12.0份

[1171] (成分2) 将三羟甲基丙烷(6摩尔当量)与二甲苯二异氰酸酯(18摩尔当量)进行加成,并对其加成单末端甲基化聚氧乙烯(1摩尔当量,氧亚乙基单元的重复数量:90)而成的加成物(50质量%乙酸乙酯溶液,Mitsui Chemicals, Inc.制造):3.76份

[1172] (成分3) 多元异氰酸酯化合物(1)(作为50质量%乙酸乙酯溶液):15.0份

[1173] (成分4) 二季戊四醇五丙烯酸酯(SR-399, Sartomer Company, Inc制造)的65质量%乙酸乙酯溶液:11.54份

[1174] (成分5) 磺酸盐型表面活性剂(PIONIN A-41-C, TAKEMOTO OIL&FAT CO., LTD制造)的10%乙酸乙酯溶液:4.42份

[1175] ~水相组分~

[1176] 蒸馏水:46.87份

[1177] <评价>

[1178] (1) 紫外线固化型墨液印刷耐久性(UV印刷耐久性)

[1179] 通过搭载红外线半导体激光的Kodak公司制造的Magnus800 Quantum,在输出功率27W、外鼓转速450rpm(revolutions per minute(每分钟转动次数))、分辨率2,400dpi(dot per inch, 1英寸为2.54cm)的条件下,对以上述方式制作的平版印刷版原版进行了曝光(相当于照射能量110mJ/cm²)。在曝光图像中包含实心图像及调幅加网(Amplitude Modulation Screen)10%网点图。

[1180] 将所获得的已曝光的原版不进行显影处理而安装于菊版尺寸的Heidelberger Druckmaschinen AG制印刷机SX-74的滚筒上。将内置无纺布过滤器和温度控制装置的容量100L的润版液循环罐连接于本印刷机。将润版液S-Z1(Fujifilm Corporation制造)2.0%

的润版液80L装入循环装置内,并使用T&K UV OFS K-HS墨GE-M(T&K TOKA Corporation制造)作为印刷墨液,通过标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液之后,以每小时10,000张的印刷速度在TOKUBISHI铜版(连续量:76.5kg,Mitsubishi Paper Mills Limited制造)纸上进行了500张印刷。

[1181] 接着,进一步进行了印刷。若印刷张数增加,则图像部逐渐磨损,因此印刷物上的墨液浓度下降。将使用Gretag浓度计(GretagMacbeth公司制造)测量印刷物中的调幅加网10%网点的网点面积率而得的值比印刷第500张的测量值下降了3%时的印刷张数作为印刷结束张数而评价了印刷耐久性。

[1182] 根据将印刷张数为5万张的情况设为100的相对印刷耐久性以下述标准进行了评价。数值越大,印刷耐久性越良好。将评价结果记载于表2中。

[1183] 相对印刷耐久性 = (对象平版印刷版原版的印刷张数) / 50,000 × 100

[1184] -评价标准-

[1185] A:相对印刷耐久性的值超过90

[1186] B:相对印刷耐久性的值超过75且90以下

[1187] C:相对印刷耐久性的值为75以下

[1188] (2) 机上显影性

[1189] 通过搭载红外线半导体激光的Kodak公司制造的Magnus800 Quantum,在输出功率27W、外鼓转速450rpm、分辨率2,400dpi(dot per inch,1英寸为2.54cm)的条件下,对上述方式制作的平版印刷版原版进行了曝光(相当于照射能量110mJ/cm²)。在曝光图像中包含实心图像及调幅加网(Amplitude Modulation Screen)50%网点图。

[1190] 将所获得的已曝光的原版不进行显影处理而安装于菊版尺寸的Heidelberger Druckmaschinen AG制印刷机SX-74的滚筒上。将内置无纺布过滤器和温度控制装置的容量100L的润版液循环罐连接于本印刷机。将润版液S-Z1(Fujifilm Corporation制造)2.0%的润版液80L装入循环装置内,并使用T&K UV OFS K-HS墨GE-M(T&K TOKA Corporation制造)作为印刷墨液,通过标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液之后,以每小时10,000张的印刷速度在TOKUBISHI铜版纸(连续量:76.5kg,Mitsubishi Paper Mills Limited制造)上进行了200张印刷。

[1191] 上述机上显影中,测量了墨液不会转印到非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数作为机上显影性。上述张数越少,则可以说机上显影性越良好。

[1192] -评价标准-

[1193] A:墨液不会转印到非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数为20张以下。

[1194] B:墨液不会转印到非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数为20张以上且小于50张。

[1195] C:墨液不会转印到非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数为50张以上。

[1196] [表2]

[1197]

		聚合物 A			聚合性化合物 B			MB/ (MB+MA)	A ^p 的重均分子量/ (B ^p 的分子 量×n _P)	聚合性化合物 C			阴离子性 表面活性 剂	给电子型 聚合引发剂		评价	
		种类	Mw	添加 量 (M A)	种 类	Mw	添加 量 (M B)			种类	分子 量	添加量	添加量	种 类	添加量	UV 印刷 耐久性	机上 显影性
实 施 例	1	P10	16,000	0.080	P11	9,800	0.170	0.68	0.0062	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	A
	2	P4	30,000	0.080	P11	9,800	0.170	0.68	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	A
	3	P6	100,000	0.080	P11	9,800	0.170	0.68	0.0010	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	B
	4	P10	16,000	0.080	P12	2,000	0.170	0.68	0.0062	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	A
	5	P4	30,000	0.080	P12	2,000	0.170	0.68	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	A
	6	P6	100,000	0.080	P12	2,000	0.170	0.68	0.0010	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	A
	7	P4	30,000	0.100	P11	9,800	0.240	0.71	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	B	A
	8	P4	30,000	0.180	P11	9,800	0.070	0.28	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	B
	9	P6	100,000	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	0.005	TPB	0.030	A	A
比 较 例	1	P17	35,000	0.250	—	—	—	0.00	0.0211	—	—	—	0.005	TPB	0.030	C	B
	2	—	—	—	P11	9,800	0.250	1.00	—	—	—	0.005	TPB	0.030	C	A	
	3	P4	30,000	0.080	P10	16,000	0.170	0.68	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	A	C
	4	P4	30,000	0.080	P13	900	0.170	0.68	0.0033	—	—	—	0.005	TPB	0.030	C	A
	5	P11	9,800	0.080	P12	2,000	0.170	0.68	0.0101	—	—	—	0.005	TPB	0.030	C	A

[1198] 根据表2中所记载的结果,作为本发明所涉及的平版印刷版原版的实施例1~实施例9的平版印刷版原版中,即使在使用UV墨液的情况下,所获得的平版印刷版的印刷耐久性也优异。

[1199] 并且,根据表2中所记载的结果,作为本发明所涉及的平版印刷版原版的实施例1~实施例9的平版印刷版原版中,机上显影性也优异。

[1200] (实施例10~实施例20)

[1201] 如表3所示,形成图像记录层之前,以与实施例9相同的方式进行。

[1202] <保护层的形成>

[1203] 在图像记录层上棒涂包含下述表4中所记载的成份的保护层涂布液(其中,保护层涂布液包含表4中所记载的各成分,通过离子交换水调整到固体成分为20质量%),在120℃条件下烘干60秒钟,从而形成了干燥涂布量为0.50g/m²的保护层。

[1204] 经由以上工序,获得了平版印刷版原版。

[1205] <平版印刷版原版的评价>

[1206] 对于UV印刷耐久性 & 机上显影性(之后),以与上述相同的方式进行了评价。

[1207] (经时机上显影性)

[1208] 对于所获得的平版印刷版原版,在室温(25℃)、湿度50%的环境下,使用Mitsubishi Electric Corporation制造的OSRAM FLR40SW荧光灯作为光源,在TOKYO PHOTOELECTRIC CO.,LTD.制造的口袋照度计ANA-F9型中在1000lx的照度的位置设置平版印刷版原版,照射了2小时白色光。使用照射后的平版印刷版,以与上述机上显影性评价相同的方式测定了机上显影性(白灯曝光2小时之后)。将结果示于表4。

[1209] (视觉辨认性(显色性):曝光前后的明度变化ΔL的测定)

[1210] 通过搭载波长为830nm的红外线半导体激光的FUJIFILM Graphic Systems Co.,

Ltd.制造的Luxel PLATESETTER T-9800,在输出99.5%、外鼓转速220rpm、分辨率2,400dpi (dots per inch,1英寸=25.4mm)的条件下(能量密度为110mJ/cm²)下,对刚曝光之后及曝光之后在暗处(25℃)保存24小时之后的平版印刷版原版进行了曝光。关于曝光,在25℃、50% RH的环境下进行。

[1211] 测定了曝光前后的平版印刷版原版的明度变化。在测定中使用了X-Rite Inc.制造的光谱色度仪eXact。使用L*a*b*表色系的L*值(明度),将曝光后的图像记录层的L*值与曝光前的图像记录层的L*值之差的绝对值作为明度变化 ΔL 。 ΔL 越大,则评价为曝光部的视觉辨认性越优异。使用刚曝光之后的平版印刷版原版求出的 ΔL 的值记载于表4的“ ΔL (之后)”一栏中。并且,使用保存24小时之后的平版印刷版原版求出的 ΔL 的值记载于表4的“ ΔL (24小时之后)”一栏中。

[1212] (耐划伤性(划痕污染抑制性))

[1213] 通过搭载红外线半导体激光的Fujifilm Corporation制造的Luxel PLATESETTER T-6000III,在外鼓转速1,000rpm(revolutions per minute(每分钟转动次数))、激光输出70%及分辨率2,400dpi(dots per inch)的条件下对所获得的平版印刷版原版进行了曝光。曝光处理之后,在温度25℃、湿度70%的环境下利用刮擦试验机对所获得的平版印刷版施加划痕。

[1214] 作为该刮擦试验机,使用HEIDON scratching Intersity TESTER HEIDEN-18,利用直径为0.1mm的蓝宝石针,刮擦荷载设为50(g)。不对施加划痕之后的版进行显影处理,而安装于Mitsubishi Heavy Industries,Ltd.制造的DAIYA IF2印刷机的印版滚筒。使用IF102(FujifilmCorporation制造)/自来水=3/97(容量比)的润版液和Values-G(N)黑色墨液(DIC CORPORATION制造),通过DAIYA IF2的标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液并进行机上显影之后,以每小时10,000张的印刷速度,使用TOKUBISHI铜版纸(连续量:76.5kg,Mitsubishi Paper Mills Limited制造)进行印刷,并评价了划痕施加部是否会成为印刷污染。将结果示于表4。并且,关于9分、7分等中间分,在为上限的评价标准的中间的情况下作为中间分的评价。优选为评价标准10分~6分。

[1215] -评价标准-

[1216] 10分:划痕施加部不会成为印刷污染。

[1217] 8分:在划痕施加部观察到通过肉眼无法判别的少量的印刷污染。

[1218] 6分:在划痕施加部通过肉眼观察到少量印刷污染。

[1219] 4分:在划痕施加部通过肉眼观察到印刷污染。

[1220] 2分:在划痕施加部观察到明显的印刷污染。

[1221] [表3]

[1222]

		图像记录层														
		聚合物 A			聚合性化合物 B			MB/ (M B+MA)	A ^r 的重 均分子 量/ (B ^p 的分子 量×n P)	聚合性化合物 C			表面活性剂		聚合引发剂 (助剂)	
		种类	Mw	添加量 (MA 质 量份)	种类	Mw	添加量 (MB 质 量份)			种类	分子量	添加量 (质量 份)	种类	添加量 (质量 份)	种类	添加量 (质量 份)
实 施 例	10	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	11	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	12	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	13	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	14	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	15	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	16	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	17	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	18	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
	19	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030
20	P6	100,00 0	0.060	P11	9,800	0.170	0.74	0.0010	A-9300	423	0.020	W-123 2	0.005	TPB	0.030	

[1223]

[表4]

		保护层											评价					
		变色性化合物		亲水性聚合物			疏水性聚 合物		酸显色剂		产酸 剂	增感 剂	UV 印刷 耐久性	ΔL (之 后)	ΔL (24 小 时之 后)	机上显 影性 (之 后)	机上显 影性 (白灯 曝光 2 小时之 后)	耐划伤 性 (原始 版)
种类	添加量 (质量 份)	PVA- 1	PVA- 2	WP-1	P-1	P-2	S-1	S-2	Int-1	A-1								
实 施 例	10	IR-1	0.02	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	A	4	4	A	A	5
	11	IR-1	0.2	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	A	10	10	A	A	5
	12	IR-2	0.02	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	A	5	5	A	A	5
	13	IR-3	0.02	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	A	10	10	A	A	4
	14	IR-3	0.02	0.4	1.6	-	-	-	-	-	-	-	A	3	3	A	A	6
	15	IR-3	0.02	-	1.0	0.2	-	-	-	-	-	-	A	6	6	A	A	5
	16	IR-3	0.02	-	0.7	0.2	0.5	-	-	-	-	-	A	6	6	A	A	9
	17	IR-5	0.02	-	0.7	0.2	-	0.5	-	-	-	-	A	6	6	A	A	9
	18	IR-6	0.02	-	0.7	0.2	0.5	-	-	-	-	0.02	A	6	6	A	A	10
	19	IR-4	0.02	-	0.7	0.2	0.5	-	0.05	-	0.1	-	A	12	10	A	A	5
20	IR-7	0.02	-	0.7	0.2	0.5	-	-	0.05	0.1	-	A	8	6	A	A	5	

[1225]

以下示出除了上述以外的表4中所记载的化合物的详细内容。

[1226]

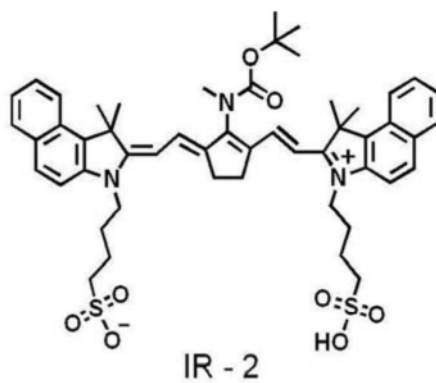
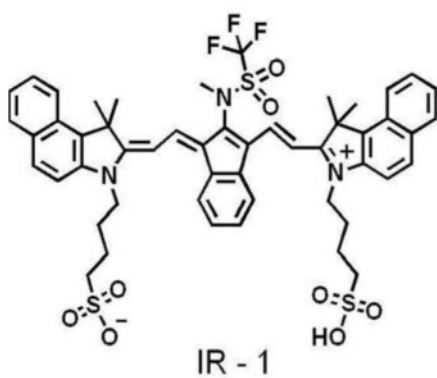
(变色性化合物)

[1227]

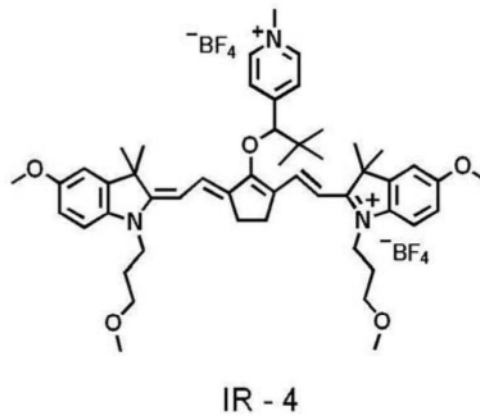
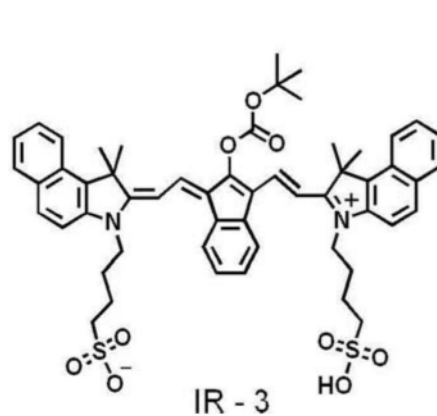
IR-1 ~ IR-7: 下述结构的化合物

[1228]

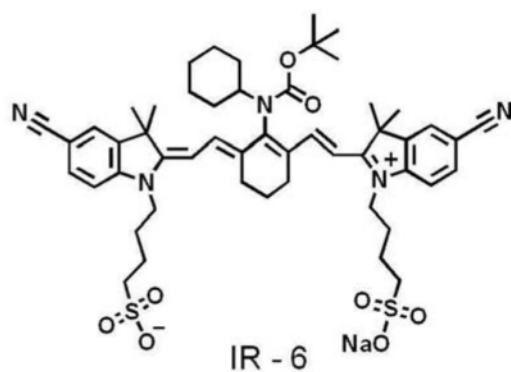
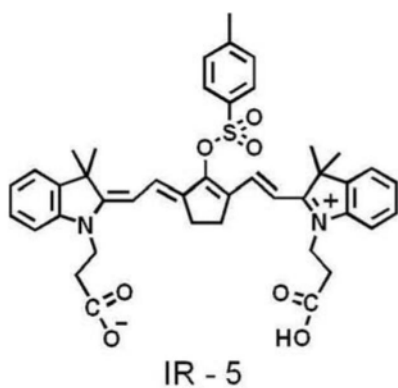
[化学式73]



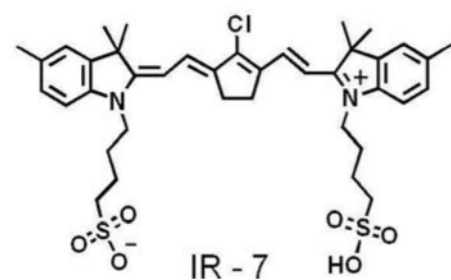
[1229]



[1230] [化学式74]



[1231]



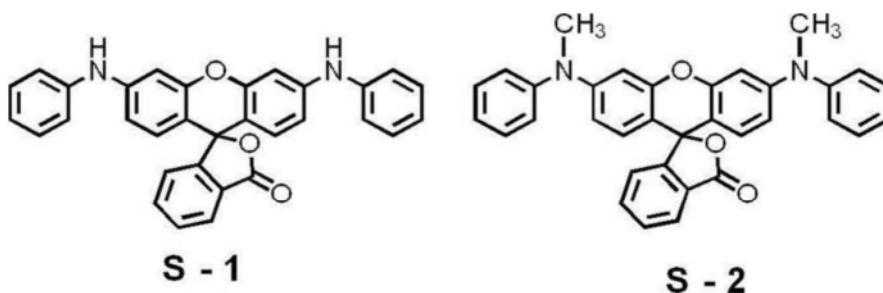
[1232] (酸显色剂)

[1233] S-1: 下述结构的化合物

[1234] S-2: 下述结构的化合物

[1235] [化学式75]

[1236]



[1237] (水溶性聚合物)

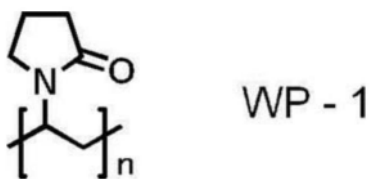
[1238] PVA-1: Mowiol 4-88, Sigma Aldrich公司制造的Mowiol (注册商标) 4-88

[1239] PVA-2: Mowiol 8-88, Sigma Aldrich公司制造的Mowiol (注册商标) 8-88

[1240] WP-1: 下述结构的化合物 (聚乙烯吡咯烷酮, 重均分子量为45,000)

[1241] [化学式76]

[1242]

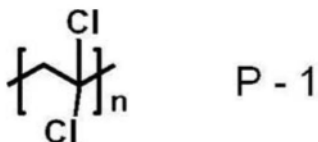


[1243] (疏水性聚合物)

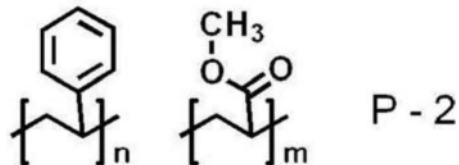
[1244] P-1: 下述结构的化合物 (聚偏二氯乙烯树脂, 重均分子量为40,000)

[1245] P-2: 下述结构的化合物 (苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物, $n=0.3, m=0.7$, 重均分子量为40,000)

[1246] [化学式77]



[1247]

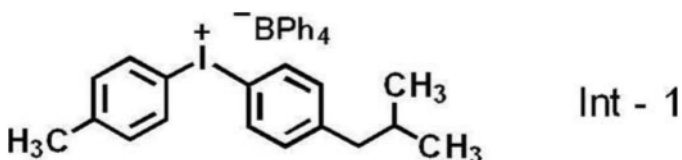


[1248] (产酸剂)

[1249] Int-1: 下述结构的化合物, Ph表示苯基。

[1250] [化学式78]

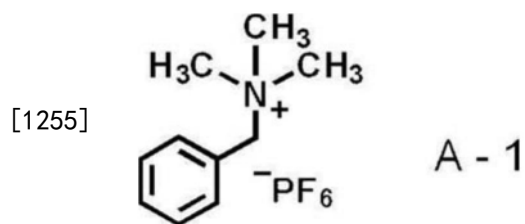
[1251]



[1252] (增感剂)

[1253] A-1: 下述结构的化合物

[1254] [化学式79]



[1256] 根据表3及表4中所记载的结果,作为本发明所涉及的平版印刷版原版的实施例10~实施例20的平版印刷版原版中,即使在使用UV墨液的情况下,所获得的平版印刷版的印刷耐久性也优异。

[1257] 并且,根据表3及表4中所记载的结果,作为本发明所涉及的平版印刷版原版的实施例10~实施例20的平版印刷版原版中,视觉辨认性(显色性)、经时视觉辨认性(经时显色性)、机上显影性、经时机上显影性及耐划伤性也优异。

[1258] 于2019年9月30日申请的日本专利申请第2019-180622号的公开及于2020年2月28日申请的日本专利申请第2020-034238号的公开的全部内容通过参考而编入本说明书中。

[1259] 本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与各文献、专利申请及技术标准通过参考而被具体且分别记载的情况相同程度地,通过参考而被编入本说明书中。

[1260] 符号说明

[1261] 18-铝板,ta-阳极反应时间,tc-阴极反应时间,tp-电流从0达到峰值为止的时间,Ia-阳极循环侧的峰值时的电流,Ic-阴极循环侧的峰值时的电流,AA-铝板的阳极反应的电流,CA-铝板的阴极反应的电流,10-平版印刷版原版,12a、12b-铝支承体,14-底涂层,16-图像记录层,20a、20b-阳极氧化皮膜,22a、22b-微孔,24-大径孔部,26-小径孔部,D-大径孔部的深度,50-主电解槽,51-交流电源,52-径向鼓辊,53a、53b-主极,54-电解液供给口,55-电解液,56-辅助阳极,60-辅助阳极槽,W-铝板,A1-供液方向,A2-电解液排出方向。

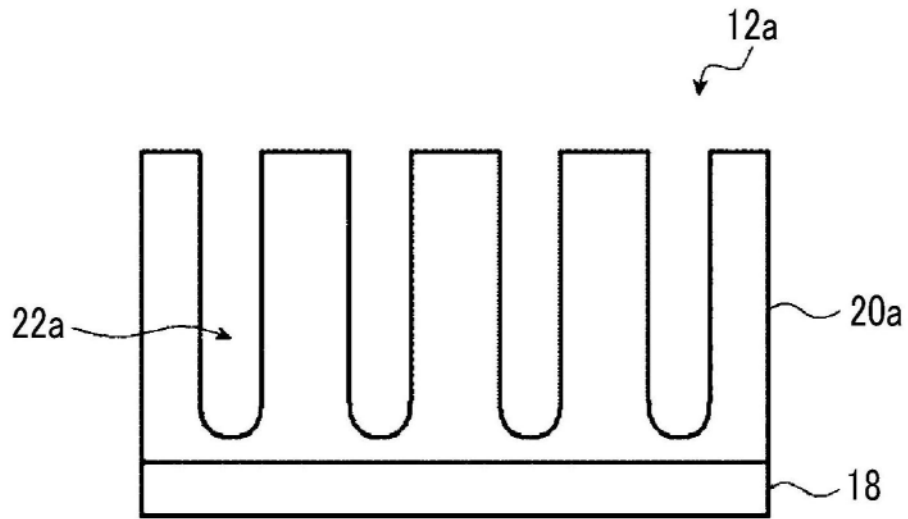


图1

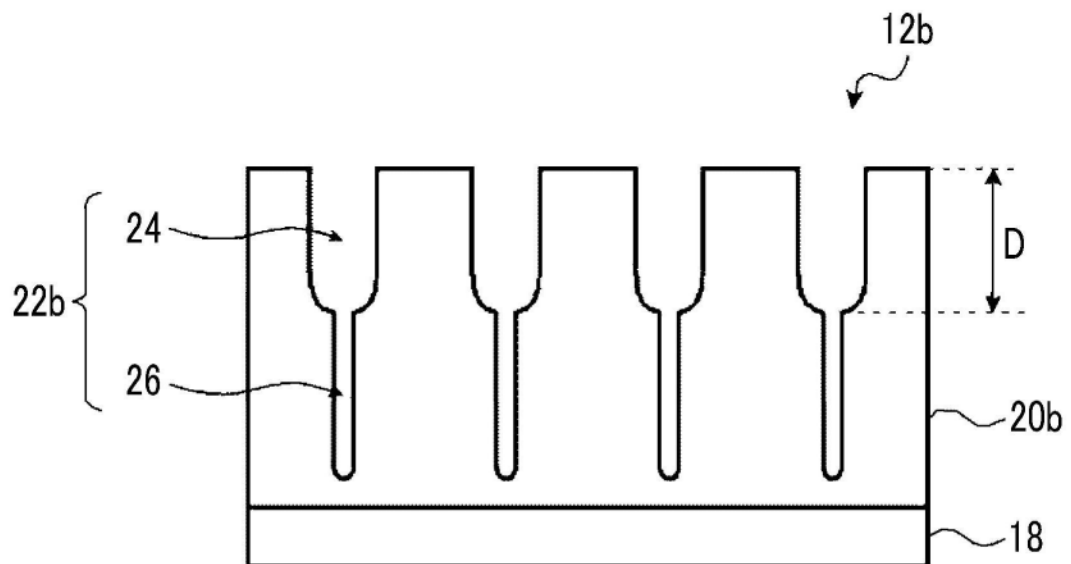


图2

