

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6832427号
(P6832427)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(51) Int.Cl.		F I	
B 4 1 N	1/14	(2006.01)	B 4 1 N 1/14
B 4 1 C	1/10	(2006.01)	B 4 1 C 1/10
G O 3 F	7/004	(2006.01)	G O 3 F 7/004 5 0 5
G O 3 F	7/00	(2006.01)	G O 3 F 7/004 5 0 1
			G O 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 19 (全 76 頁)

(21) 出願番号 特願2019-527091 (P2019-527091)
 (86) (22) 出願日 平成30年6月29日(2018.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/024962
 (87) 国際公開番号 W02019/004471
 (87) 国際公開日 平成31年1月3日(2019.1.3)
 審査請求日 令和1年11月12日(2019.11.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-129814 (P2017-129814)
 (32) 優先日 平成29年6月30日(2017.6.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110002505
 特許業務法人航栄特許事務所
 (72) 発明者 野越 啓介
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 稲崎 毅
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 榎本 和朗
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版、及び平版印刷版の作製方法

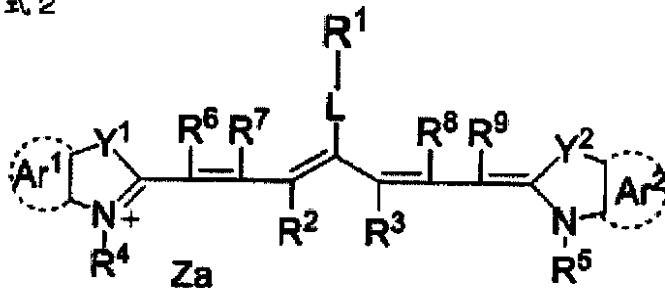
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、
 前記画像記録層が、赤外線露光により分解する赤外線吸収色素及び赤外線露光に起因して発色する発色剤を含有し、
 前記赤外線吸収色素が、シアニン色素であり、
 前記シアニン色素が下記式2で表されるシアニン色素である、
 平版印刷版原版。

【化1】

式2



式2中、R¹は赤外線露光によりR¹-L結合が開裂する基を表す。

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表すか、 R^2 及び R^3 が互いに連結して環を形成してもよい。

Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。

Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^0-$ 又はジアルキルメチレン基を表す。

R^0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、アルキル基、 $-CO_2M$ 基又は $-PO_3M_2$ 基を表す。M は水素原子、Na 原子、K 原子又はオニウム基を表す。

$R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

L は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{10}$ を表す。 R^{10} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【請求項 2】

前記式 2 中、 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立に置換アルキル基である請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記式 2 中、 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立に無置換アルキル基である請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

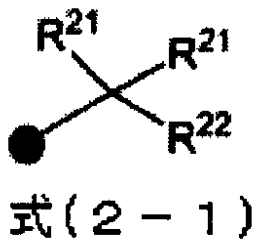
【請求項 4】

前記式 2 中、L が硫黄原子又は $-NR^{10}$ を表し、 R^{10} が水素原子、アルキル基又はアリール基を表す請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

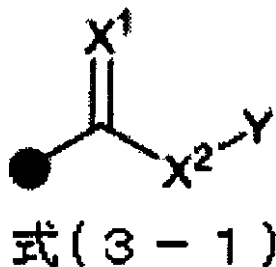
前記式 2 中、(a) L が硫黄原子を表し、 R^1 が下記式 (2-1) で表される基であるか、(b) L が $-NR^{10}$ を表し、N に結合する R^1 が下記式 (3-1) で表される基である請求項 4 に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



式 (2-1) 中、 \bullet は式 2 中の L で表される硫黄原子との結合部位を表し、 R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{22} はアリール基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表す。

【化 3】



式 (3-1) 中、 \bullet は式 2 中の L に含まれる窒素原子との結合部位を表し、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表し、Y は前記式 (2-1) で表される基を表す。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

前記発色剤が、熱発色剤である請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記熱発色剤が、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 6 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

前記発色剤が、酸発色剤であり、前記画像記録層が、さらに酸発生剤を含有する請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

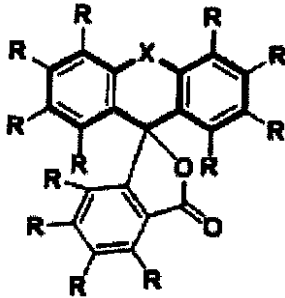
前記酸発色剤が、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 10】

前記酸発色剤が、下記式 3 で表されるスピロラクトン化合物である請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

【化 4】

式 3



式 3 中、X は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{1-9}-$ を表し、 R^{1-9} は水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R はそれぞれ独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。

【請求項 11】

前記式 3 中、X が酸素原子である請求項 10 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

前記酸発生剤が、電子供与型酸発生剤である請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 13】

前記酸発生剤が、電子受容型酸発生剤である請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 14】

前記酸発生剤が、電子供与型酸発生剤及び電子受容型酸発生剤からなる請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 15】

前記電子供与型酸発生剤が、ボレート化合物である請求項 12 又は 14 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 16】

前記画像記録層が、さらに重合性化合物を含有する請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 17】

前記画像記録層が、さらにポリマー粒子を含有する請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 18】

前記画像記録層が、さらにバインダーポリマーを含有する請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーにより画像露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも 1 つにより、画像記録層の未露光部分を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版、及び平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

現在、平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版工程においては、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術による画像露光が行われている。即ち、画像露光は、リソフィルムを介することなく、レーザーやレーザーダイオードを用いて直接平版印刷版原版に走査露光などにより行われる。

【0004】

一方、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版の製版に関して、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境問題がクローズアップされ、これに伴い、現像処理の簡易化又は無処理化が指向されている。簡易な現像処理の一つとして、「機上現像」と呼ばれる方法が提案されている。機上現像は、平版印刷版原版を画像露光後、従来の湿式現像処理を行わず、そのまま印刷機に取り付け、画像記録層の非画像部の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

【0005】

平版印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、一般に、平版印刷版に目的通りの画像記録がされているか、平版印刷版上の画像を検査、識別する作業（検版）が行われる。特に、多色印刷においては、見当合わせの目印となるトンボ（レジスタマーク）を判別できることが印刷作業において重要である。

【0006】

通常の現像処理工程を伴う平版印刷版原版においては、画像記録層を着色することにより現像処理によって着色画像が得られるので、印刷機に平版印刷版を取り付ける前に画像を容易に確認することができる。

ところが、通常の現像処理工程を伴わない機上現像型又は無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、平版印刷版原版を印刷機に取り付ける段階で平版印刷版原版上の画像を確認することが困難であり、検版を十分行うことができない。そのため、機上現像型又は無処理（無現像）型平版印刷版原版においては、露光した段階で画像を確認する手段、即ち、露光領域が発色又は消色する、いわゆるプリントアウト画像が形成されることが要求されている。更に、作業性向上の観点から、発色又は消色した露光領域が時間経過後も変化せず、発色又は消色した状態が維持されることも重要である。

【0007】

特許文献 1 には、熱又は赤外線露光により分解し、発色体を生成する特定構造の化合物を含有する発色組成物、この発色組成物を画像記録層に含有する平版印刷版原版、この平版印刷版原版を用いる製版方法が記載されている。

特許文献 2 には、ラジカル重合性成分、特定の構造ホウ酸ヨードニウム開始剤組成物、輻射線吸収化合物、高分子バインダー、及び特定構造のロイコ染料発色剤を含む画像形成

10

20

30

40

50

層を基板上に有する画像形成要素、この画像形成要素を用いる製版方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO2016/027886号公報

【特許文献2】日本国特表2009-538446号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

発明が解決しようとする課題は、発色による視認性（検版性）に優れ、経時しても優れた視認性（検版性）を維持することができ、白灯安定性に優れると共に、耐刷性及び調子再現性に優れた平版印刷版を供する平版印刷版原版、及び、当該平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するための手段を以下に示す。

(1)

親水性支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記画像記録層が、赤外線露光により分解する赤外線吸収色素及び赤外線露光に起因して発色する発色剤を含有する平版印刷版原版。

(2)

上記赤外線吸収色素が、赤外線露光に起因する電子移動により分解する赤外線吸収色素である(1)に記載の平版印刷版原版。

(3)

上記赤外線吸収色素が、シアニン色素である(1)又は(2)に記載の平版印刷版原版。

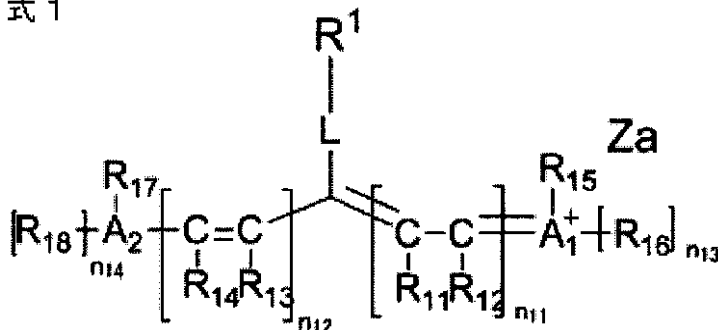
(4)

上記シアニン色素が、下記式1で表されるシアニン色素である(3)に記載の平版印刷版原版。

【0011】

【化1】

式1



【0012】

式1中、 R^1 は赤外線露光により R^1-L 結合が開裂する基を表す。 $R_{11} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-Ra$ 、 $-ORb$ 、 $-SRc$ 又は $-NRdRe$ を表す。 $Ra \sim Re$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表す。 A_1 、 A_2 及び複数の $R_{11} \sim R_{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよい。 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表す。 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表す。但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上である。 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 L は酸素原子、硫黄原子又は $-NR_{10}-$ を表す。 R_{10} は

10

20

30

40

50

水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す。Z aは電荷を中和する対イオンを表す。

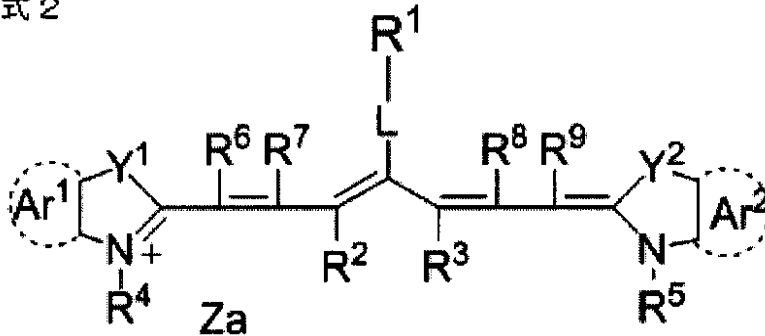
(5)

上記シアニン色素が、下記式2で表されるシアニン色素である(3)又は(4)に記載の平版印刷版原版。

【0013】

【化2】

式2



10

【0014】

式2中、R¹は赤外線露光によりR¹-L結合が開裂する基を表す。R²及びR³はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表すか、R²及びR³が互いに連結して環を形成してもよい。Ar¹及びAr²はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。Y¹及びY²はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR⁰-又はジアルキルメチレン基を表す。R⁰は水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、アルキル基、-CO₂M基又は-PO₃M₂基を表す。Mは水素原子、Na原子、K原子又はオニウム基を表す。R⁶~R⁹はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Lは酸素原子、硫黄原子又は-NR¹⁰-を表す。R¹⁰は水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す。Z aは電荷を中和する対イオンを表す。

20

(6)

上記式2中、R⁴及びR⁵がそれぞれ独立に無置換アルキル基である(5)に記載の平版印刷版原版。

(7)

上記式2中、Lが硫黄原子又は-NR¹⁰-を表し、R¹⁰が水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す(5)又は(6)に記載の平版印刷版原版。

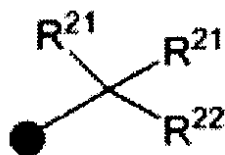
30

(8)

上記式2中、(a)Lが硫黄原子を表し、R¹が下記式(2-1)で表される基であるか、(b)Lが-NR¹⁰-を表し、Nに結合するR¹が下記式(3-1)で表される基である(7)に記載の平版印刷版原版。

【0015】

【化3】



40

式(2-1)

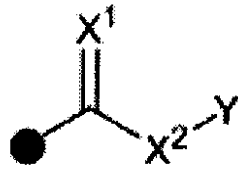
【0016】

式(2-1)中、は式2中のLで表される硫黄原子との結合部位を表し、R²¹はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリアル基を表し、R²²はアリアル基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表す。

【0017】

50

【化4】



式(3-1)

【0018】

式(3-1)中、 \bullet は式2中のLに含まれる窒素原子との結合部位を表し、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表し、Yは上記式(2-1)で表される基を表す。

10

(9)

上記発色剤が、熱発色剤である(1)に記載の平版印刷版原版。

(10)

上記熱発色剤が、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である(9)に記載の平版印刷版原版。

(11)

上記発色剤が、酸発色剤であり、上記画像記録層が、さらに酸発生剤を含有する(1)に記載の平版印刷版原版。

20

(12)

上記酸発色剤が、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である(11)に記載の平版印刷版原版。

(13)

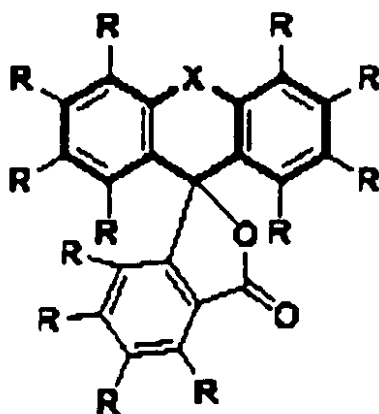
上記酸発色剤が、下記式3で表されるスピロラクトン化合物である(11)に記載の平版印刷版原版。

【0019】

【化5】

30

式3



40

【0020】

式3中、Xは酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{19}-$ を表し、 R^{19} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Rはそれぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。

(14)

上記式3中、Xが酸素原子である(13)に記載の平版印刷版原版。

(15)

上記酸発生剤が、電子供与型酸発生剤である(11)に記載の平版印刷版原版。

50

(1 6)

上記酸発生剤が、電子受容型酸発生剤である(1 1)に記載の平版印刷版原版。

(1 7)

上記酸発生剤が、電子供与型酸発生剤及び電子受容型酸発生剤からなる(1 1)に記載の平版印刷版原版。

(1 8)

上記電子供与型酸発生剤が、ボレート化合物である(1 5)又は(1 7)に記載の平版印刷版原版。

(1 9)

上記画像記録層が、さらに重合性化合物を含有する(1) ~ (1 8)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

10

(2 0)

上記画像記録層が、さらにポリマー粒子を含有する(1) ~ (1 9)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

(2 1)

上記画像記録層が、さらにバインダーポリマーを含有する(1) ~ (2 0)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

(2 2)

(1) ~ (2 1)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーにより画像露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも1つにより、画像記録層の未露光部分を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

20

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、発色による視認性(検版性)に優れ、経時しても優れた視認性(検版性)を維持することができ、白灯安定性に優れると共に、耐刷性及び調子再現性に優れた平版印刷版を供する平版印刷版原版、及び、当該平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下に、本発明を詳細に説明する。

30

本明細書において、式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、当該基が更に置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、式において、「Rはアルキル基、アリール基又は複素環基を表す」との記載があれば、「Rは無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基又は置換複素環基を表す」ことを意味する。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」の用語は「アクリレート及びメタクリレートの少なくともいずれか」を意味する。「(メタ)アクリロイル基」、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリル樹脂」等も同様である。

【 0 0 2 3 】

40

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に画像記録層を有し、画像記録層が、赤外線露光により分解する赤外線吸収色素及び赤外線露光に起因して発色する発色剤を含有する平版印刷版原版である。

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーによる画像露光後、印刷機上で湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかを供給して画像記録層の未露光部分を除去することにより平版印刷版を作製することができる。

【 0 0 2 4 】

〔画像記録層〕

本発明の平版印刷版原版における画像記録層は、赤外線露光により分解する赤外線吸収

50

色素、及び赤外線露光に起因して発色する発色剤を含有する。

画像記録層に含まれる、赤外線露光により分解する赤外線吸収色素（以下、単に「分解性赤外線吸収色素」ともいう）、及び赤外線露光に起因して発色する発色剤（以下、単に「発色剤」ともいう）について以下に詳細に記載する。

【0025】

<分解性赤外線吸収色素>

画像記録層に含有される分解性赤外線吸収色素は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して、発色する機能を有する赤外線吸収色素である。ここで、「発色」とは、赤外線露光前は可視光領域（400～750 nmの波長域）にほとんど吸収がないが、赤外線露光により可視光領域に吸収を生じることを意味し、可視光領域よりも低波長領域の吸収が可視光領域に長波長化することも包含する。

10

以降、分解性赤外線吸収色素が、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して形成される発色した化合物を、「分解性赤外線吸収色素の発色体」ともいう。

また、分解性赤外線吸収色素は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。

【0026】

分解性赤外線吸収色素は、赤外線露光に起因する電子移動により分解する赤外線吸収色素が好ましい。ここで、「電子移動により分解する」とは、赤外線露光によって分解性赤外線吸収色素のHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起した電子が、分子内の電子受容基（LUMOと電位が近い基）に分子内電子移動し、それに伴って分解が生じることを意味する。

20

【0027】

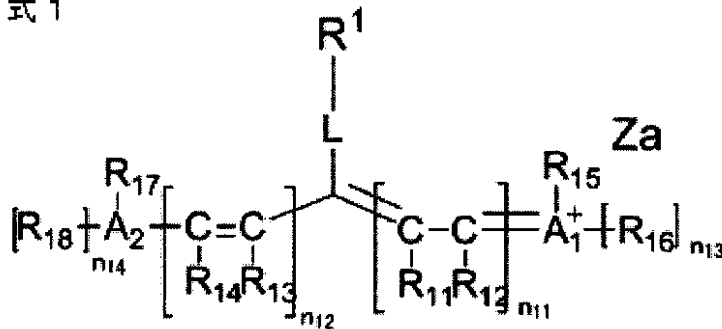
分解性赤外線吸収色素の好ましい一例としては、赤外線露光により分解するシアニン色素が挙げられる。

赤外線露光により分解するシアニン色素は、下記式1で表されるシアニン色素を含む。

【0028】

【化6】

式1



30

【0029】

式1中、R¹は赤外線露光によりR¹-L結合が開裂する基を表す。R₁₁～R₁₈はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-Ra、-ORb、-SRc又は-NRdReを表す。Ra～Reはそれぞれ独立に、炭化水素基を表す。A₁、A₂及び複数のR₁₁～R₁₈が連結して単環又は多環を形成してもよい。A₁及びA₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表す。n₁₁及びn₁₂はそれぞれ独立に、0～5の整数を表す。但し、n₁₁及びn₁₂の合計は2以上である。n₁₃及びn₁₄はそれぞれ独立に、0又は1を表す。Lは酸素原子、硫黄原子又は-NR₁₀-を表す。R₁₀は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Zaは電荷を中和する対イオンを表す。

40

【0030】

式1で表されるシアニン色素は、赤外線露光されると、R¹-L結合が開裂し、Lは、=O、=S又は=NR₁₀となつて、分解性赤外線吸収色素の発色体が形成される。R¹は離脱して、ラジカル体又はイオン体を形成する。これらは、画像記録層に含まれる重

50

合性を有する化合物の重合に寄与する。

【0031】

式1において、 $R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-Ra$ 、 $-ORb$ 、 $-SRc$ 又は $-NRdRe$ が好ましい。

$Ra \sim Re$ における炭化水素基は、炭素数1~30の炭化水素基が好ましく、炭素数1~15の炭化水素基がより好ましく、炭素数1~10の炭化水素基が更に好ましい。上記炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

【0032】

式1における $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

また、Lが結合する炭素原子と結合する炭素原子に結合する R_{11} 及び R_{13} は、アルキル基が好ましく、両者が連結して環を形成することがより好ましい。上記形成される環は5員環又は6員環が好ましく、5員環がより好ましい。

A^{1+} が結合する炭素原子に結合する R_{12} 及び A_2 が結合する炭素原子に結合する R_{14} は、それぞれ、 R_{15} 及び R_{17} と連結して環を形成することが好ましい。

【0033】

式1における R_{15} は、炭化水素基が好ましい。また、 R_{15} と、 A_1^+ が結合する炭素原子に結合する R_{12} とが連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドリウム環、ピリリウム環、チオピリリウム環、ベンゾオキサゾリン環又はベンゾイミダゾリン環が好ましく、発色性の観点から、インドリウム環がより好ましい。

式1における R_{17} は、炭化水素基が好ましい。また、 R_{17} と、 A_2 が結合する炭素原子に結合する R_{14} とが連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドール環、ピラン環、チオピラン環、ベンゾオキサゾール環、又は、ベンゾイミダゾール環が好ましく、発色性の観点から、インドール環がより好ましい。

式1における R_{15} 及び R_{17} は同一の基であることが好ましく、それぞれが環を形成する場合、同一の環を形成することが好ましい。

【0034】

式1における R_{16} 及び R_{18} は同一の基であることが好ましい。

更に、式1により表される化合物の水溶性を向上させる観点から、 R_{16} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、(ポリ)オキシアルキレン基を有するアルキル基又はアニオン構造を有するアルキル基が好ましく、アルコキシアルキル基、カルボキシレート基又はスルホネート基を有するアルキル基がより好ましく、末端にスルホネート基を有するアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。

上記アニオン構造の対カチオンは、式1中の R^1-L に含まれうるカチオン又は A_1^+ であってもよいし、アルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンであってもよい。

上記スルホネート基の対カチオンは、式1中の R^1-L に含まれうるカチオン又は A_1^+ であってもよいし、アルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンであってもよい。

また、式1により表される化合物の極大吸収波長を長波長化し、また、発色性及び平版印刷版における耐刷性の観点から、 R_{16} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、アルキル基又は芳香環を有するアルキル基が好ましい。上記アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。芳香環を有するアルキル基としては、末端に芳香環を有するアルキル基が好ましく、2-フェニルエチル基、2-ナフタレニルエチル基又は2-(9-アントラセニル)エチル基がより好ましい。

【0035】

式1における n_{11} 及び n_{12} は同一の0~5の整数を表し、1~3の整数が好ましく、1又は2がより好ましく、2が更に好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

式1における A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表し、窒素原子が好ましい。

式1における A_1 及び A_2 は同一の原子であることが好ましい。

【0037】

式1における Z_a は、電荷を中和する対イオンを表す。アニオン種を表す場合は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、*p*-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。カチオン種を表す場合は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンがより好ましい。

10

$R_{11} \sim R_{18}$ 及び R^1-L は、アニオン構造やカチオン構造を有していてもよく、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び R^1-L の全てが電荷的に中性の基であれば、 Z_a は一価の対アニオンであるが、例えば、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び R^1-L に2以上のアニオン構造を有する場合、 Z_a は対カチオンにもなり得る。

また、式1により表される化合物が、化合物の全体において電荷的に中性な構造であれば、 Z_a は存在しない。

【0038】

式1において、 R^1 で表される赤外線露光により R^1-L 結合が開裂する基については、後で詳細に記載する。

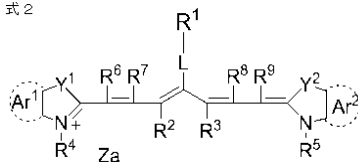
20

【0039】

赤外線露光により分解するシアニン色素は、下記式2で表されるシアニン色素が好ましい。

【化7】

式2



30

【0040】

式2中、 R^1 は赤外線露光により R^1-L 結合が開裂する基を表す。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表すか、 R^2 及び R^3 が互いに連結して環を形成してもよい。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^0-$ 又はジアルキルメチレン基を表す。 R^0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、アルキル基、 $-CO_2M$ 基又は $-PO_3M_2$ 基を表す。 M は水素原子、 Na 原子、 K 原子又はオニウム基を表す。 $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 L は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{10}-$ を表す。 R^{10} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 Z_a は電荷を中和する対イオンを表す。

40

【0041】

式2において、 $R^2 \sim R^9$ 及び R^0 におけるアルキル基は、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、炭素数1~15のアルキル基がより好ましく、炭素数1~10のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロ

50

ヘキシル基、シクロペンチル基、及び、2 - ノルボルニル基が挙げられる。

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。

【0042】

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

【0043】

R⁰におけるアリール基は、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましく、炭素数6～12のアリール基が更に好ましい。

10

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

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

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

20

【0044】

R²及びR³は、連結して環を形成していることが好ましい。

R²及びR³が連結して環を形成する場合、5員環又は6員環が好ましく、5員環が特に好ましい。

【0045】

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

R⁰は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基が好ましい。

【0046】

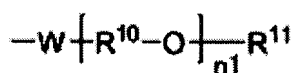
R⁴又はR⁵で表されるアルキル基は、置換アルキルであってもよい。R⁴又はR⁵で表される置換アルキル基としては、下記式(a1)～(a3)で表される基が挙げられる。

30

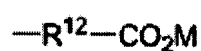
【0047】

【化8】

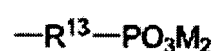
式(a1)



式(a2)



式(a3)



【0048】

式(a1)～(a3)中、R¹⁰は炭素数2～6のアルキレン基を表す。Wは単結合又は酸素原子を表す。n₁は1～45の整数を表す。R¹¹は炭素数1～12のアルキル基又は-C(=O)-R¹⁴を表す。R¹⁴は炭素数1～12のアルキル基を表す。R¹²及びR¹³はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基を表す。Mは水素原子、Na原子、K原子又はオニウム基を表す。

40

【0049】

式(a1)において、R¹⁰で表されるアルキレン基の具体例としては、エチレン基、n - プロピレン基、イソプロピレン基、n - ブチレン基、イソブチレン基、n - ペンチレン基、イソペンチレン基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられ、エチレン基、n - プロピレン基、イソプロピレン基、n - ブチレン基が好ましく、n - プロピレン基が

50

特に好ましい。

n_1 は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。

R^{11} で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

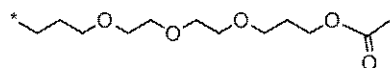
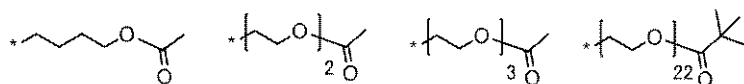
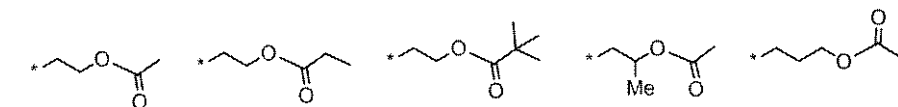
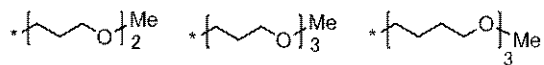
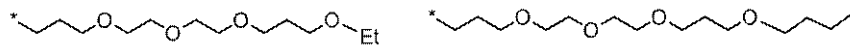
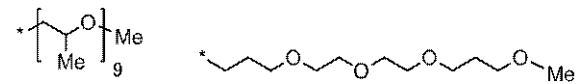
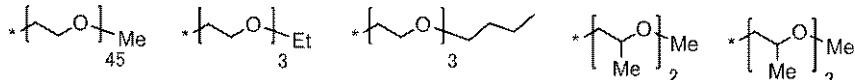
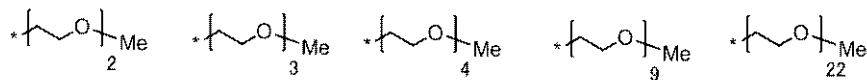
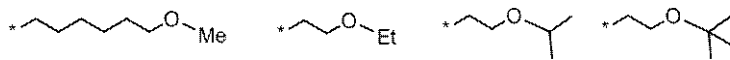
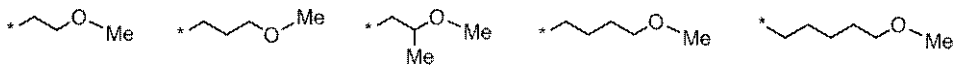
R^{14} で表されるアルキル基は、 R^{11} で表されるアルキル基と同様であり、好ましい態様も R^{11} で表されるアルキル基の好ましい態様と同様である。

【0050】

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

【0051】

【化9】



【0052】

式(a2)又は(a3)において、 R^{12} 又は R^{13} で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチレン基、*n*-ドデシレン基等が挙げられ、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基が好ましく、エチレン基、*n*-プロピレン基が特に好ましい。

式(a3)において、2つ存在するMは同じでも異なってもよい。

【0053】

10

20

30

40

50

式 (a 2) 又は (a 3) において、Mで表されるオニウム基としては、アンモニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

式 (a 1) ~ (a 3) で表される基の中で、式 (a 1) で表される基が好ましい。

【 0 0 5 5 】

式 2 において、R⁴ 及び R⁵ はそれぞれ無置換アルキル基であることが好ましい。R⁴ 及び R⁵ は、同じ基であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

R⁶ ~ R⁹ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子が好ましい。

Ar¹ 及び Ar² はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。上記ベンゼン環及びナフタレン環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ホスホン酸基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基が好ましい。

10

また、式 2 で表される化合物の極大吸収波長を長波長化し、また、発色性及び平版印刷版の耐刷性を向上させる観点から、Ar¹ 及び Ar² はそれぞれ独立に、ナフタレン環、又は、アルキル基もしくはアルコキシ基を置換基として有するベンゼン環を形成する基が好ましく、ナフタレン環、又は、アルコキシ基を置換基として有するベンゼン環を形成する基がより好ましく、ナフタレン環、又は、メトキシ基を置換基として有するベンゼン環を形成する基が特に好ましい。

20

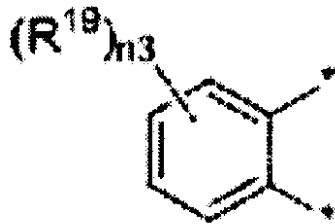
【 0 0 5 7 】

式 2 において、Ar¹ 又は Ar² が、下記式 (b 1) で表される基を形成する基であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

【 化 1 0 】

式 (b 1)



30

【 0 0 5 9 】

式 (b 1) 中、R¹⁹ は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。n₃ は 1 ~ 4 の整数を表す。* は結合部位を表す。

【 0 0 6 0 】

Z a は、電荷を中和するための対イオンを表す。但し、式 2 で表される化合物が、その構造中に対応するイオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z a は必要ない。Z a がアニオン種を示す場合は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p - トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。Z a がカチオン種を示す場合は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンがより好ましい。

40

50

$R^1 \sim R^9$ 、 R^0 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 及び Y^2 は、アニオン構造やカチオン構造を有していてもよく、 $R^1 \sim R^9$ 、 R^0 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 及び Y^2 の全てが電荷的に中性の基であれば、 Za は一価の対アニオンであるが、例えば、 $R^1 \sim R^9$ 、 R^0 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 及び Y^2 に 2 以上のアニオン構造を有する場合、 Za は対カチオンにもなり得る。

【0061】

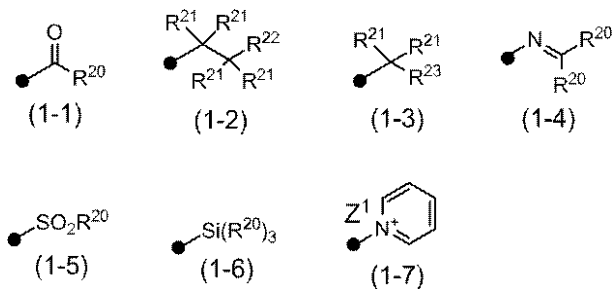
上記式 1 及び式 2 において、 R^1 で表される赤外線露光により $R^1 - L$ 結合が開裂する基について以下に説明する。

式 1 又は式 2 において L が酸素原子である場合、 R^1 は、発色性の観点から、下記式 (1-1) ~ 式 (1-7) のいずれかで表される基が好ましく、下記式 (1-1) ~ 式 (1-3) のいずれかで表される基がより好ましい。

10

【0062】

【化 1 1】



20

【0063】

式 (1-1) ~ (1-7) 中、 \bullet は、式 1 又は式 2 中の L で表される酸素原子との結合部位を表し、 R^{20} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、 $-OR^{24}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 又は $-SR^{27}$ を表し、 R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{22} はアリール基、 $-OR^{24}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-SR^{27}$ 、 $-C(=O)R^{28}$ 、 $-OC(=O)R^{28}$ 又はハロゲン原子を表し、 R^{23} はアリール基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表し、 $R^{24} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{28} はアルキル基、アリール基、 $-OR^{24}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 又は $-SR^{27}$ を表し、 Z^1 は電荷を中和するための対イオンを表す。

30

【0064】

R^{20} 、 R^{21} 及び $R^{24} \sim R^{28}$ がアルキル基である場合の好ましい態様は、 $R^2 \sim R^9$ 及び R^0 におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

R^{20} 及び R^{23} におけるアルケニル基の炭素数は、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましい。

$R^{20} \sim R^{28}$ がアリール基である場合の好ましい態様は、 R^0 におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

【0065】

発色性の観点から、式 (1-1) における R^{20} は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、 $-OR^{24}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 又は $-SR^{27}$ が好ましく、アルキル基、 $-OR^{24}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 又は $-SR^{27}$ がより好ましく、アルキル基又は $-OR^{24}$ が更に好ましく、 $-OR^{24}$ が特に好ましい。

40

また、式 (1-1) における R^{20} がアルキル基である場合、上記アルキル基は、1 位にアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、又はアリールスルホニル基を有するアルキル基であってもよく、2 位にアリールチオ基又はアルキルオキシカルボニル基を有するアルキル基が好ましい。

式 (1-1) における R^{20} が $-OR^{24}$ である場合、 R^{24} は、アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がより好ましく、イソプロピル基又は *tert*-ブチル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

50

式(1-1)における R^{20} がアルケニル基である場合、上記アルケニル基は、アリー
ル基、又はヒドロキシアリール基を有するアルケニル基であってもよい。

【0066】

発色性の観点から、式(1-2)における R^{21} は、水素原子が好ましい。

また、発色性の観点から、式(1-2)における R^{22} は、 $-C(=O)OR^{24}$ 、 $-OC(=O)OR^{24}$ 又はハロゲン原子が好ましく、 $-C(=O)OR^{24}$ 又は $-OC(=O)OR^{24}$ がより好ましい。式(1-2)における R^{22} が $-C(=O)OR^{24}$ 又は $-OC(=O)OR^{24}$ である場合、 R^{24} は、アルキル基が好ましい。

【0067】

発色性の観点から、式(1-3)における R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子又はアル
キル基が好ましく、また、式(1-3)における少なくとも1つの R^{21} は、アルキル基
がより好ましい。

また、 R^{21} におけるアルキル基は、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数
3~10のアルキル基がより好ましい。

更に、 R^{21} におけるアルキル基は、分岐を有するアルキル基が好ましく、第二級又は
第三級アルキル基がより好ましく、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
基、又は、tert-ブチル基が更に好ましい。

また、発色性の観点から、式(1-3)における R^{23} は、アリール基、アルコキシ基
又はオニウム基が好ましく、p-ジメチルアミノフェニル基又はピリジニウム基がより好
ましく、ピリジニウム基が更に好ましい。

R^{23} におけるオニウム基としては、ピリジニウム基、アンモニウム基、スルホニウム
基等が挙げられる。オニウム基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキ
ル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリー
ルチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリー
ルオキシカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基
、アリール基及びこれらを組み合わせた基が好ましい。

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

また、 R^{23} がピリジニウム基である場合、対アニオンとしては、スルホネートイオン
、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェ
ートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、p-トル
エンスルホネートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。

【0068】

発色性の観点から、式(1-4)における R^{20} は、アルキル基又はアリール基が好ま
しく、2つの R^{20} のうち、一方はアルキル基、他方はアリール基がより好ましい。上記
2つの R^{20} は、連結して環を形成していてもよい。

発色性の観点から、式(1-5)における R^{20} は、アルキル基又はアリール基が好ま
しく、アリール基がより好ましく、p-メチルフェニル基が更に好ましい。

発色性の観点から、式(1-6)における R^{20} はそれぞれ独立に、アルキル基又はア
リール基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

発色性の観点から、式(1-7)における Z^1 は、電荷を中和するための対イオンであ

10

20

30

40

50

ればよく、化合物全体として、上記Z aに含まれてもよい。

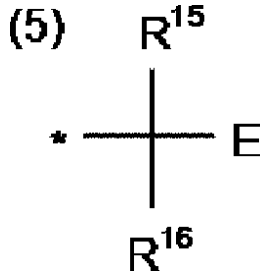
Z¹は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、又は、過塩素酸塩イオンが好ましく、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンがより好ましい。

【0069】

発色性の観点から、更に好ましくは、R¹は下記式(5)で表される基である。

【0070】

【化12】



10

【0071】

式(5)中、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Eはオニウム基を表し、*は式1又は式2中のLで表される酸素原子との結合部位を表す。

20

【0072】

R¹⁵又はR¹⁶で表されるアルキル基は、R²~R⁹及びR⁰におけるアルキル基と同様であり、好ましい態様もR²~R⁹及びR⁰におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

R¹⁵又はR¹⁶で表されるアリール基は、R⁰におけるアリール基と同様であり、好ましい態様も、R⁰におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

Eで表されるオニウム基は、R²³におけるオニウム基と同様であり、好ましい態様もR²³におけるオニウム基の好ましい態様と同様である。

【0073】

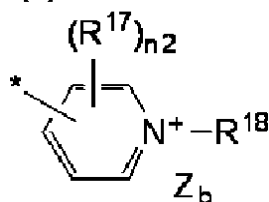
式(5)において、Eで表されるオニウム基は、下記式(6)で表されるピリジニウム基が好ましい。

30

【0074】

【化13】

(6)



40

【0075】

式(6)中、R¹⁷はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、R¹⁷が複数存在する場合、複数のR¹⁷は同じでも異なってもよく、あるいは複数のR¹⁷が連結して環を形成してもよい。n2は0~4の整数を表す。R¹⁸はアルキル基又はアリール基を表す。Z_bは電荷を中和するための対イオンを表す。

【0076】

R¹⁷又はR¹⁸で表されるアルキル基又はアリール基は、R²~R⁹及びR⁰におけるアルキル基又はR⁰におけるアリール基と同様であり、好ましい態様もR²~R⁹及びR⁰におけるアルキル基又はR⁰におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

R¹⁷で表されるアルコキシ基は、炭素数1~10のアルコキシ基が好ましく、メトキ

50

シ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

n は、好ましくは、0である。

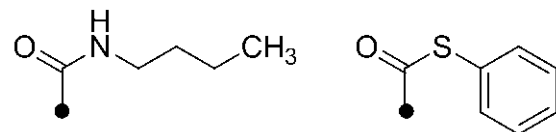
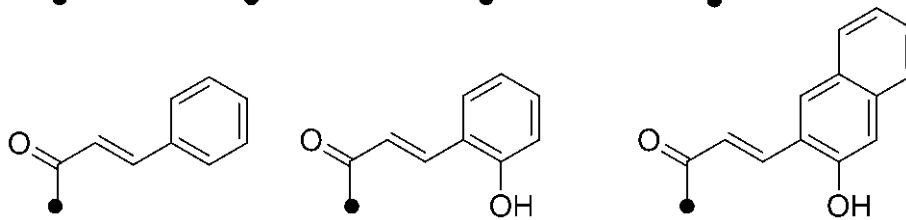
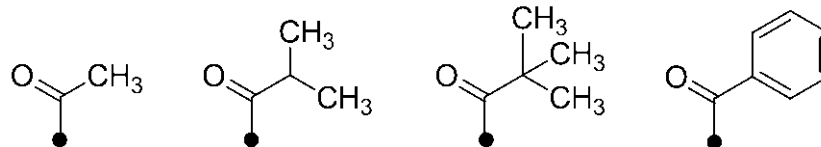
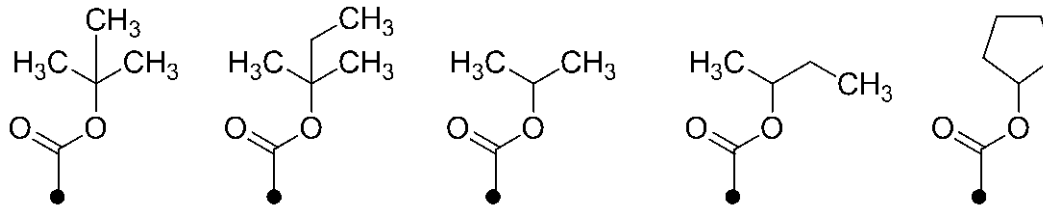
Z_b で表される電荷を中和するための対イオンは、式(1-7)における Z^1 と同様であり、好ましい態様も式(1-7)における Z^1 の好ましい態様と同様である。

【0077】

以下に、式1又は式2においてLが酸素原子の場合、 R^1 で表される基の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、 TsO^- はトシレートアニオンを表し、●は式1又は式2のLで表される酸素原子との結合部位を表す。

【0078】

【化14】



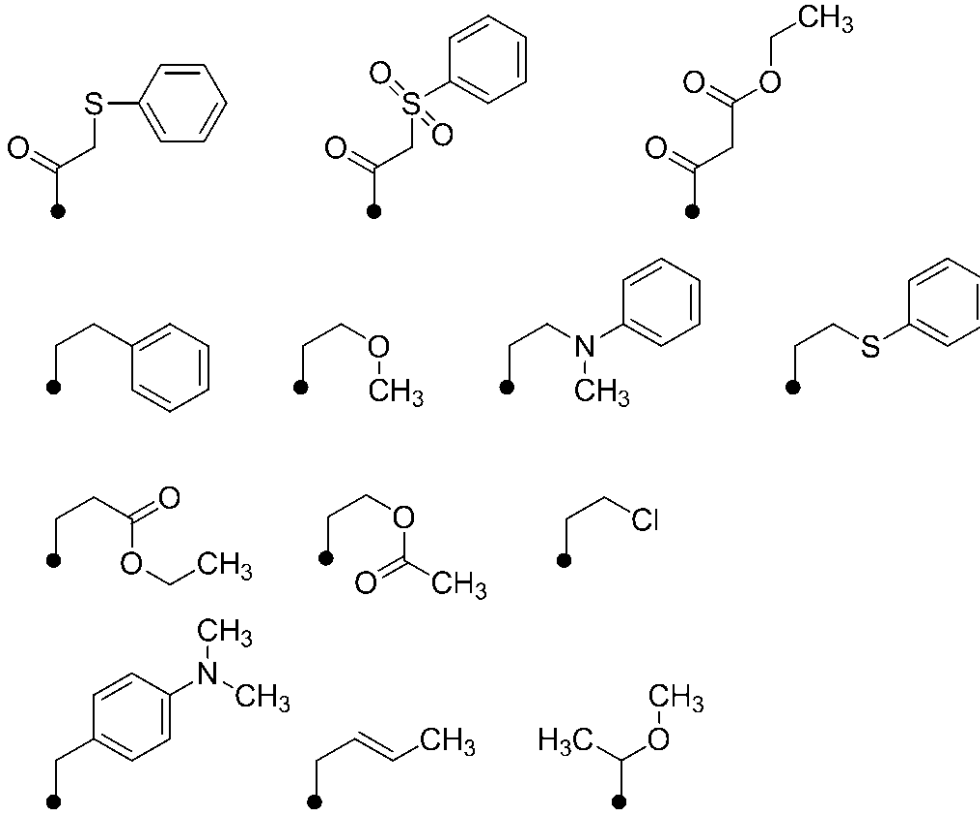
【0079】

10

20

30

【化15】

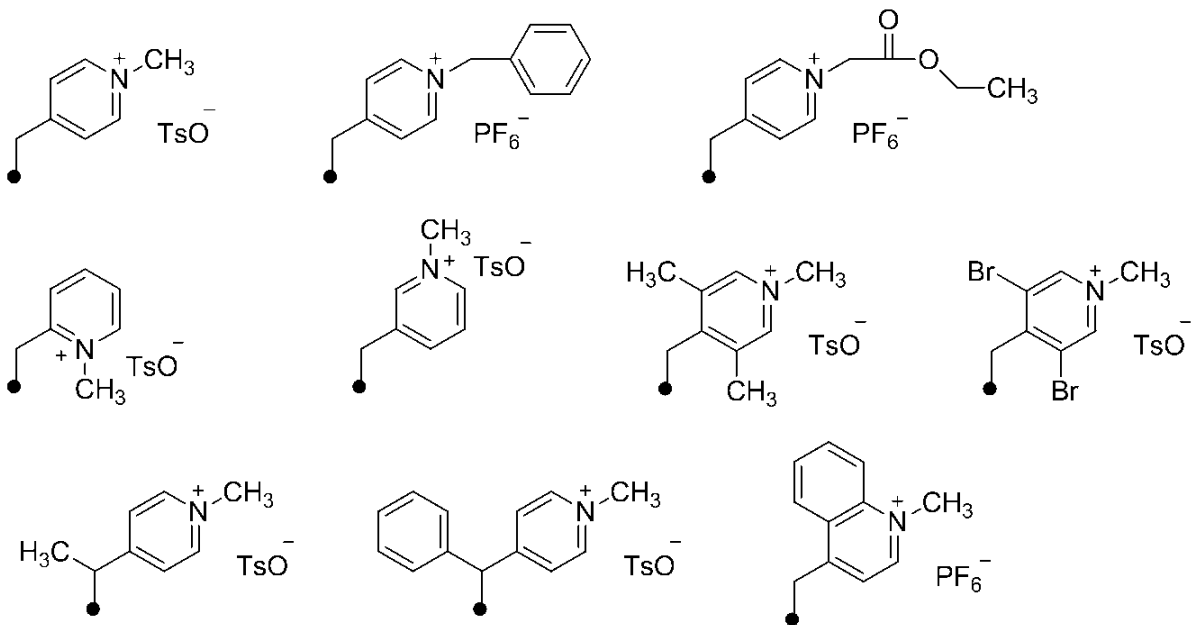


10

20

【0080】

【化16】

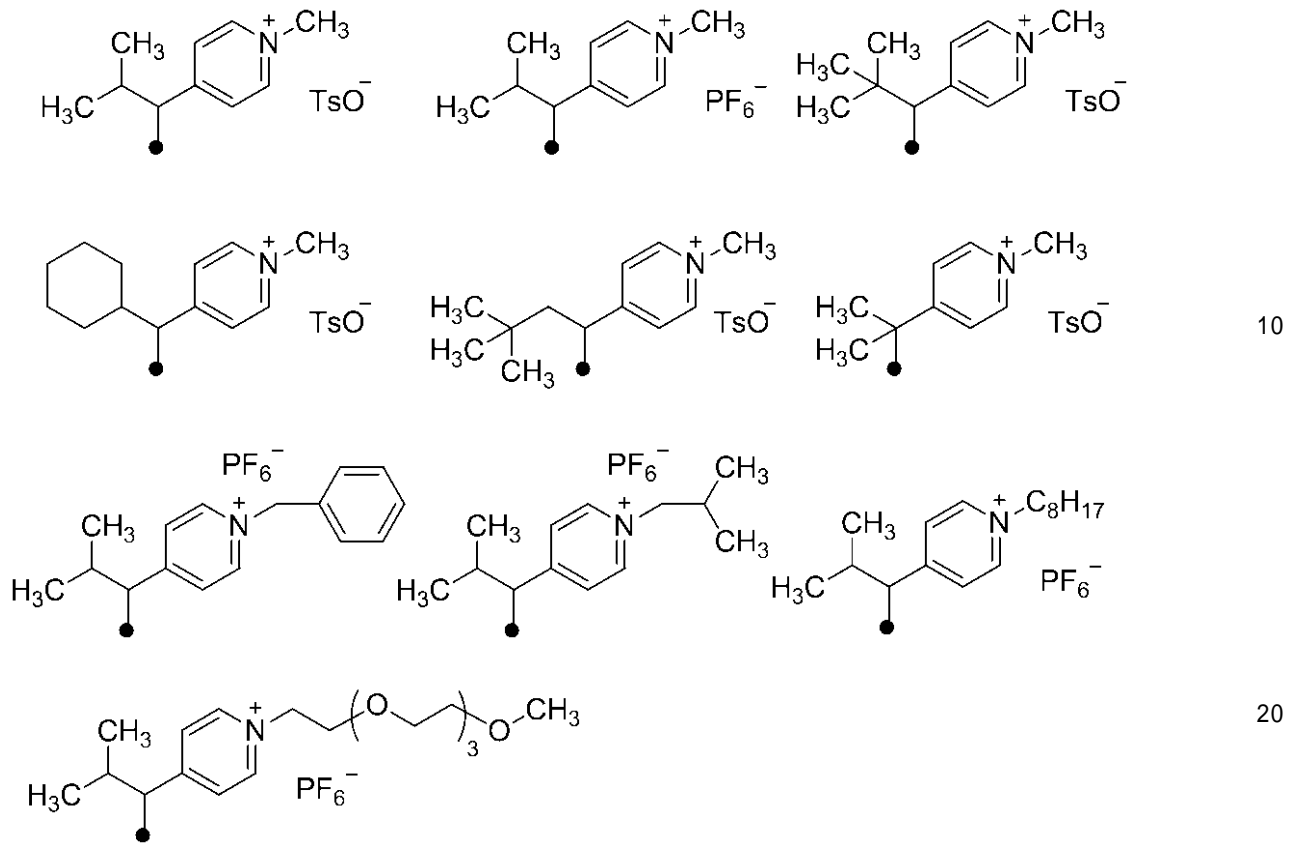


30

40

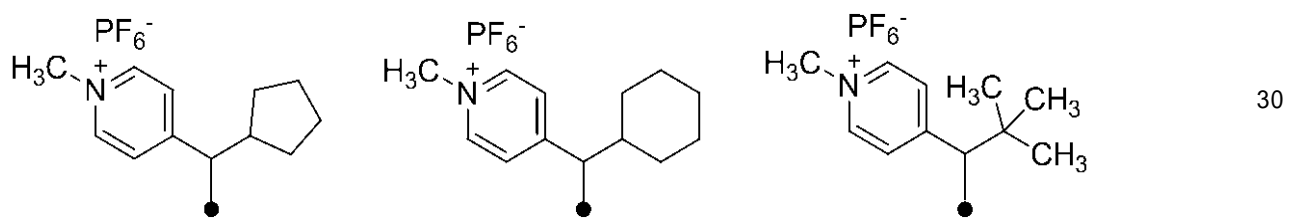
【0081】

【化17】



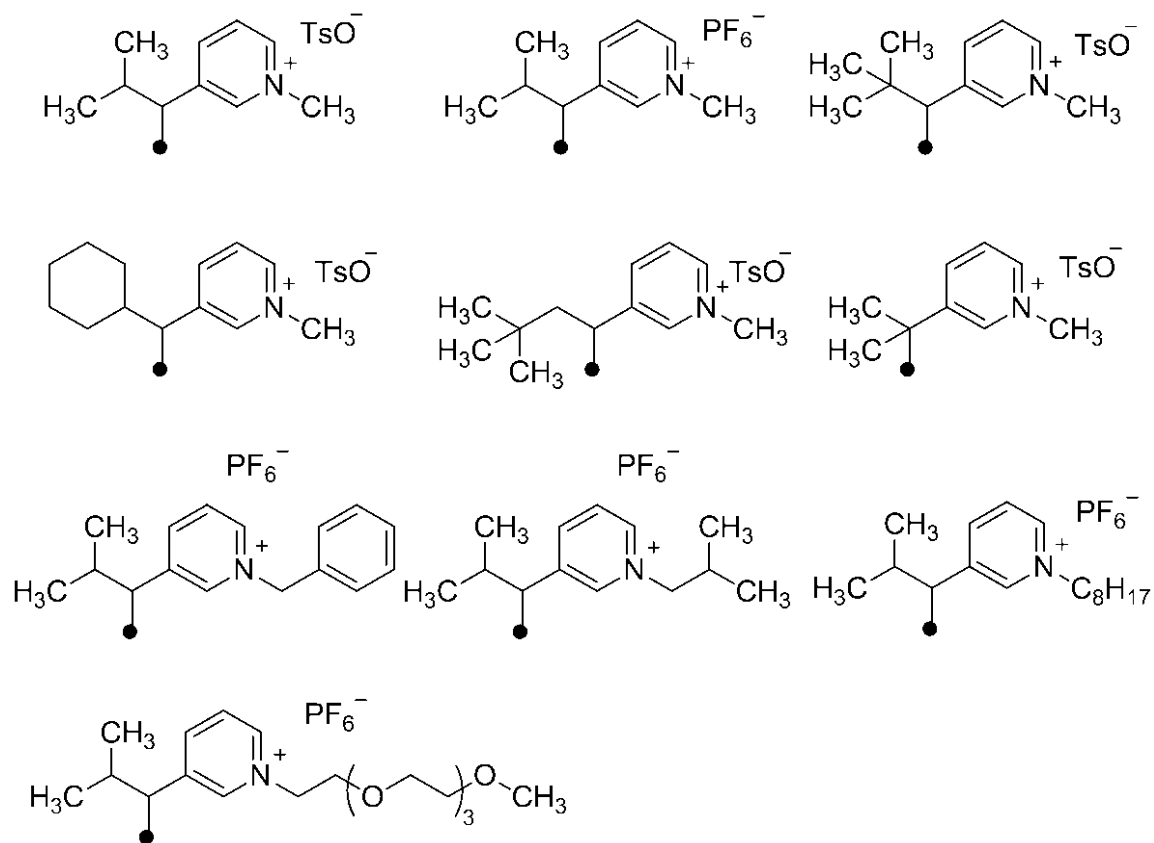
【0082】

【化18】



【0083】

【化19】

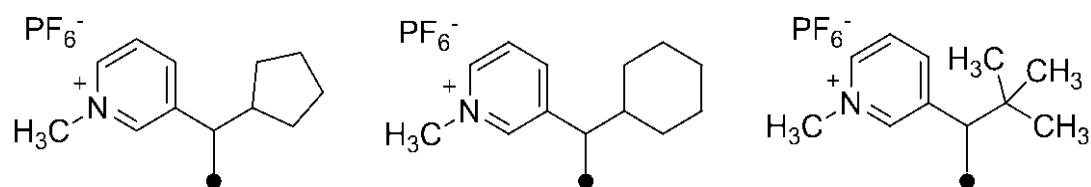


10

20

【0084】

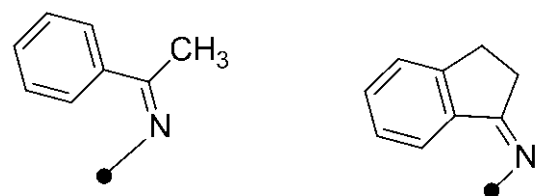
【化20】



30

【0085】

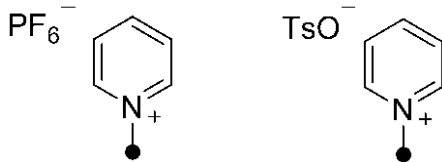
【化21】



40

【0086】

【化22】



【0087】

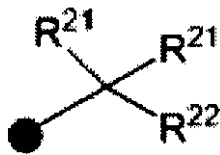
Lが酸素原子である場合、 R^1 がアリール基又は直鎖のアルキル基であると、赤外線露光による R^1-O 結合の開裂は起こらない。

【0088】

式1又は式2においてLが硫黄原子である場合、 R^1 は、下記式(2-1)で表される基が好ましい。

【0089】

【化23】



式(2-1)

【0090】

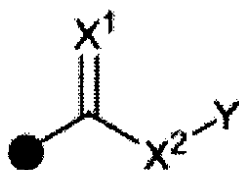
式(2-1)中、 \bullet は、式1又は式2中のLで表される硫黄原子との結合部位を表し、 R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{22} はアリール基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表す。

【0091】

式1又は式2においてLが $-NR^{10}-$ である場合、Nに結合する R^1 は、下記式(3-1)で表わされる基が好ましい。

【0092】

【化24】



式(3-1)

【0093】

式(3-1)中、 \bullet は、式1又は式2中のLに含まれる窒素原子との結合部位を表し、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表し、Yは、上記式(2-1)で表される基を表す。

【0094】

上記式(2-1)において、 R^{21} 及び R^{22} で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基及びオニウム基については、上記式(1-1)~式(1-7)において記載したアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基及びオニウム基に関する記載を援用することができる。

【0095】

式1又は式2において、Lが硫黄原子又は $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} が水素原子、アルキル基又はアリール基を表すことが、耐刷性の向上という観点から好ましい。

10

20

30

40

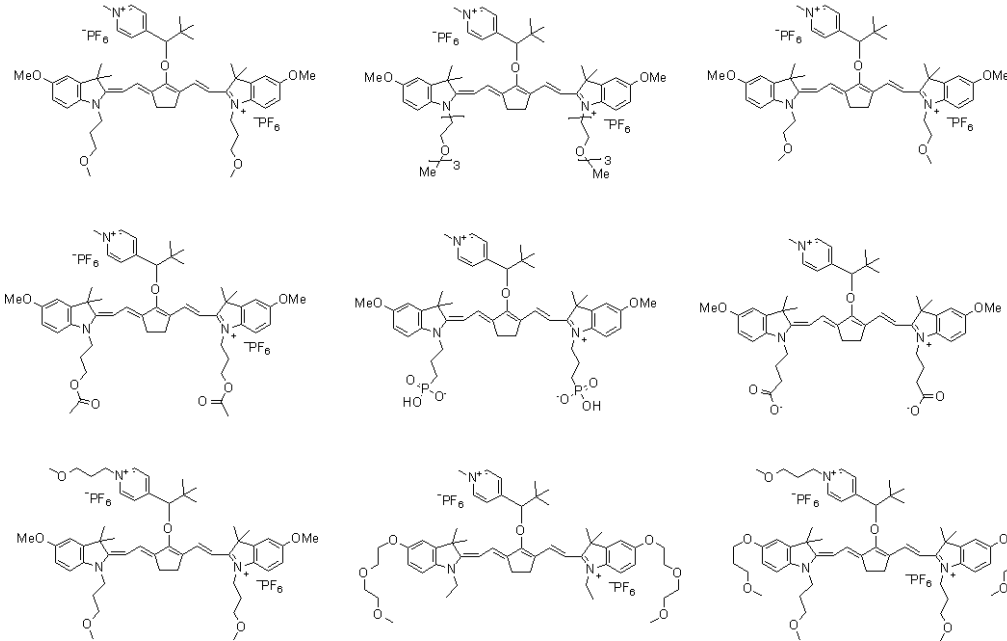
50

【 0 0 9 6 】

式 1 又は式 2 で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、Me はメチル基を表し、TsO⁻ は、トシレートアニオンを表す。

【 0 0 9 7 】

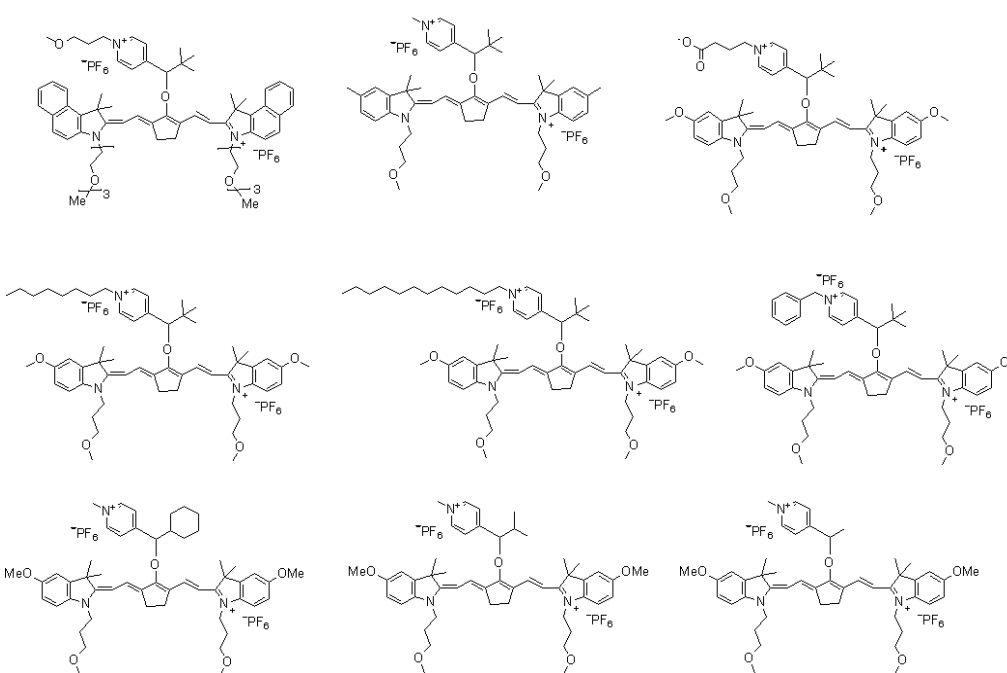
【 化 2 5 】



10

【 0 0 9 8 】

【 化 2 6 】

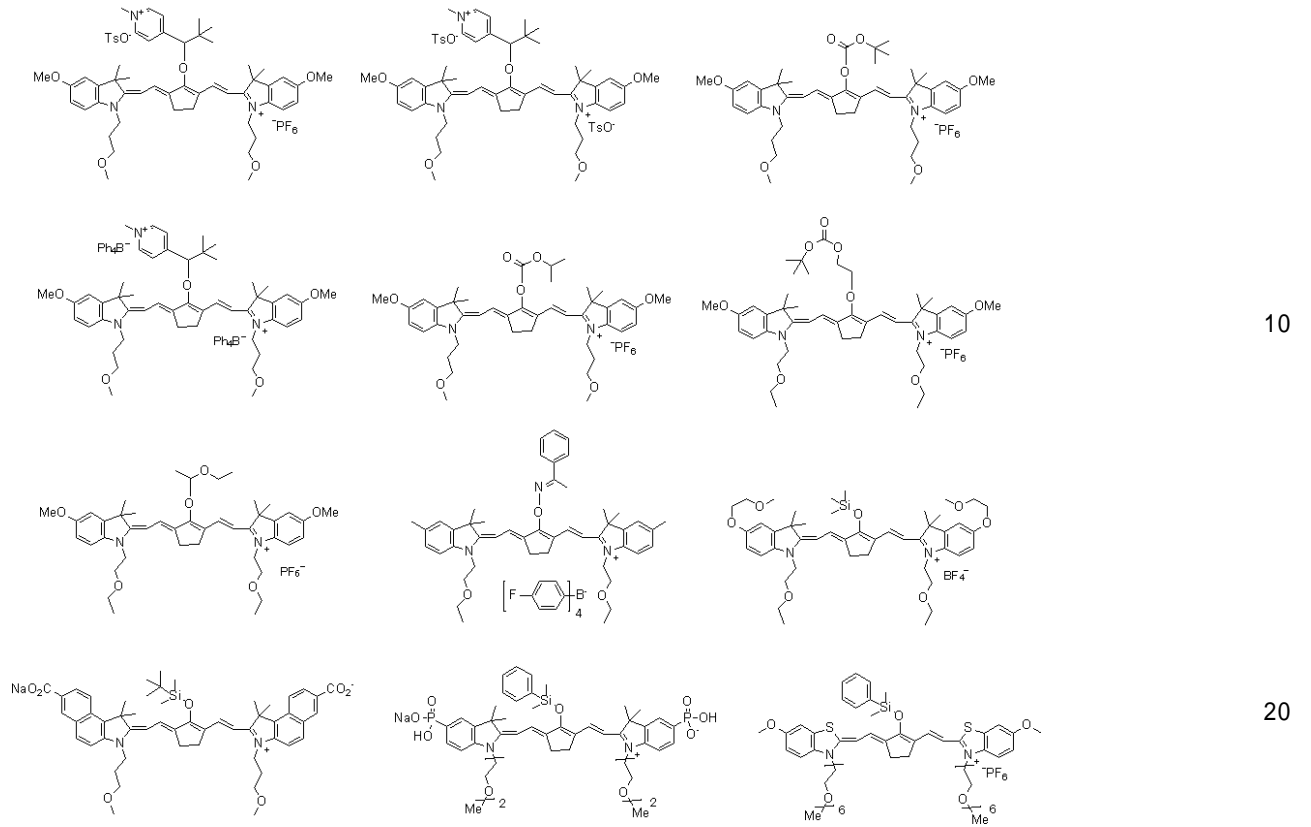


30

40

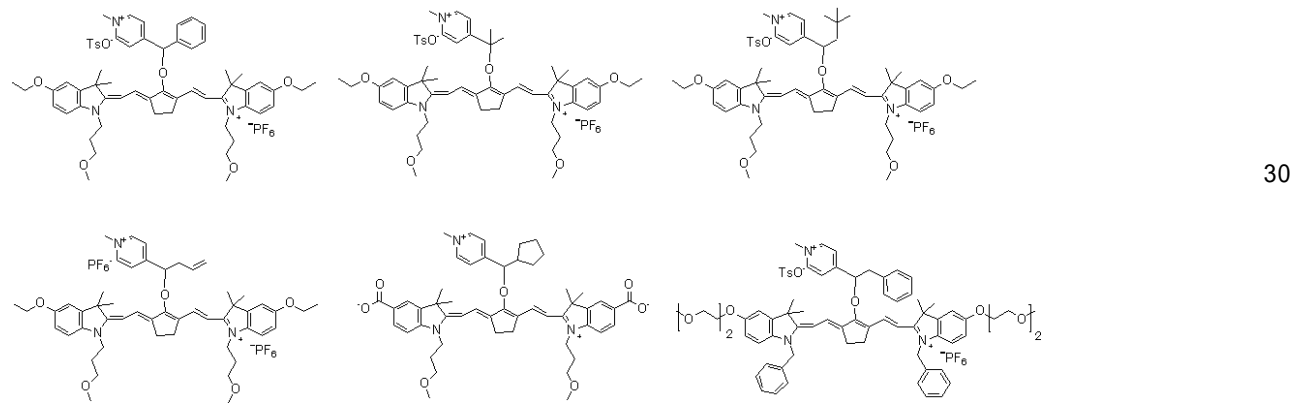
【 0 0 9 9 】

【化 27】



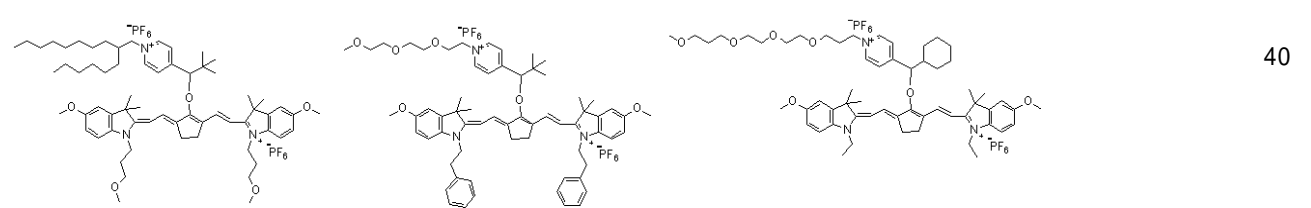
【 0 1 0 0 】

【化 28】



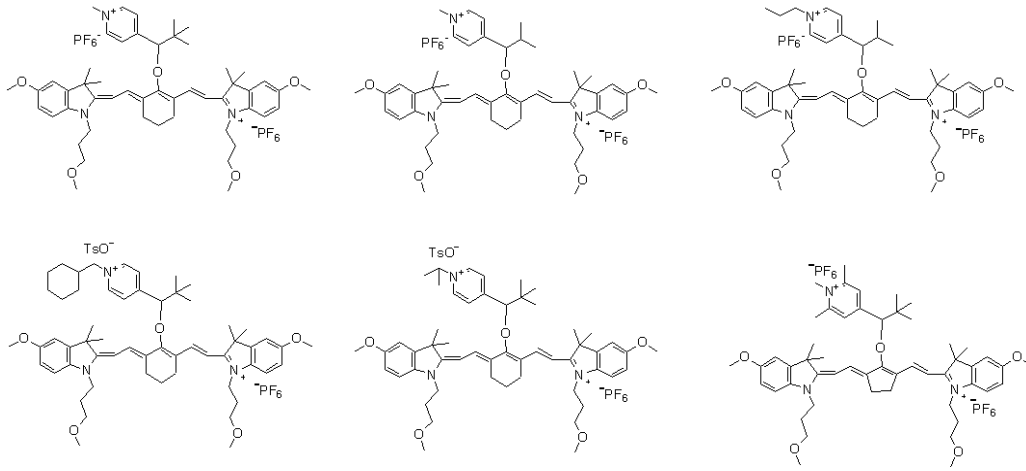
【 0 1 0 1 】

【化 29】



【 0 1 0 2 】

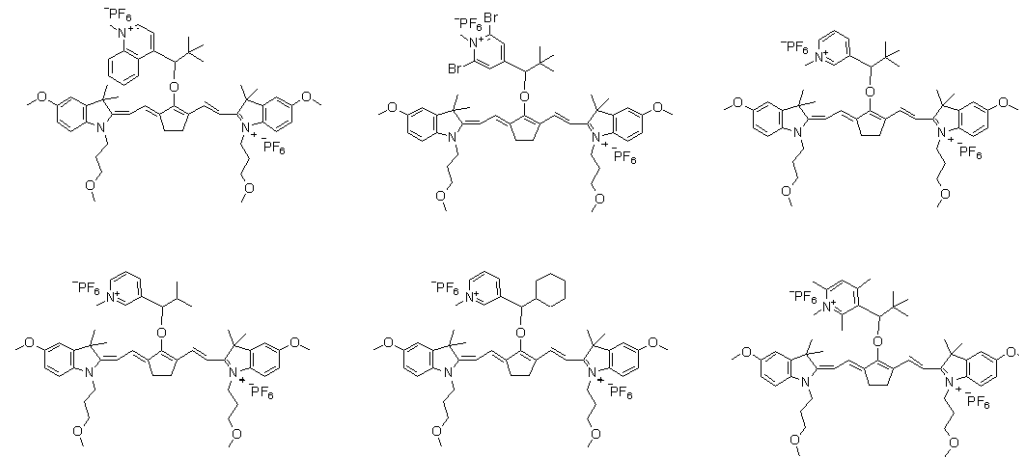
【化30】



10

【0103】

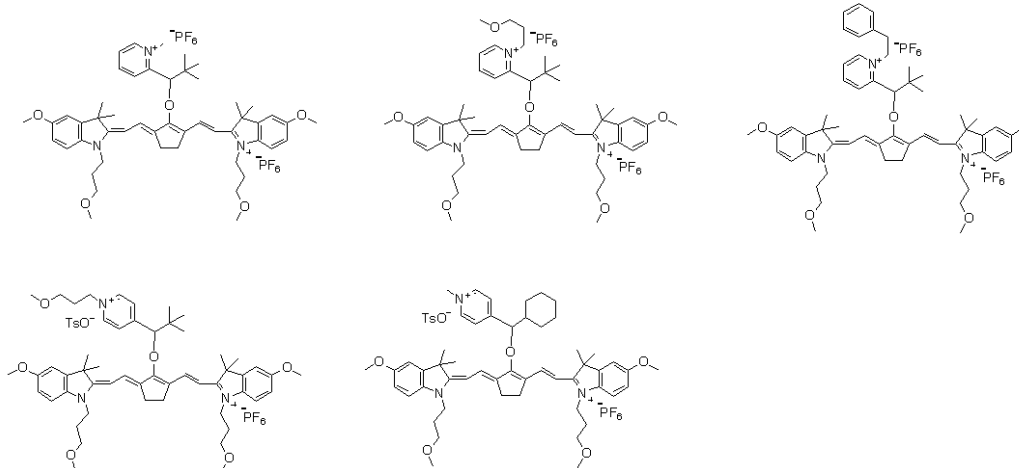
【化31】



20

【0104】

【化32】

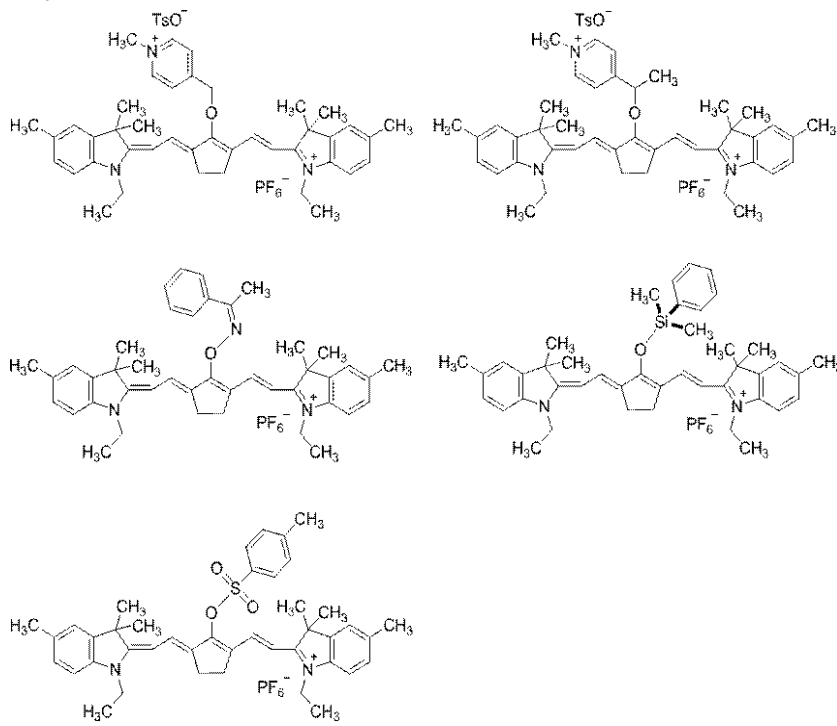


30

40

【0105】

【化 3 3】

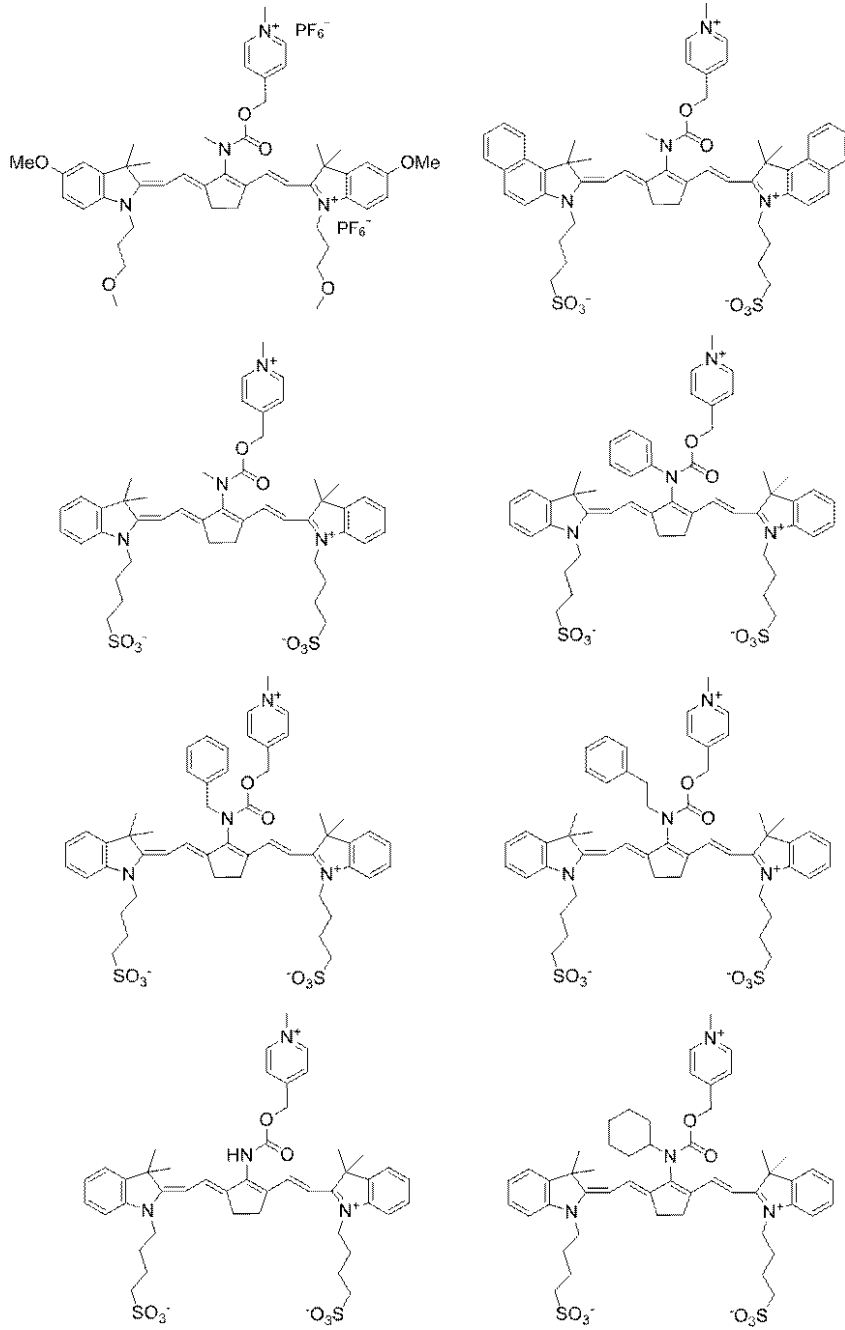


10

【 0 1 0 6 】

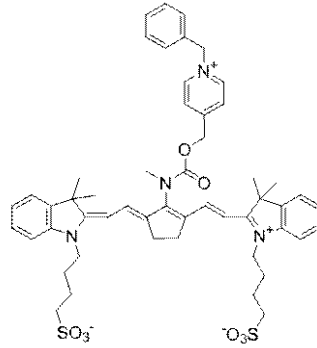
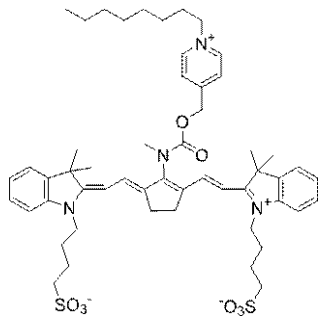
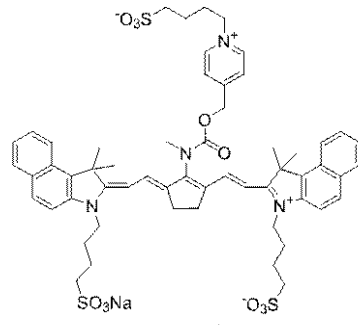
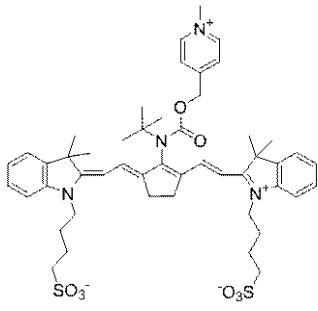
20

【化34】

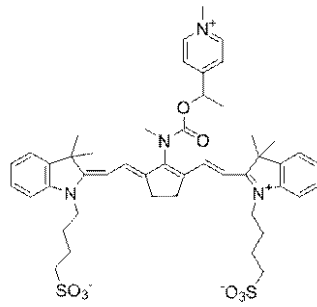
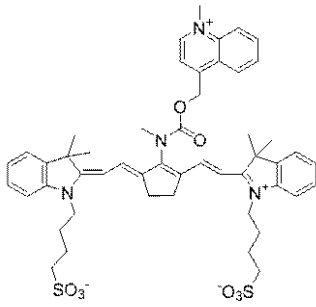


【0107】

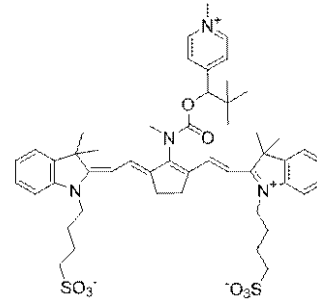
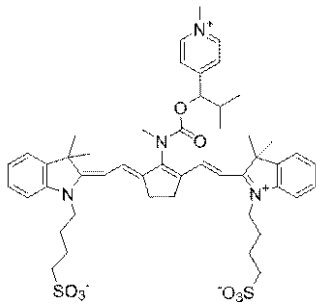
【化 3 5】



10



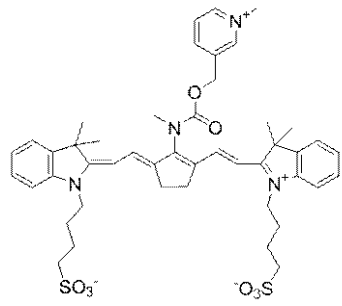
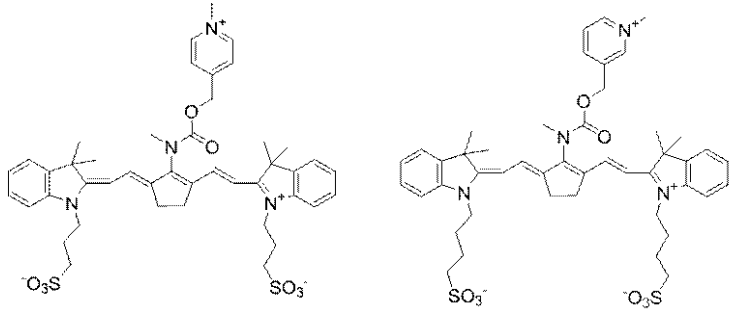
20



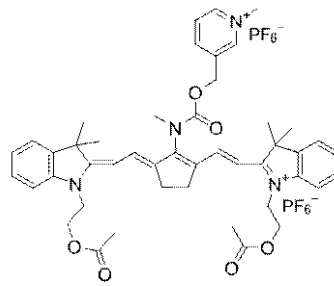
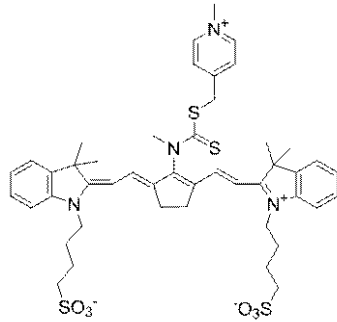
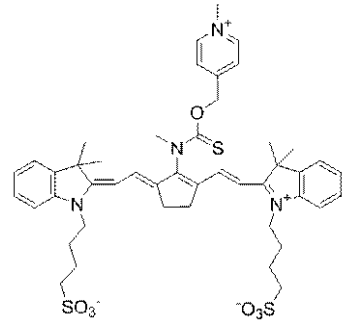
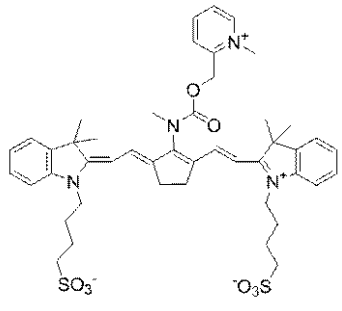
30

【 0 1 0 8 】

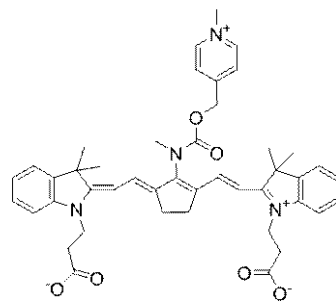
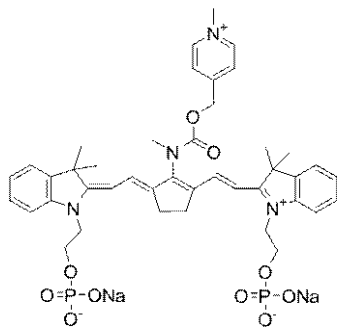
【化 3 6】



10



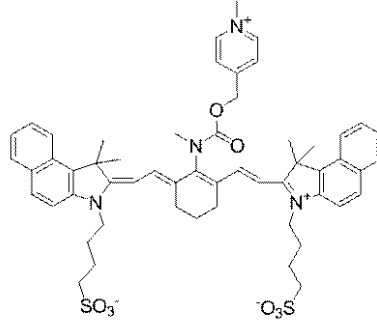
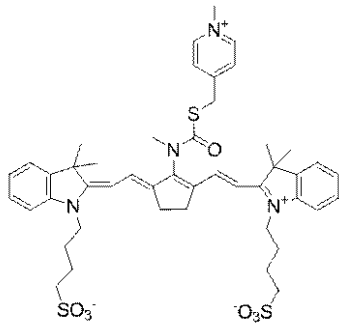
20



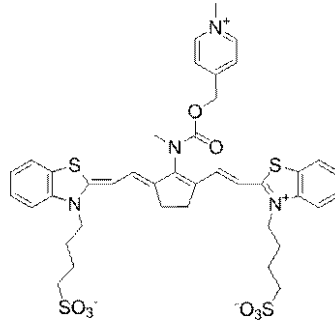
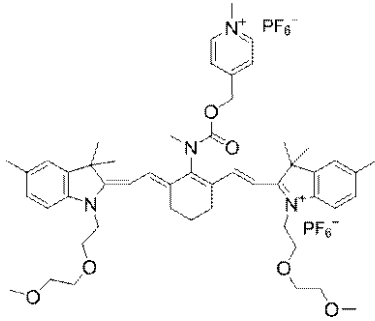
30

【 0 1 0 9 】

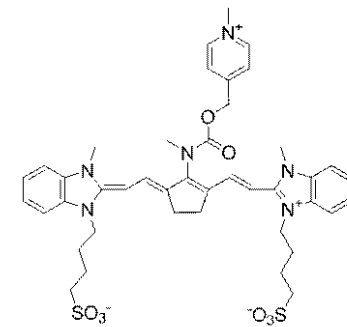
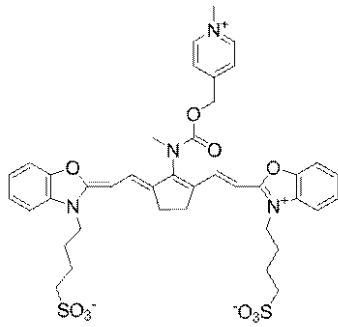
【化 3 7】



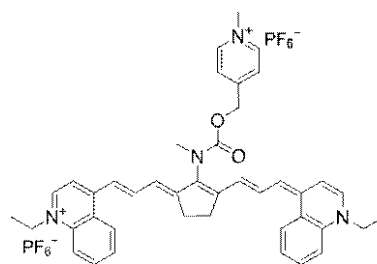
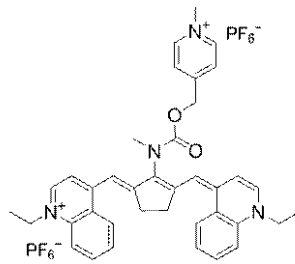
10



20

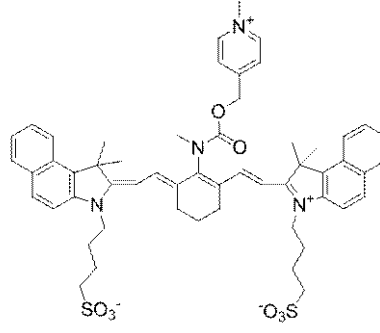
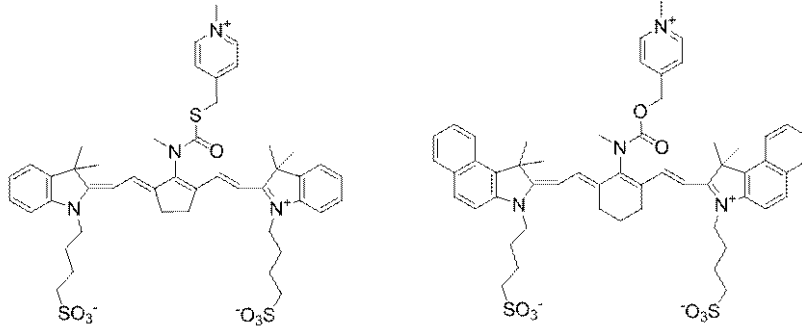


30

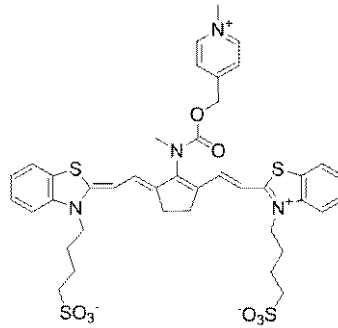
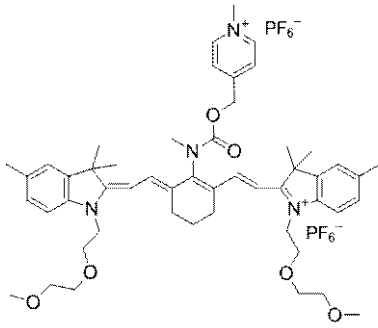


【 0 1 1 0 】

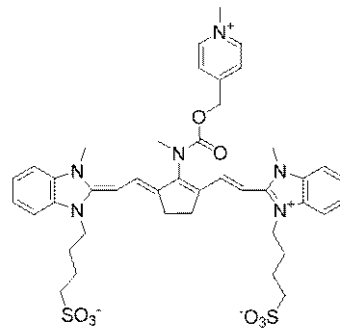
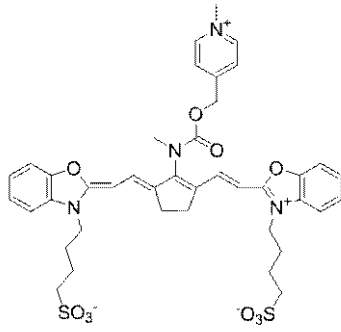
【化38】



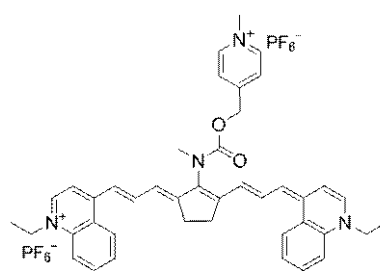
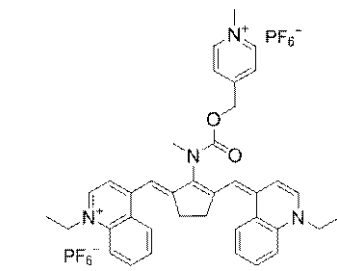
10



20

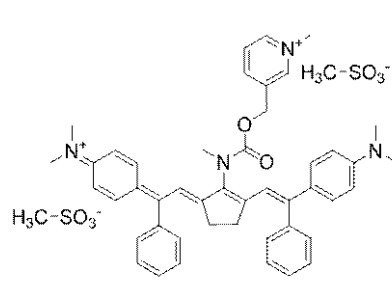
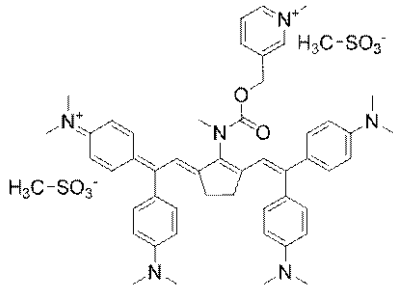
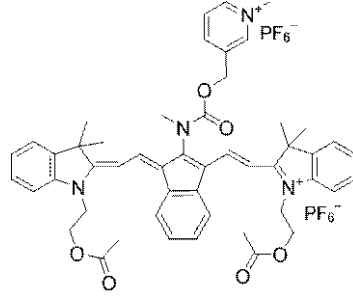
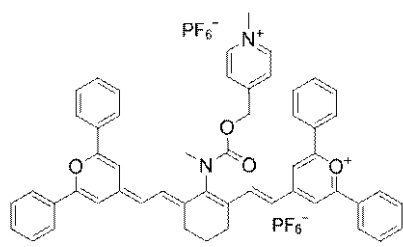


30

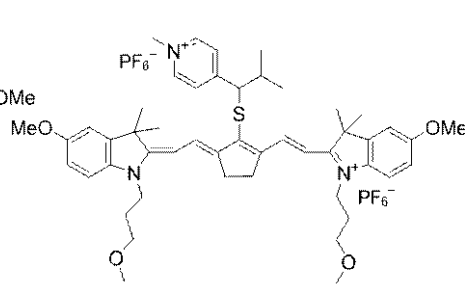
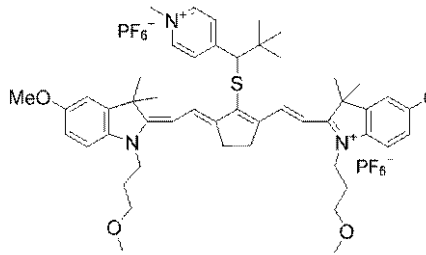


【0111】

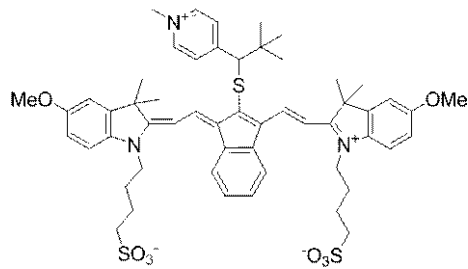
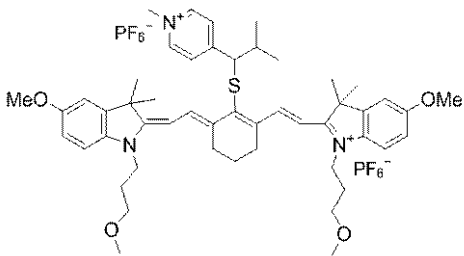
【化 3 9】



10



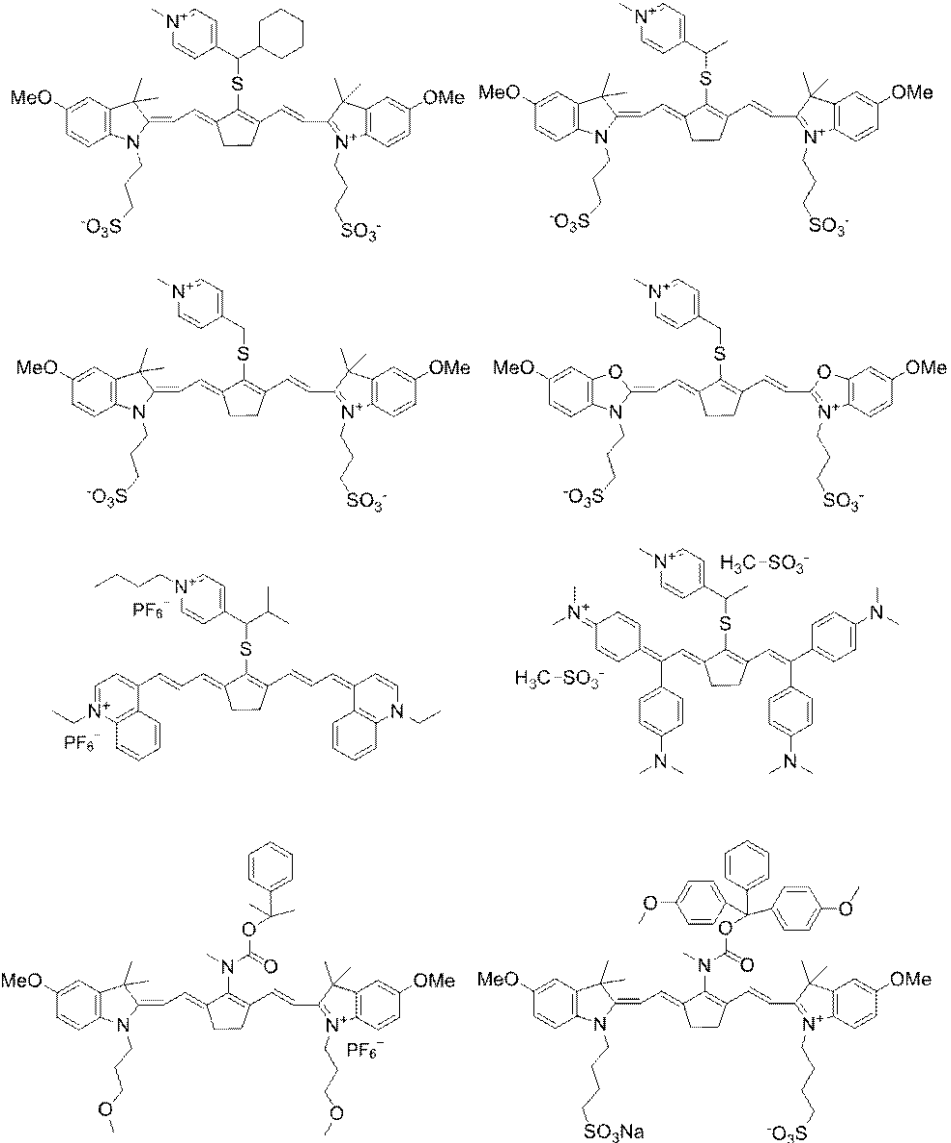
20



30

【 0 1 1 2】

【化40】



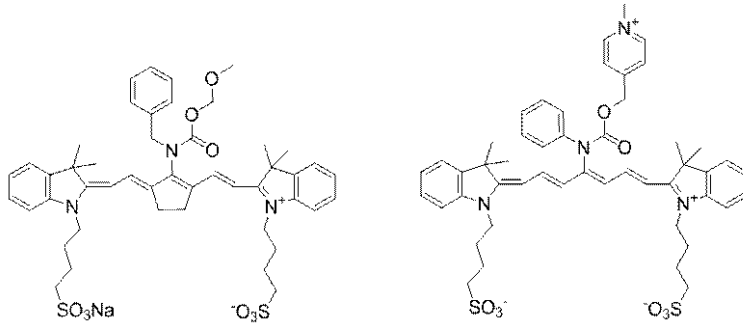
10

20

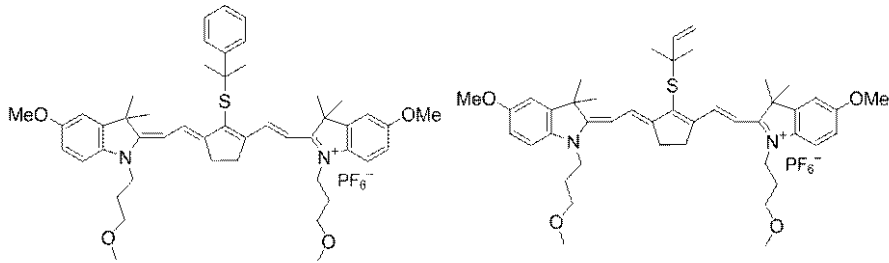
30

【0113】

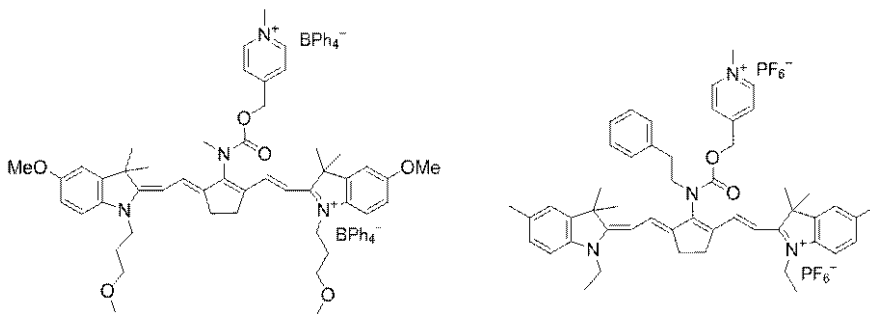
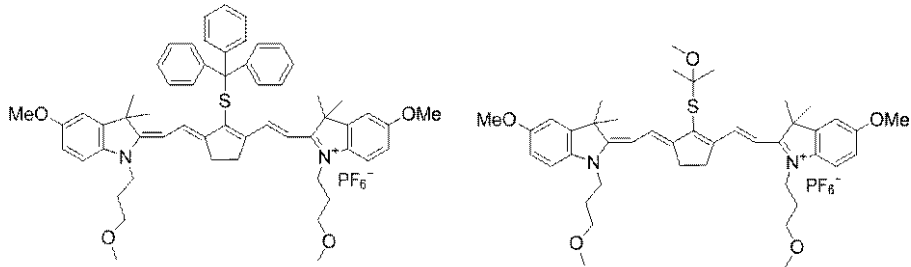
【化 4 1】



10



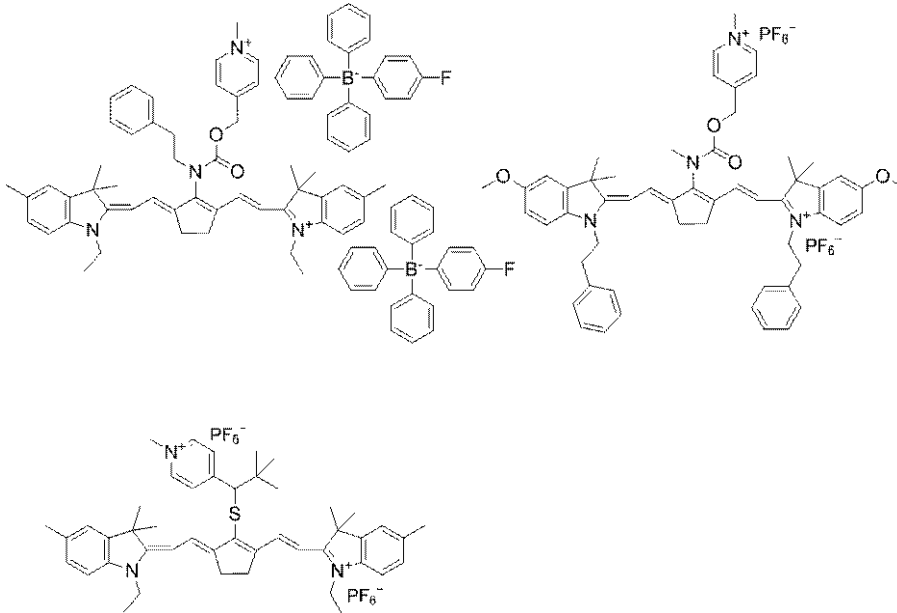
20



30

【 0 1 1 4 】

【化42】



10

【0115】

式1又は式2で表される化合物は、公知の方法を適用することにより合成することができる。

20

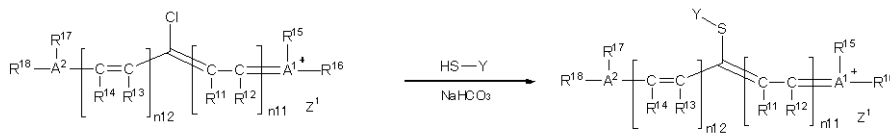
式1で表される化合物は、下記スキーム1又はスキーム2に従って合成することができる。例えば、式1においてLが硫黄原子であり、R¹が上記式(2-1)で表される基である化合物の場合、下記スキーム1に従う方法が好適に挙げられる。また、式1においてLが-NR¹⁰-であり、Nに結合するR¹が上記式(3-1)で表わされ基である化合物の場合、下記スキーム2に従う方法が好適に挙げられる。

下記スキーム1及び2において、それぞれの符号は、式1、式(2-1)及び式(3-1)における符号と同様である。

【0116】

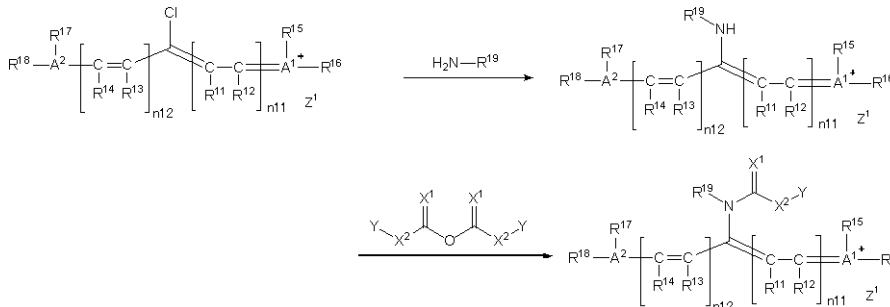
【化43】

(スキーム1)



30

(スキーム2)



40

【0117】

更に、例えば、上記式(1-1)、式(1-5)又は式(1-6)で表される基を導入する方法としては、下記式(S1)~式(S3)で表される合成スキームが好適に挙げられる。また、上記式(1-2)~式(1-4)のいずれかで表される基を導入する方法としては、下記式(S4)で表される合成スキームが好適に挙げられる。

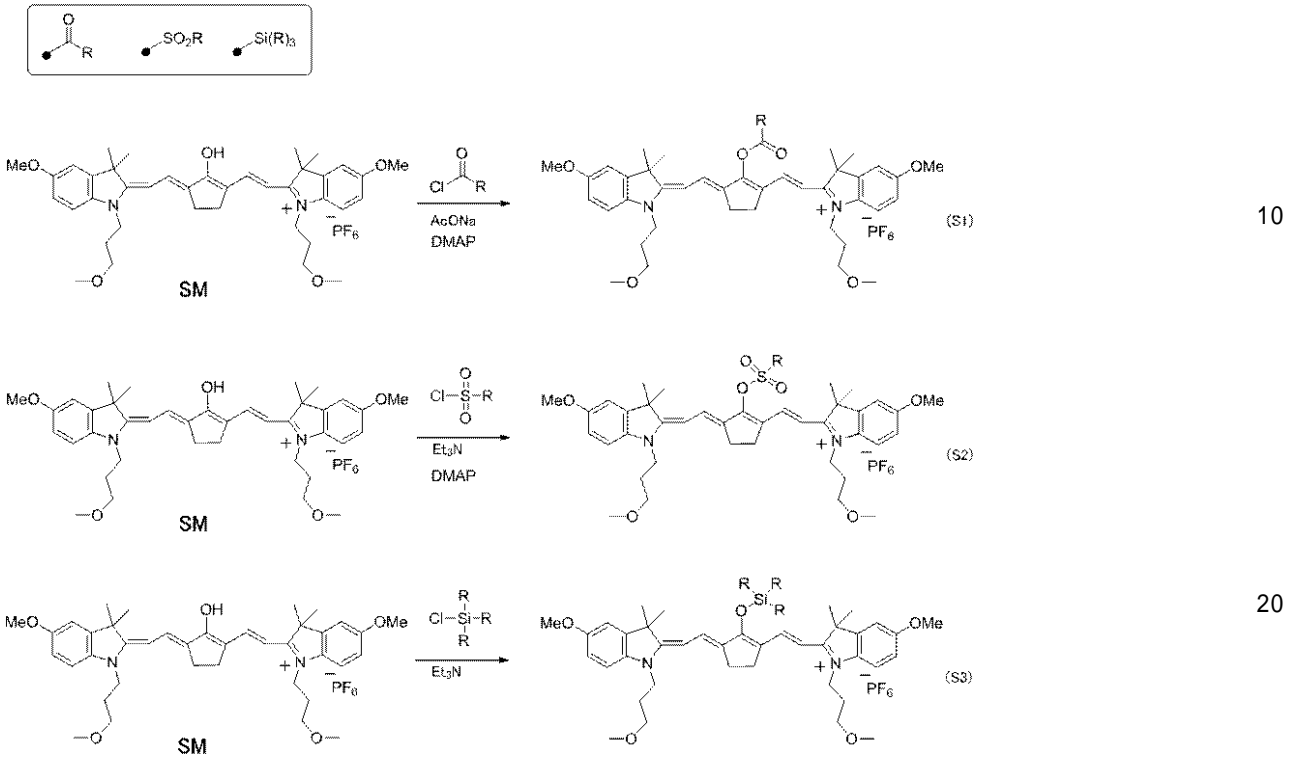
下記式において、DMAPIは、N,N-ジメチルアミノ-4-ピリジンを表し、AcO

50

Naは、酢酸ナトリウムを表し、NEt₃は、トリエチルアミンを表し、catecolは、カテコールを表す。また、Rは、式2における各部分に対応する基を表す。

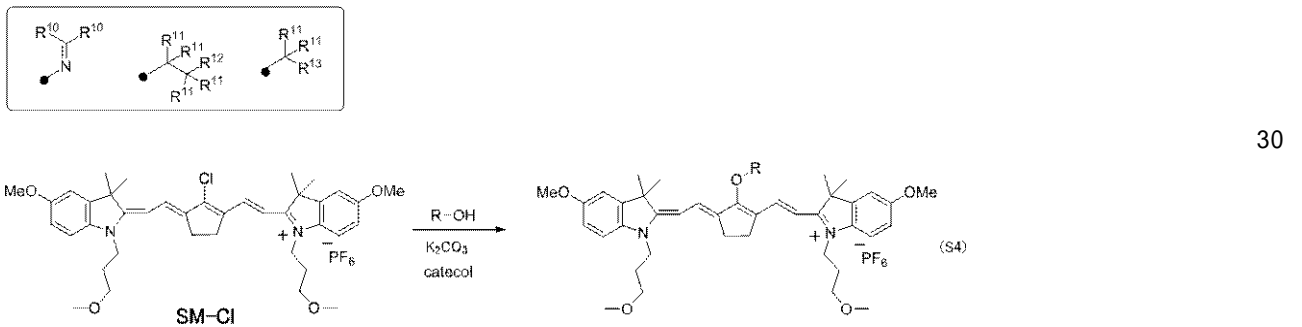
【0118】

【化44】



【0119】

【化45】



【0120】

分解性赤外線吸収色素は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明に係る平版印刷版原版的画像記録層において、分解性赤外線吸収色素の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.1~95質量%が好ましく、1~50質量%がより好ましく、1~40質量%が更に好ましい。

40

【0121】

分解性赤外線吸収色素は、それ自身優れた赤外線吸収性能を有するため、赤外線吸収剤として良好に機能する。従って、分解性赤外線吸収色素を平版印刷版原版的画像記録層に用いる場合、實際上、分解性赤外線吸収色素以外に赤外線吸収剤を使用する必要はない。

【0122】

<発色剤>

画像記録層に含有される発色剤は、赤外線露光に起因して発色する化合物である。発色剤は、発色メカニズムの違いに基づいて、熱によって発色する発色剤(以下、「熱発色剤」ともいう)及び酸によって発色する発色剤(以下、「酸発色剤」ともいう)に分類される。

50

【 0 1 2 3 】

(熱発色剤)

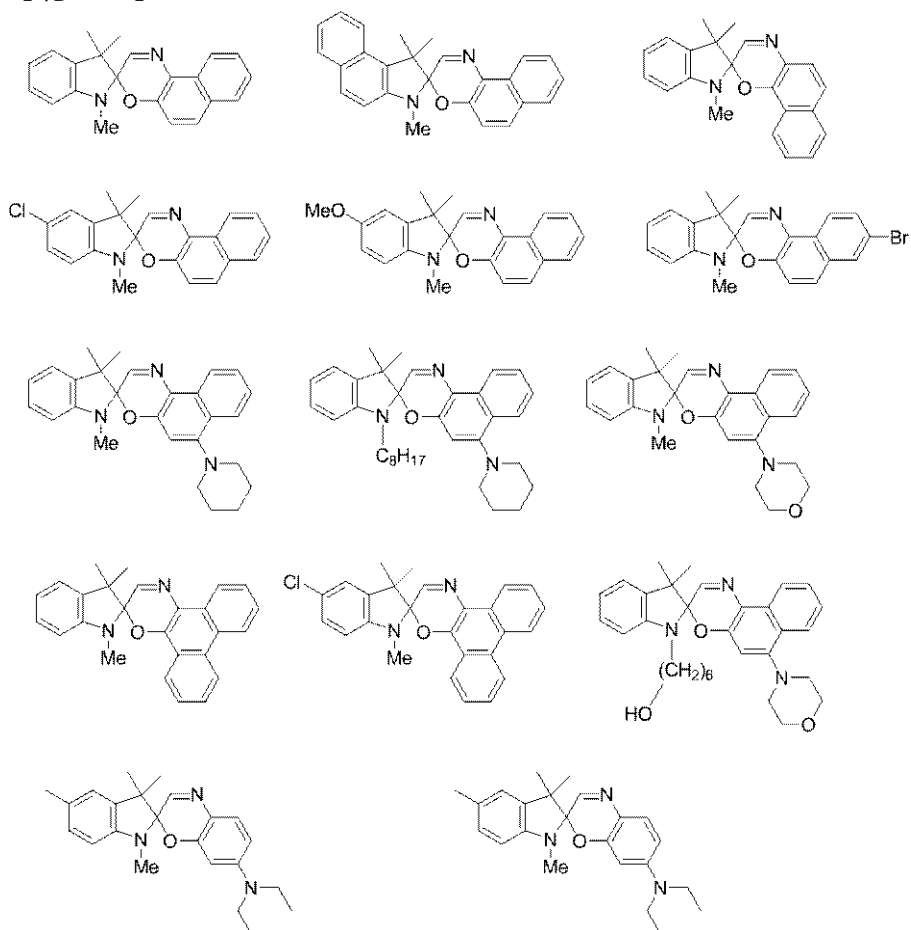
熱発色剤は、赤外線露光により分解性赤外線吸収色素から生じた熱によって化学構造が変化し、吸収波長が大きくシフトして、可視光領域に吸収を生じる化合物である。熱発色剤としては、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物などが挙げられる。これらの化合物は、酸発生剤が共存する場合、酸発生剤としても機能する。

【 0 1 2 4 】

熱発色剤として機能する化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 5 】

【化 4 6】



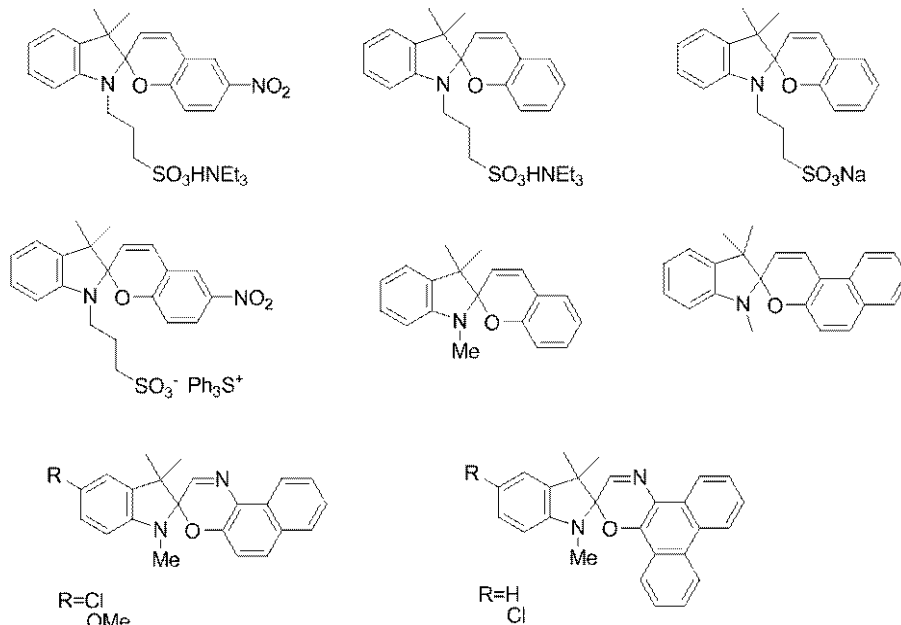
【 0 1 2 6 】

10

20

30

【化 4 7】



10

【 0 1 2 7】

更に、以下の化合物も好ましく用いられる。

ベンゾイコメチレンブルー、2 - [3 , 6 - ビス (ジエチルアミノ)] - 6 - (0 - クロルアニリノ) キサンチル安息香酸ラクタム、2 - [3 , 6 - ビス (ジエチルアミノ)] - 9 - (0 - クロルアニリノ) キサンチル安息香酸ラクタム、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - フタリド、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド (別名クリスタルバイオレットラクトン)、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジエチルアミノフタリド、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - クロルフタリド、3 , 3 - ビス (p - ジブチルアミノフェニル) フタリド、3 - (2 - メトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - ヒドロキシ - 4 , 5 - ジクロルフェニル) フタリド、3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メトキシ - 5 - クロルフェニル) フタリド、3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ジメトキシアミノフェニル) - 3 - (2 - メトキシ - 5 - クロルフェニル) フタリド、3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メトキシ - 5 - ニトロフェニル) フタリド、3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル) フタリド、3 - (2 - メトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - クロル - 5 - メトキシフェニル) フタリド、3 , 6 - ビス (ジメチルアミノ) フルオレンスピロ (9 , 3) - 6 - ジメチルアミノフタリド、6 - クロル - 8 - メトキシ - ベンゾインドリノ - スピロピラン、6 - ブロモ - 2 - メトキシ - ベンゾインドリノ - スピロピラン等。

20

30

【 0 1 2 8】

(酸発色剤)

酸発色剤は、赤外線露光により酸発生剤から生じた酸によって化学構造が変化し、吸収波長が大きくシフトして、可視光領域に吸収を生じる化合物である。酸発色剤としては、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物及びスピロラクタム化合物などが挙げられる。酸発色剤と酸発生剤を含有する画像記録層は、発色性の観点から好ましい。

40

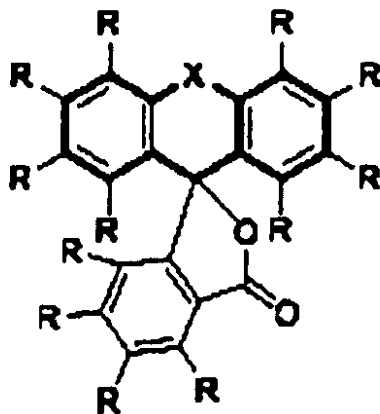
【 0 1 2 9】

酸発色剤としては、下記式 3 で表されるスピロラクトン化合物が好ましく挙げられる。

【 0 1 3 0】

【化 4 8】

式 3



10

【 0 1 3 1】

式 3 中、X は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{19}$ を表し、 R^{19} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R はそれぞれ独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。

【 0 1 3 2】

式 3 において、 R^{19} で表されるアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

20

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

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。

30

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

【 0 1 3 3】

R^{19} で表されるアリール基は、炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基が更に好ましい。

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

40

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

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

【 0 1 3 4】

R で表される 1 価の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシル基

50

、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基が好ましい。ここで、1 価の置換基に含まれるアルキル基及びアリール基は、上記 R¹⁻⁹ におけるアルキル基及びアリール基の記載を援用することができる。

【0135】

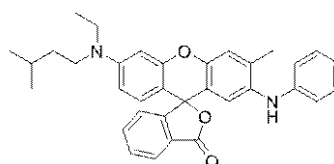
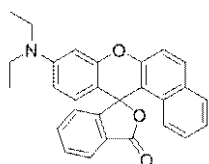
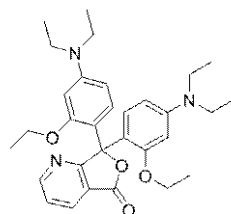
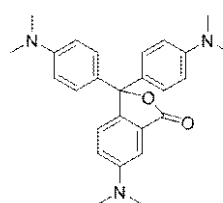
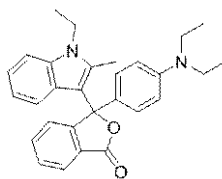
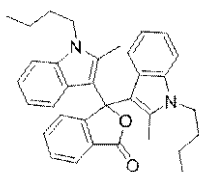
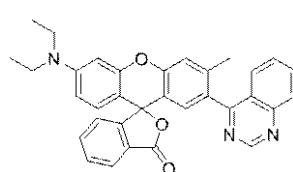
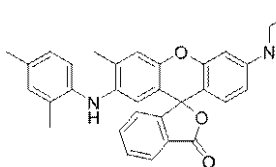
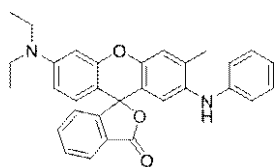
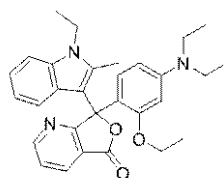
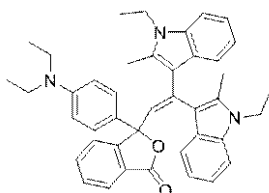
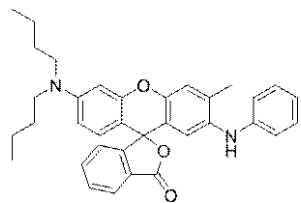
式3において、Xは酸素原子であることが発色効率の観点で好ましい。

【0136】

酸発色剤として機能する化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0137】

【化49】



【0138】

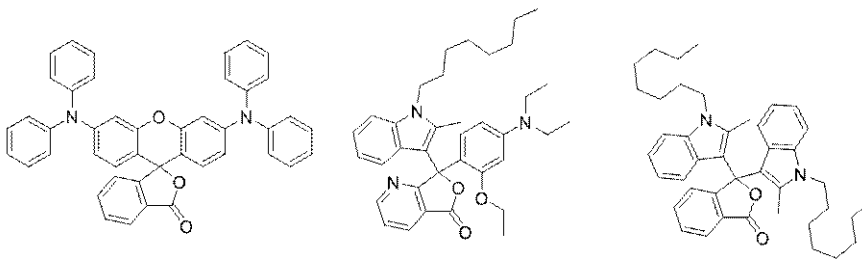
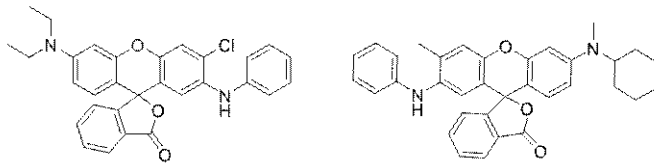
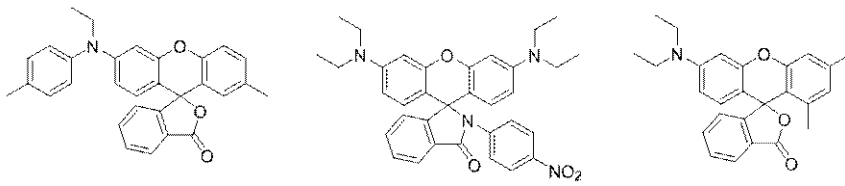
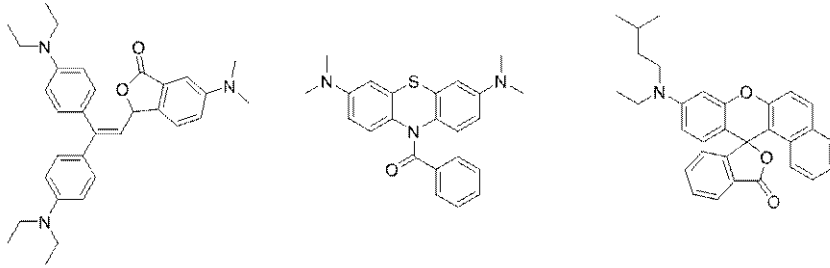
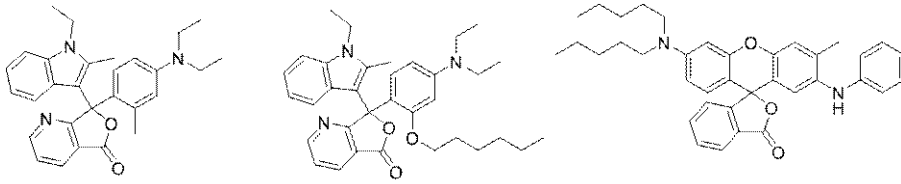
10

20

30

40

【化50】



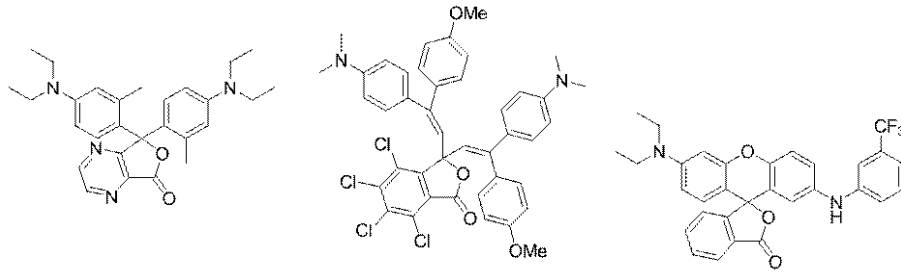
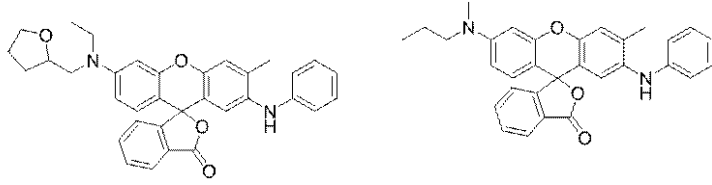
【0139】

10

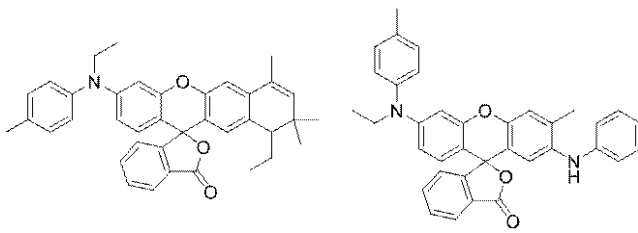
20

30

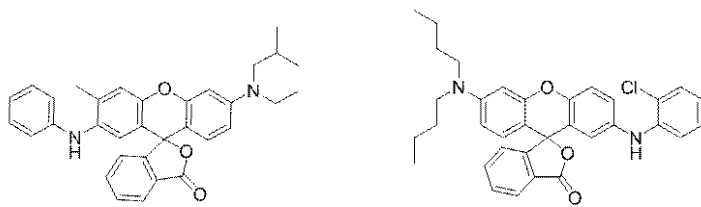
【化51】



10



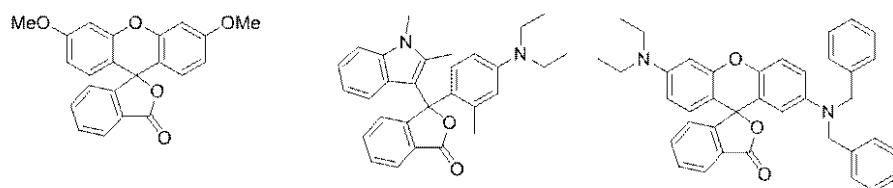
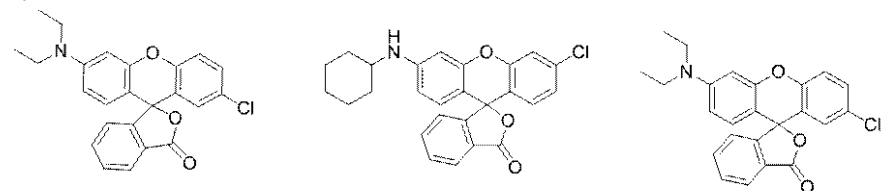
20



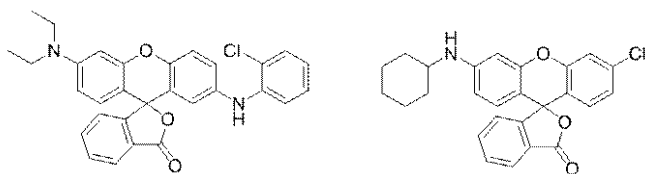
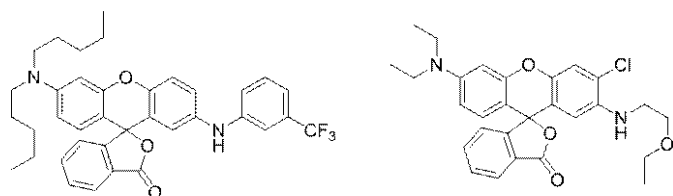
30

【0140】

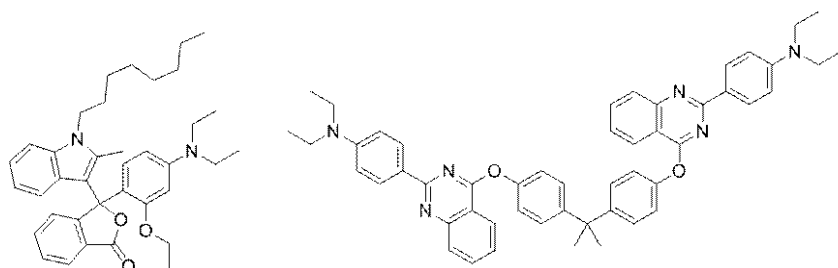
【化52】



10



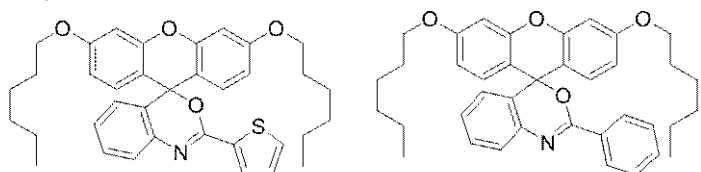
20



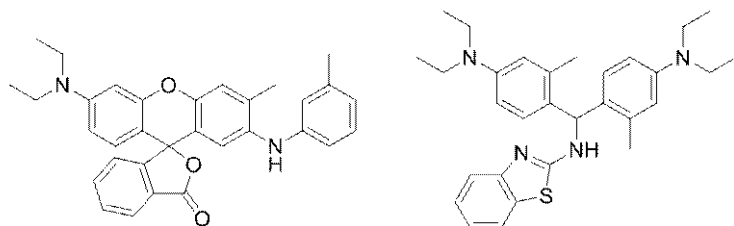
30

【0141】

【化53】



40



【0142】

発色剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明に係る平版印刷版原版的画像記録層において、発色剤の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.01～30質量%が好ましく、0.05～25質量%がより好ましく、

50

0.1 ~ 20 質量% が更に好ましい。

【0143】

< 酸発生剤 >

酸発生剤は、赤外線露光に起因して酸を発生する化合物である。酸発生剤としては、電子供与型酸発生剤及び電子受容型酸発生剤が挙げられる。

分解性赤外線吸収色素の発色体の形成を促進する観点から、電子供与型酸発生剤が好ましい。

【0144】

(電子供与型酸発生剤)

電子供与型酸発生剤は、赤外線露光により分解性赤外線吸収色素の電子が励起・分子内移動した際に、分解性赤外線吸収色素の一電子抜けた軌道に分子間電子移動で一電子を供与することにより、酸を発生する化合物である。

【0145】

電子供与型酸発生剤としては、ボレート化合物が好ましく挙げられる。

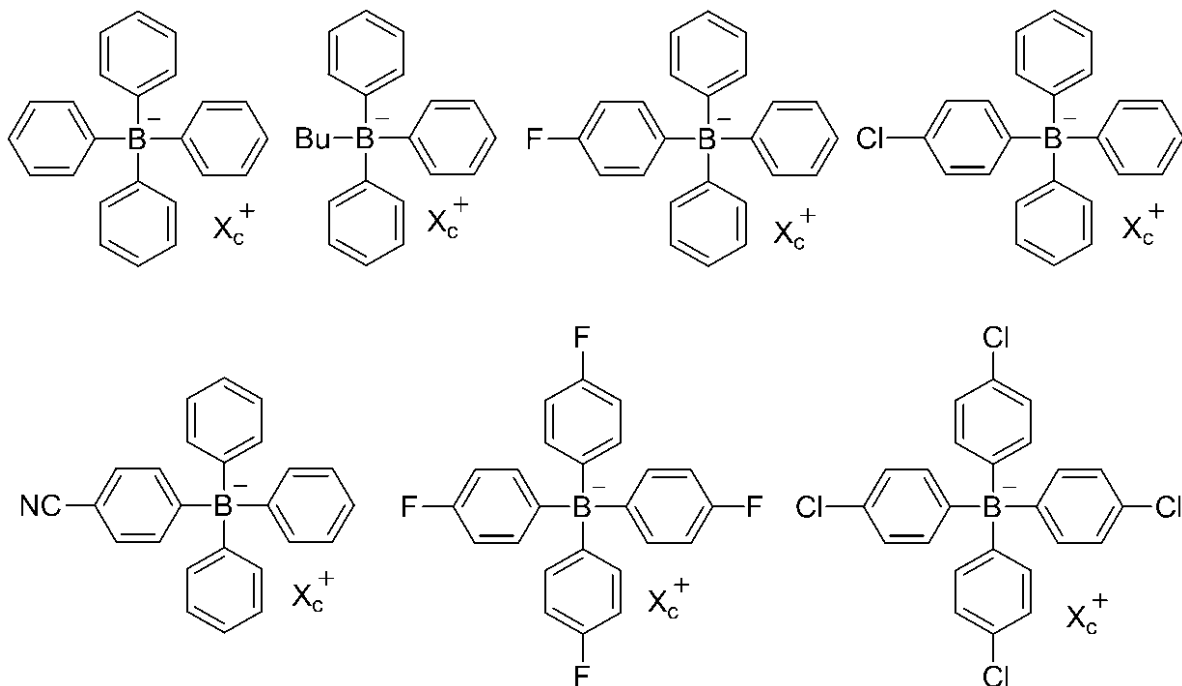
ボレート化合物としては、テトラアリールボレート化合物又はモノアルキルトリアリールボレート化合物が好ましく、化合物の安定性の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましく、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子)、トリフルオロメチル基又はシアノ基などの電子求引性基を有するアリール基を1つ以上有するテトラアリールボレート化合物が特に好ましい。ボレート化合物が有する対カチオンとしては、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。

【0146】

ボレート化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記化合物において、 X_c^+ は、一価のカチオンを表し、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。また、Buは、n-ブチル基を表す。

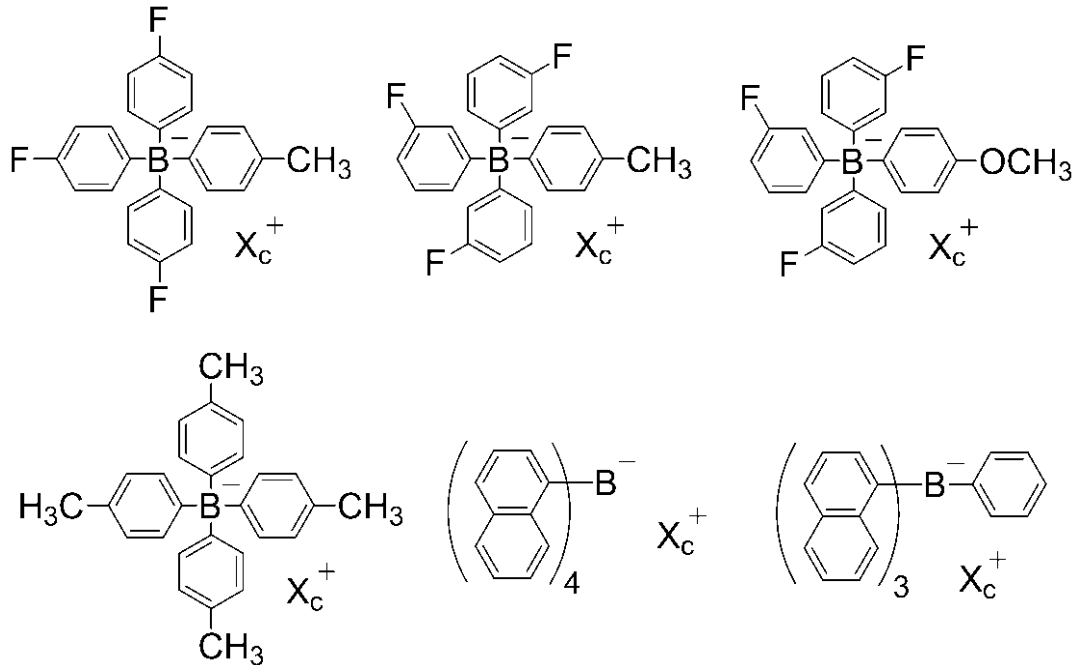
【0147】

【化54】



【0148】

【化57】



10

【0151】

(電子受容型酸発生剤)

電子受容型酸発生剤は、赤外線露光により分解性赤外線吸収色素の電子が励起した際に、分子間電子移動で一電子を受容することにより、酸を発生する化合物である。

【0152】

電子受容型酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩等のオニウム塩が好ましく挙げられる。ヨードニウム塩及びスルホニウム塩が特に好ましい。ヨードニウム塩及びスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0153】

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

30

40

【0154】

スルホニウム塩の例としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、特に電子求引性基を置換基として有する、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル)フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル) - 4 - メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラ

50

ート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム = 3, 5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリス(2, 4-ジクロロフェニル)スルホニウム = ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

【0155】

酸発生剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、電子供与型酸発生剤と電子受容型酸発生剤を併用することも好ましい。これにより、酸の発生量が増加し、発色性が向上する。

【0156】

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層において、酸発生剤の含有量は、分解性赤外線吸収色素、酸発色剤及び酸発生剤の合計質量に対して、好ましくは0.1~80質量%、より好ましくは0.5~50質量%、更に好ましくは0.8~30質量%である。

【0157】

<重合性化合物>

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層は、重合性化合物を含有することが好ましい。画像記録層に用いられる重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物(エチレン性不飽和化合物)であることが好ましい。エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物が好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物がより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、即ち、2量体、3量体もしくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態を持つことができる。

【0158】

モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸)や、そのエステル類、アミド類が挙げられる。好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン原子、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することもできる。これら化合物は、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等に記載されている。

【0159】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性リアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステ

10

20

30

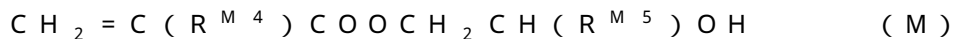
40

50

ルとして、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p - (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p - (メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0160】

また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、その具体例としては、例えば、特公昭48 - 41708号公報に記載されている、1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に下記式(M)で表されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させて得られる1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



式(M)中、 $\text{R}^{\text{M}4}$ 及び $\text{R}^{\text{M}5}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0161】

また、特開昭51 - 37193号公報、特公平2 - 32293号公報、特公平2 - 16765号公報、特開2003 - 344997号公報、特開2006 - 65210号公報に記載のウレタンアクリレート類、特公昭58 - 49860号公報、特公昭56 - 17654号公報、特公昭62 - 39417号公報、特公昭62 - 39418号公報、特開2000 - 250211号公報、特開2007 - 94138号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第7153632号明細書、特表平8 - 505958号公報、特開2007 - 293221号公報、特開2007 - 293223号公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

【0162】

重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版院幸版原版の用途等を考慮して任意に設定できる。

重合性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分中、好ましくは1 ~ 50質量%、より好ましくは3 ~ 30質量%、更に好ましくは5 ~ 20質量%である。

【0163】

<ポリマー粒子>

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層は、ポリマー粒子を含有することが好ましい。ポリマー粒子は、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できるポリマー粒子であることが好ましい。ポリマー粒子は、疎水性熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、マイクロゲル(架橋ポリマー粒子)から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子及びマイクロゲルが好ましい。

【0164】

疎水性熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9 - 123387号公報、同9 - 131850号公報、同9 - 171249号公報、同9 - 171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー粒子が好適に挙げられる。

疎水性熱可塑性ポリマー粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びア

10

20

30

40

50

クリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルが挙げられる。疎水性熱可塑性ポリマー粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。

【0165】

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

【0166】

熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよく、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

【0167】

マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報及び特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものが挙げられる。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層としては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

【0168】

ミクログル（架橋ポリマー粒子）は、その内部及び表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクログルとした態様が画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

【0169】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクログル化するためには、公知の方法を用いることができる。

マイクロカプセルやミクログルの平均粒径は、0.01~3.0 μmが好ましく、0.05~2.0 μmがより好ましく、0.10~1.0 μmが特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

ポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全固形分中、5~90質量%が好ましい。

【0170】

<バインダーポリマー>

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層は、バインダーポリマーを含有することが好ましい。画像記録層に用いるバインダーポリマーとしては、皮膜性を有するポリマーが好ましく、平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。中でも、バインダーポリマーとしては、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0171】

一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー（以下、機上現像用バインダーポリマーともいう）について、詳細に記載する。

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

10

20

30

40

50

位で構成されるブロックとのブロックコポリマーでもよい。

ポリ(アルキレンオキサイド)部位を主鎖に有する場合は、ポリウレタン樹脂が好ましい。ポリ(アルキレンオキサイド)部位を側鎖に有する場合の主鎖のポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特に(メタ)アクリル樹脂が好ましい。

【0172】

アルキレンオキサイドとしては炭素数が2～6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが特に好ましい。

10

ポリ(アルキレンオキサイド)部位におけるアルキレンオキサイドの繰返し数は2～120が好ましく、2～70がより好ましく、2～50が更に好ましい。

アルキレンオキサイドの繰返し数が120以下であれば、摩耗による耐刷性、インキ受容性による耐刷性の両方が低下することがなく好ましい。

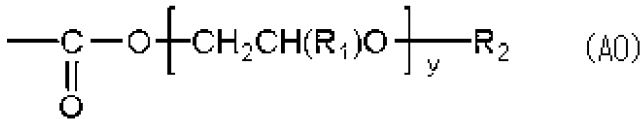
【0173】

ポリ(アルキレンオキサイド)部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記式(AO)で表される構造で含有されることが好ましく、(メタ)アクリル樹脂の側鎖として、下記式(AO)で表される構造で含有されることがより好ましい。

【0174】

【化58】

20



【0175】

式(AO)中、yは2～120を表し、R₁は水素原子又はアルキル基を表し、R₂は水素原子又は一価の有機基を表す。

一価の有機基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

30

式(AO)において、yは2～70が好ましく、2～50がより好ましい。R₁は水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。R₂は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【0176】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、ポリマー反応により導入してもよい。

40

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレンなどが挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基(-COOR又は-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0177】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、-(CH₂)_nCR^{1A} = CR^{2A}R^{3A}、-(CH₂O)_nCH₂CR^{1A} = CR^{2A}R^{3A}、-(CH₂CH₂O)_nCH₂CR^{1A} = CR^{2A}R^{3A}、-(CH₂)_nNH-CO-O-CH₂CR

50

$^1A = CR^2AR^3A$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1A = CR^2AR^3A$ 及び $-(CH_2CH_2O)_2-X$ (式中、 $R^{A1} \sim R^{A3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 R^{A1} と R^{A2} 又は R^{A3} とは互いに結合して環を形成してもよい。n は、1 ~ 10 の整数を表す。X は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。) を挙げることができる。

【0178】

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ 及び $-CH_2CH_2O-X$ (式中、X はジシクロペンタジエニル残基を表す。) が挙げられる。

10

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ (式中、Y はシクロヘキセン残基を表す。) 及び $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

【0179】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル(重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子(例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互

20

【0180】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、良好な感度と良好な保存安定性の観点から、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、特に好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol である。

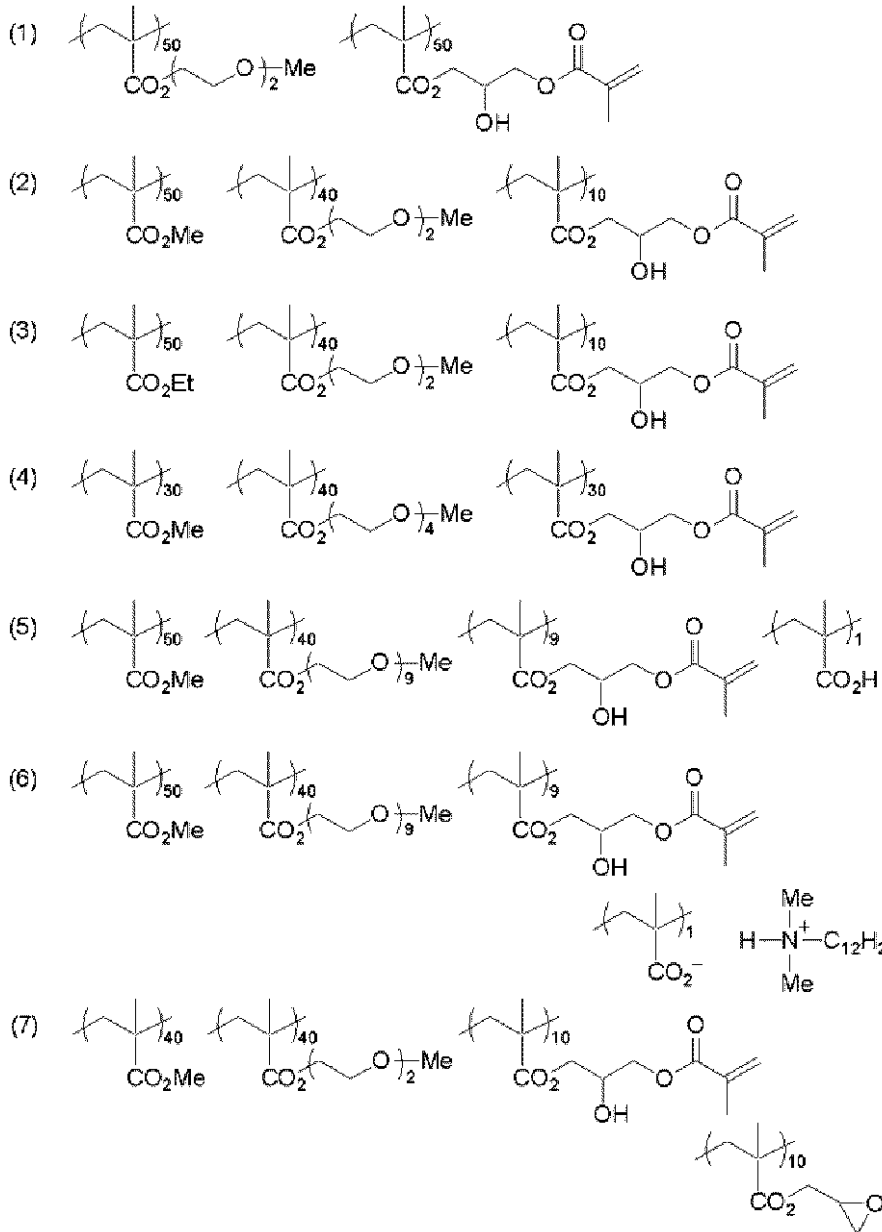
【0181】

以下に機上現像用バインダーポリマーの具体例 1 ~ 11 を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記例示化合物中、各繰返し単位に併記される数値(主鎖繰返し単位に併記される数値)は、当該繰返し単位のリモル百分率を表す。側鎖の繰返し単位に併記される数値は、当該繰返し部位の繰返し数を示す。また、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

30

【0182】

【化 5 9】



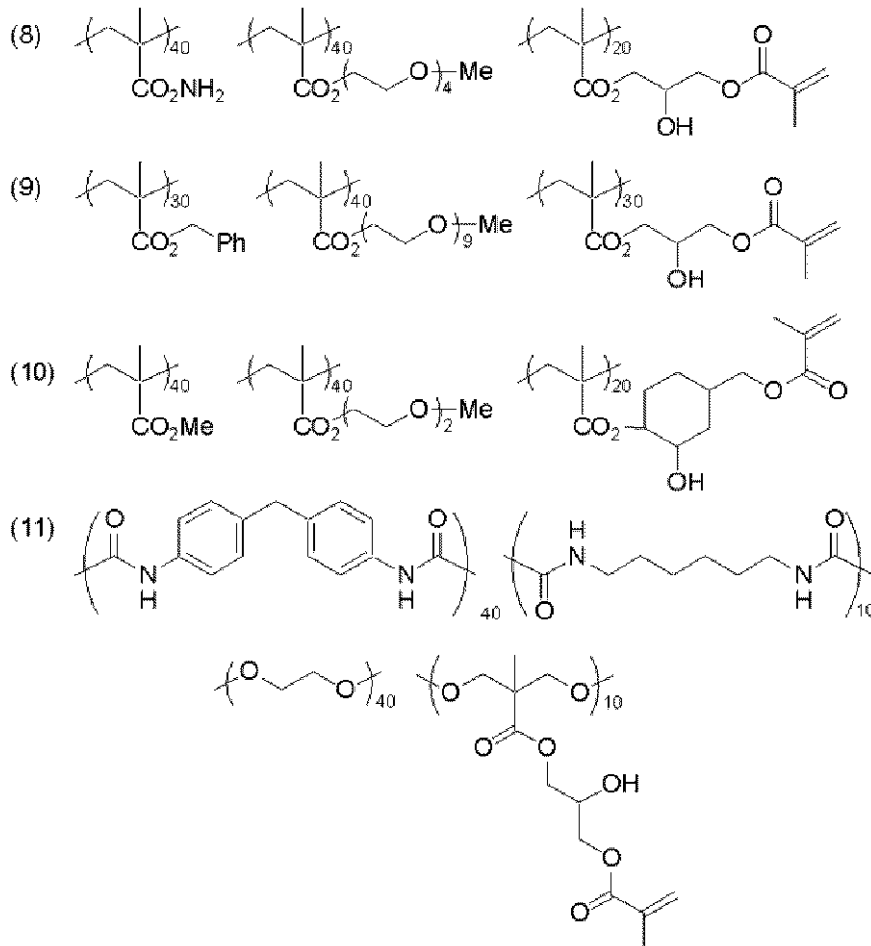
10

20

30

【 0 1 8 3 】

【化60】



10

20

【0184】

バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として質量平均分子量(Mw)が、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000~300,000であることが更に好ましい。

30

【0185】

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

【0186】

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層において、バインダーポリマーを1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーは、画像記録層中に任意な量で含有させることができる。バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分中、1~90質量%が好ましく、5~80質量%がより好ましい。

40

【0187】

本発明に係る平版印刷版原版の画像記録層は、上記成分の他に、更に、低分子親水性化合物、感脂化剤、及び、その他の成分を含有してもよい。

【0188】

(低分子親水性化合物)

画像記録層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。低分子親水性化合物は、分子量1,000未満の化合物が好ましく、分子量800未満の化合物がより好ましく、分子量500未満の化合物が更に好ましい。

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコー

50

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

10

【0189】

低分子親水性化合物としては、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類及びペタイン類から選ばれる少なくとも1つを含有させることが好ましい。

【0190】

有機スルホン酸塩類の具体例としては、n-ブチルスルホン酸ナトリウム、n-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、n-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテ
トラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454号公報の段落0026~0031及び特開2009-154525号公報の段落0020~0047に記載の化合物等が挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

20

【0191】

有機硫酸塩類としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位の数は1~4が好ましく、塩はナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。具体例としては、特開2007-276454号公報の段落0034~0038に記載の化合物が挙げられる。

30

【0192】

ペタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素数が1~5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナート等が挙げられる。

40

【0193】

低分子親水性化合物は疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部(画像部)へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持することができる。

【0194】

低分子親水性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

低分子親水性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.5~20質量%が好ま

50

しく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

【0195】

(感脂化剤)

画像記録層は、着肉性を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等の感脂化剤を含有してもよい。特に、保護層に無機層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

感脂化剤としては、ホスホニウム化合物と、含窒素低分子化合物と、アンモニウム基含有ポリマーとを併用することが好ましく、ホスホニウム化合物と、第四級アンモニウム塩類と、アンモニウム基含有ポリマーとを併用することがより好ましい。

10

【0196】

ホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨード、ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナート等が挙げられる。

【0197】

含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム=p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報の段落0021～0037、特開2009-90645号公報の段落0030～0057に記載の化合物等が挙げられる。

20

【0198】

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

30

【0199】

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

40

【0200】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

(1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比10/90、Mw4.5万)

(2) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.0万)

(3) 2-(エチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナ

50

- ート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70、Mw4.5万)
 (4)2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.0万)
 (5)2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比40/60、Mw7.0万)
 (6)2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比25/75、Mw6.5万)
 (7)2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.5万)
 (8)2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=13-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカンスルホナート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw7.5万)
 (9)2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘブチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体(モル比15/80/5、Mw6.5万)

【0201】

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

【0202】

(その他の成分)

画像記録層には、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機粒子、無機層状化合物等を含むことができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114~0159の記載を参照することができる。

【0203】

本発明に係る平版印刷版原版は、画像記録層にチオール化合物などの連鎖移動剤を併用することなく、高い耐刷性を有する平版印刷版を提供することができる。

チオール化合物などの連鎖移動剤は、従来、重合反応を促進するため、画像記録層中に添加される。例えば、特許文献1に記載の発色体を生成する特定構造の化合物は、ラジカル重合を阻害する作用を有するため、画像記録層の画像露光部における硬化反応を促進させ、十分な耐刷性を有する平版印刷版を提供するためには、チオール化合物などの連鎖移動剤を併用することが必要となる。しかし、発色体を生成する特定構造の化合物と共に連鎖移動剤を含有する画像記録層は、画像記録層に含まれる成分、例えば、連鎖移動剤の経時による分解により、経時安定性が低下するという問題があることが判明した。

画像記録層にチオール化合物などの連鎖移動剤を含まない本発明に係る平版印刷版原版は、経時安定性においても優れるという特徴を有する。

【0204】

<画像記録層の形成>

本発明に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142~0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布液を支持体上にパーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般に0.3~3.0g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

【0205】

[下塗り層]

本発明に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層(中間層と呼ばれることもある。)を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じ

10

20

30

40

50

やすくさせるため、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有する。

【0206】

下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

【0207】

下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

ポリマーは、ポリマーの極性置換基と、当該極性置換基と対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

【0208】

具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

【0209】

下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは0.2~5.5mmolである。

下塗り層に用いられるポリマーの質量平均分子量(Mw)は、5,000以上が好ましく、1万~30万がより好ましい。

【0210】

下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）等を含ってもよい。

【0211】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1~100mg/m²が好ましく、1~30mg/m²がより好ましい。

【0212】

〔保護層〕

本発明に係る平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層(オーバーコート層と呼ばれ

10

20

30

40

50

ることもある。)を有することが好ましい。保護層は酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

【0213】

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

10

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

【0214】

保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $A(B, C)_2 - 5D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

20

【0215】

雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_2.5Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、Naテトラシリリックマイカ $NaMg_2.5(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

30

【0216】

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

40

【0217】

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

【0218】

雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは0.3~20 μm 、より好ましく

50

は0.5~10 μm 、特に好ましくは1~5 μm である。粒子の平均の厚さは、好ましくは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、特に好ましくは0.01 μm 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが1~50nm程度、面サイズ(長径)が1~20 μm 程度である。

【0219】

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

【0220】

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

【0221】

保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量(固形分)は、0.01~10g/m²が好ましく、0.02~3g/m²がより好ましく、0.02~1g/m²が特に好ましい。

【0222】

[支持体]

本発明に係る平版印刷版原版の支持体は、公知の平版印刷版原船用支持体から適宜選択して用いることができる。支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。

アルミニウム板は更に必要に応じて、特開2001-253181号公報及び特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケートによる表面親水化処理、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理を適宜選択して行ってもよい。

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μm であることが好ましい。

【0223】

支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

【0224】

[平版印刷版の作製方法]

本発明に係る平版印刷版の作製方法は、本発明に係る平版印刷版原版を画像露光する工程(露光工程)、及び、画像露光後の平版印刷版原版を印刷機上で印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方により、画像記録層の未露光部を除去する工程(機上現像工程)を含むことが好ましい。

【0225】

[露光工程]

画像露光は、デジタルデータを赤外線レーザー等により走査露光する方法により行うことが好ましい。

露光光源の波長は、750~1,400nmが好ましく用いられる。750~1,400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。

露光工程はプレートセッターなどにより公知の方法で行うことができる。また、露光装置を備えた印刷機を用いて、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で露光を行

10

20

30

40

50

ってもよい。

【0226】

〔機上現像工程〕

機上現像工程においては、画像露光後の平版印刷版原版に何らの現像処理を施すことなく、印刷機上において印刷インキ及び湿し水を供給して印刷を開始すると、印刷途上の初期の段階で平版印刷版原版の未露光部分が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出し非画像部が形成される。印刷インキ及び湿し水としては、公知の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が用いられる。最初に平版印刷版原版表面に供給されるのは、印刷インキでも湿し水でもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給することが好ましい。

10

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【0227】

本発明に係る平版印刷版の作製方法は、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでもよい。他の工程としては、例えば、各工程の前に平版印刷版原版の位置や向き等を確認する検版工程や、機上現像工程の後に、印刷画像を確認する確認工程等が挙げられる。

【0228】

本発明に係る平版印刷版原版は、画像記録層の構成成分であるバインダーポリマー等を適宜選択することにより、現像液を用いる現像処理によっても平版印刷版を作製することができる。現像液を用いる現像処理は、アルカリ剤を含むpH14以下の高pHの現像液を用いる態様（アルカリ現像ともいう）、及び、界面活性剤及び/又は水溶性高分子化合物を含有するpH2～11程度の現像液を用いる態様（簡易現像ともいう）を含む。アルカリ現像及び簡易現像は公知の方法により実施することができる。

20

【実施例】

【0229】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値とした質量平均分子量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。また、「部」、「%」は、特に断りのない限り、「質量部」、「質量%」を意味する。

30

【0230】

〔実施例1～12及び比較例1～3〕

【0231】

<支持体の作製>

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質JIS A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミス・水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミニウム板表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。アルミニウム板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。

40

【0232】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8ms、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

50

【 0 2 3 3 】

続いて、塩酸 0.5 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む）、液温 50 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、アルミニウム板に 1.5 質量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む）を電解液として電流密度 $1.5 \text{ A} / \text{dm}^2$ で $2.5 \text{ g} / \text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、乾燥して支持体 A を作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）は 10 nm であった。

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

10

【 0 2 3 4 】

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体 A に 2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 60 で 10 秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体 B を作製した。Si の付着量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。支持体 B の中心線平均粗さ（Ra）を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.51 \mu\text{m}$ であった。

【 0 2 3 5 】

上記支持体 A の作製において、直流陽極酸化皮膜形成時の電解液を、2.2 質量%リン酸水溶液に変更した以外は、支持体 A の作製方法と同様にして、支持体 C を作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）上記と同様の方法で測定したところ、 25 nm であった。

20

【 0 2 3 6 】

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体 C に 2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 60 で 10 秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体 D を作製した。Si の付着量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。支持体 D の中心線平均粗さ（Ra）を直径 $2 \mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.52 \mu\text{m}$ であった。

【 0 2 3 7 】

< 下塗り層の形成 >

支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布して下塗り層を形成した。

30

【 0 2 3 8 】

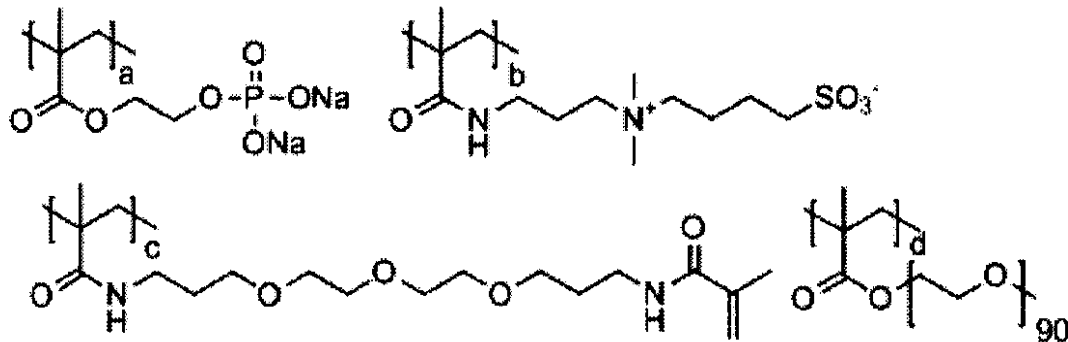
< 下塗り層塗布液（1） >

・ポリマー（P-1）〔下記構造〕	0.18 g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10 g
・メタノール	55.24 g
・水	6.15 g

【 0 2 3 9 】

【化 6 1】

(P-1)



$a/b/c/d = 14.2/71.8/9.0/5.0$ (wt%)
 $a/b/c/d = 19.0/72.8/7.8/0.4$ (mol%)
 質量平均分子量 = 20万

10

【0240】

ポリマー P - 1 の合成法を以下に記載する。

【0241】

20

(モノマー M - 1 の合成)

3 L の三口フラスコに、アンカミン 1922A (ジエチレングリコールジ(アミノプロピル)エーテル、エアプロダクツ社製) 200 g (0.91 mol)、蒸留水 435 g 及びメタノール 410 g を加え、5 まで冷却した。次に安息香酸 222.5 g (1.82 mol) 及び 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル (4 - OH - TEMPO) 25 mg (0.15 mmol) を加え、メタクリル酸無水物 280 g (1.82 mmol) を、反応液の内温が 10 以下となる様に滴下した。反応液を 5 で 6 時間攪拌、次いで 25 にて 12 時間攪拌した後、リン酸 70 g を加え pH を 3.3 に調整した。反応液を 10 L のステンレスビーカーに移し、酢酸エチル 3.7 L、メチル - tert ブチルエーテル (MTBE) 1.5 L 及び蒸留水 0.65 L を加え、激しく攪拌した後静置した。上層 (有機層) を廃棄した後、酢酸エチル 1.8 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。更に、酢酸エチル 1.5 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。次いで、MTBE 1.6 L を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。得られた水溶液に 4 - OH - TEMPO 62.5 mg (0.36 mmol) を加えてモノマー M - 1 の水溶液 (固形分換算 20.1 質量%) を 1.2 kg 得た。

30

【0242】

(モノマー M - 2 の精製)

ライトエステル P - 1 M (2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、共栄社化学 (株) 製) 420 g、ジエチレングリコールジブチルエーテル 1050 g 及び蒸留水 1050 g を分液ロートに加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄した後、ジエチレングリコールジブチルエーテル 1050 g を加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄してモノマー M - 2 の水溶液 (固形分換算 10.5 質量%) を 1.3 kg 得た。

40

【0243】

(ポリマー P - 1 の合成)

3 L の三口フラスコに、蒸留水を 600.6 g、モノマー M - 1 水溶液を 33.1 g 及び下記モノマー M - 3 を 46.1 g 加え、窒素雰囲気下で 55 に昇温した。次に、以下に示す滴下液 (1) を 2 時間掛けて滴下し、30 分攪拌した後、VA - 046B (和光純薬工業 (株) 製) 3.9 g を加え、80 に昇温し、1.5 時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、30 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 175 g を加え、pH を 8.3 に調整し

50

た。次に、4-OH-TEMPO 152.2 mg を加え、53 に昇温した。メタクリル酸無水物 66.0 g を加えて 53 で 3 時間攪拌した。室温に戻した後、反応液を 10 L のステンレスビーカーに移し、MTBE 1800 g を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。同様に MTBE 1800 g による洗浄操作を更に 2 回繰り返した後、得られた水層に蒸留水 1700 g 及び 4-OH-TEMPO を 212 mg 加え、均一溶液としてポリマー P-1 (固形分換算 11.0%) を 4.1 kg 得た。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によるポリエチレングリコール換算値とした質量平均分子量 (Mw) は 20 万であった。

【0244】

滴下液 (1)

・上記モノマー M-1 水溶液	132.4 g
・上記モノマー M-2 水溶液	376.9 g
・モノマー M-3 [下記構造]	184.3 g
・プレナー PME4000 (日油(株)製)	15.3 g
・VA-046B (和光純薬工業(株)製)	3.9 g
・蒸留水	717.4 g

10

【0245】

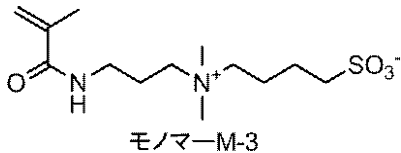
プレナー PME4000 : メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (オキシエチレン単位の繰り返し数 : 90)

VA-046B : 2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジハイドレート

20

【0246】

【化62】



【0247】

<画像記録層 A の形成>

下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液 (1) をバー塗布し、100 で 60 秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量 1.0 g/m² の画像記録層を形成した。

30

画像記録層塗布液 (1) は下記感光液 (1) 及びマイクロゲル液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。なお、本発明に係る化合物 A-22 を使用する場合には、化合物 A-22 が構造中にポレート塩部位を含むため、ポレート化合物 TPB を添加しなかった。

【0248】

<感光液 (1)>

・バインダーポリマー (1) [下記構造]	0.240 g
・分解性赤外線吸収色素 (表 1 に記載)	0.046 g
・発色剤 (表 1 に記載)	0.040 g
・酸発生剤 (1) (表 1 に記載)	表 1 に記載の量
・酸発生剤 (2) (表 1 に記載)	表 1 に記載の量
・重合性化合物	0.192 g
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKエステル A-9300、新中村化学(株)製)	
・低分子親水性化合物	0.062 g
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	
・低分子親水性化合物 (1) [下記構造]	0.050 g
・感脂化剤	0.055 g
ホスホニウム化合物 (1) [下記構造]	

40

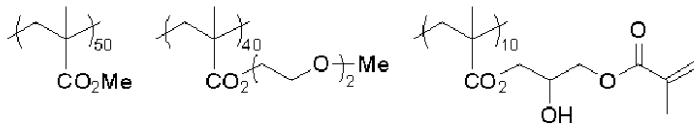
50

- ・感脂化剤 0.018 g
ベンジル - ジメチル - オクチルアンモニウム・PF₆ 塩
 - ・感脂化剤 0.035 g
アンモニウム基含有ポリマー (1)
〔下記構造、還元比粘度 4.4 ml / g 〕
 - ・フッ素系界面活性剤 (1) 〔下記構造〕 0.008 g
 - ・2 - ブタノン 1.091 g
 - ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール 8.609 g
- 【 0 2 4 9 】
- < ミクロゲル液 > 10
- ・ミクロゲル (1) 2.640 g
 - ・蒸留水 2.425 g

【 0 2 5 0 】
上記感光液 (1) に用いたバインダーポリマー (1) 、低分子親水性化合物 (1) 、ホスホニウム化合物 (1) 、アンモニウム基含有ポリマー (1) 及びフッ素系界面活性剤 (1) の構造を以下に示す。

【 0 2 5 1 】

【 化 6 3 】

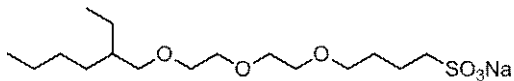


(Mw 70,000)

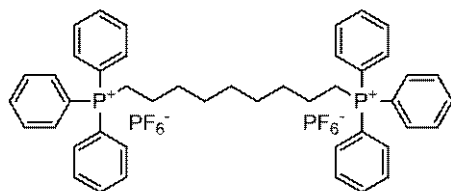
バインダーポリマー (1)

【 0 2 5 2 】

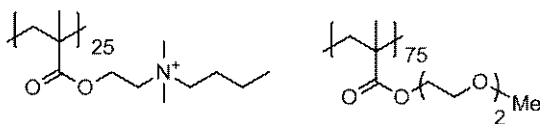
【 化 6 4 】



低分子親水性化合物 (1)



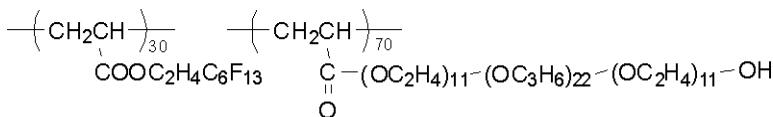
ホスホニウム化合物 (1)



アンモニウム基含有ポリマー (1)

【 0 2 5 3 】

【 化 6 5 】



(Mw13,000)

フッ素系界面活性剤 (1)

10

20

30

40

50

【 0 2 5 4 】

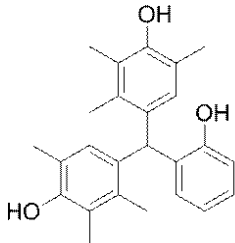
上記マイクロゲル液に用いたマイクロゲル(1)の調製法を以下に示す。

< 多価イソシアネート化合物(1)の調製 >

イソホロンジイソシアネート 17.78 g (80 mmol) と下記多価フェノール化合物(1) 7.35 g (20 mmol) との酢酸エチル(25.31 g)懸濁溶液に、ピスマストリス(2-エチルヘキサノエート)(ネオスタン U-600、日東化成(株)製) 43 mg を加えて攪拌した。発熱が収まった時点で反応温度を 50 に設定し、3時間攪拌して多価イソシアネート化合物(1)の酢酸エチル溶液(50質量%)を得た。

【 0 2 5 5 】

【化 6 6】



多価フェノール化合物(1)

10

【 0 2 5 6 】

< ミクロゲル(1)の調製 >

下記油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を 45 で 4 時間攪拌後、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン-オクチル酸塩(U-CAT SA102、サンアプロ(株)製)の 10 質量%水溶液 5.20 g を加え、室温で 30 分攪拌し、45 で 24 時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を 20 質量%になるように調整し、マイクロゲル(1)の水分散液が得られた。光散乱法により平均粒径を測定したところ、0.28 μm であった。

【 0 2 5 7 】

(油相成分)

(成分1) 酢酸エチル: 12.0 g

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

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

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

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

【 0 2 5 8 】

(水相成分)

蒸留水: 46.87 g

【 0 2 5 9 】

< 保護層の形成 >

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液をパー塗布し、120 で 60 秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量が 0.15 g/m² の保護層を形成して平版印刷版原版 A を作製した。

【 0 2 6 0 】

< 保護層塗布液 >

・無機層状化合物分散液(1)〔下記〕

1.5 g

50

- ・ポリビニルアルコール（CKS50、日本合成化学工業（株）製、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300）6質量%水溶液 0.55g
- ・ポリビニルアルコール（PVA-405、（株）クラレ製、けん化度81.5モル%、重合度500）6質量%水溶液 0.03g
- ・界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス710、日本エマルジョン（株）製）1質量%水溶液 0.86g
- ・イオン交換水 6.0g

【0261】

10

上記保護層塗布液に用いた無機層状化合物分散液（1）の調製法を以下に示す。＜無機層状化合物分散液（1）の調製＞

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

【0262】

＜画像記録層Bの形成＞

下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（2）をバー塗布し、70℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量0.6g/m²の画像記録層を形成した。

【0263】

20

＜画像記録層塗布液（2）＞

- ・分解性赤外線吸収色素（表1に記載） 0.046g
- ・発色剤（表1に記載） 0.040g
- ・酸発生剤（1）（表1に記載） 表1に記載の量
- ・酸発生剤（2）（表1に記載） 表1に記載の量
- ・ポリマー微粒子水分散液（1）（22質量%）〔下記〕 10.0g
- ・重合性化合物 1.50g
 - SR-399（サートマー社製）
- ・Byk 336（Byk Chemie社製） 0.4g
- ・Klucel M（Hercules社製） 4.8g
- ・ELVACITE 4026 2.5g
 - （Ineos Acrylics社製）
- ・n-プロパノール 55.0g
- ・2-ブタノン 17.0g

30

【0264】

上記画像記録層塗布液（2）に用いた商品名で記載の化合物は下記の通りである。

- ・SR-399：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
- ・Byk 336：変性ジメチルポリシロキサン共重合体（25質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液）
- ・Klucel M：ヒドロキシプロピルセルロース（2質量%水溶液）
- ・ELVACITE 4026：高分岐ポリメチルメタクリレート（10質量%2-ブタノン溶液）

40

【0265】

上記画像記録層塗布液（2）に用いたポリマー微粒子水分散液（1）の調製法を以下に示す。

＜ポリマー微粒子水分散液（1）の調製＞

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（PEGMA、エチレングリコールの平均繰返し単位数：50）10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱し

50

た。次に、予め混合されたスチレン (St) 10 g、アクリロニトリル (AN) 80 g 及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.8 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 5 時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 g を添加し、内温を 80 °C まで上昇させた。続いて、0.5 g の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 6 時間かけて添加した。合計で 20 時間反応させた段階でポリマー化は 98% 以上進行しており、質量比で PEGMA / St / AN = 10 / 10 / 80 のポリマー微粒子水分散液 (1) を調製した。ポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径 150 nm に極大値を有していた。

【0266】

粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で 5000 個測定し、得られた粒径測定値の最大値から 0 の間を対数目盛で 50 分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

10

【0267】

< 画像記録層 C の形成 >

下塗り層上に、塗布後の組成が下記となるよう画像記録層塗布水溶液 (3) をバー塗布し、50 °C で 60 秒間オープン乾燥して画像記録層を形成した。

【0268】

< 画像記録層塗布液 (3) >

・ 分解性赤外線吸収色素 (表 1 に記載)	0.020 g / m ²	20
・ 発色剤 (表 1 に記載)	0.015 g / m ²	
・ 酸発生剤 (1) (表 1 に記載)	表 1 に記載の量	
・ 酸発生剤 (2) (表 1 に記載)	表 1 に記載の量	
・ ポリマー微粒子水分散液 (1) [上記]	0.693 g / m ²	
・ Glascol E15 (Allied Colloids Manufacturing 社製)	0.09 g / m ²	
・ ERKOL WX48 / 20 (ERKOL 社製)	0.09 g / m ²	
・ Zonyl FSO100 (DuPont 社製)	0.0075 g / m ²	

【0269】

上記画像記録層塗布水溶液 (3) に用いた商品名で記載の化合物は下記の通りである。

30

- ・ Glascol E15 : ポリアクリル酸
- ・ ERKOL WX48 / 20 : ポリビニルアルコール / ポリ酢酸ビニル共重合体
- ・ Zonyl FSO100 : 界面活性剤

【0270】

[平版印刷版原版の作製]

上記支持体及び画像記録層を表 1 に記載のように組み合わせて平版印刷版原版を作製した。なお、画像記録層 A の上には上記保護層を形成したが、画像記録層 B 及び画像記録層 C の上には保護層は形成しなかった。

【0271】

[平版印刷版原版の評価]

40

各平版印刷版原版について、発色性、耐刷性、白灯安定性及び調子再現性を以下のようにして評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0272】

(1) 発色性

平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザー搭載の Creo 社製 Trendsetter 3244 VX により、出力 11.7 W、外面ドラム回転数 250 rpm、解像度 2,400 dpi (dot per inch、1 inch = 25.4 mm) の条件で露光した。露光は 25%、50% RH の環境下で行った。

露光直後、及び、露光後暗所 (25%) で 2 時間保存後、平版印刷版原版の発色を測定した。測定は、コニカミノルタ (株) 製分光測色計 CM2600d とオペレーションソフ

50

トCM-S100Wとを用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。発色性は、 $L^* a^* b^*$ 表色系の L^* 値（明度）を用い、露光部の L^* 値と未露光部の L^* 値との差 L により評価した。 L の値が大きい程、発色性が優れる。

【0273】

(2) 耐刷性

平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにより、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

露光された平版印刷版原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G(N)墨インキ（DICグラフィックス（株）製）とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給し、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート紙（76.5kg）（三菱製紙（株）製）に印刷を行った。

印刷枚数の増加に伴い徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で測定した値が印刷100枚目の測定値よりも5%低下するまでの印刷枚数を計測し、耐刷性を評価した。

【0274】

(3) 白灯安定性

室温（25）、湿度50%の環境下、三菱電機（株）製OSRAM FLR40SW蛍光灯を光源に用い、東京光電（株）製ポケット照度計ANA-F9型にて1000lxの照度の位置に平版印刷版原版をセットし、2時間白色光を照射した。

その後、平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにより、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

露光された平版印刷版原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G(N)墨インキ（DICグラフィックス（株）製）とを用い、LITHRONE26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給し、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート紙（76.5kg）（三菱製紙（株）製）に100枚印刷を行った。

印刷機上で画像記録層の未露光部の機上現像が完了し、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を計測し、白灯安定性として評価した。枚数が少ない程、白灯安定性が良好である。

【0275】

(4) 調子再現性

50%網点画像の網面積をグレタグ濃度計で測定し、この網面積実測値と原稿網点%（=50%）との差から50%網点のドットゲイン量（%）を求め、この数値を用いて調子再現性を評価した。この数値が0に近いほど、調子再現性に優れる。この数値が5%以下であると実用上許容レベルであり、6%以上は実用性が低い。

【0276】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	支持体	画像記 録層	赤外線吸収 色素	発色剤	酸発生剤 1		酸発生剤 2		視認性 (ΔL)		耐刷性 (枚数 (万))	白灯安定性 (枚数)	調子再現性 (%)
					構造	添加量	構造	添加量	露光 直後	2 時間 後			
実施例 1	B	A	IR-1	C-1	なし	—	A 2-1	0.245 g	10	10	8	15	2
実施例 2	B	A	IR-2	C-2	A 1-1	0.010 g	なし	—	11	10	8	15	2
実施例 3	B	A	IR-3	C-3	A 1-2	0.010 g	なし	—	11	11	8	14	2
実施例 4	B	C	IR-4	C-4	A 1-1	0.015 g/m ²	A 2-2	0.210 g/m ²	12	11	8	14	3
実施例 5	B	A	IR-5	C-5	なし	—	A 2-1	0.245 g	11	10	8	13	2
実施例 6	D	B	IR-6	C-6	なし	—	A 2-1	0.245 g	12	11	8	13	2
実施例 7	B	A	IR-7	C-7	なし	—	A 2-1	0.245 g	13	12	8	12	2
実施例 8	B	C	IR-8	C-8	A 1-3	0.015 g/m ²	なし	—	13	12	10	11	2
実施例 9	B	A	IR-9	C-9	A 1-1	0.010 g	A 2-1	0.245 g	13	13	8	10	3
実施例 10	D	B	IR-10	C-10	A 1-1	0.010 g	なし	—	14	13	10	8	2
実施例 11	B	A	IR-11	C-11	A 1-4	0.010 g	なし	—	13	12	10	8	2
実施例 12	B	A	IR-12	C-12	A 1-1	0.010 g	なし	—	14	13	10	8	2
比較例 1	B	A	IR-13	なし	A 1-1	0.010 g	なし	—	8	8	8	20	4
比較例 2	B	A	IR-9	なし	A 1-1	0.010 g	なし	—	9	9	8	20	4
比較例 3	D	B	IR-14	C-13	なし	—	A 2-3	0.245 g	5	3	8	30	4

【0277】

表 1 に記載の赤外線吸収色素 IR-1 ~ IR-14、発色剤 C-1 ~ C-13、酸発生剤 A 1-1 ~ A 1-4 及び A 2-1 ~ A 2-3 の構造を以下に記載する。なお、赤外線吸収色素 IR-1 ~ IR-13 は本発明に係る分解性赤外線吸収色素であり、赤外線吸収色

10

20

30

40

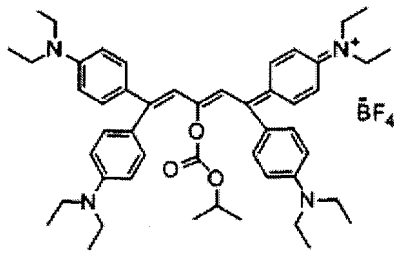
50

素 I R - 1 4 は本発明に係る分解性赤外線吸収色素以外の赤外線吸収色素である。

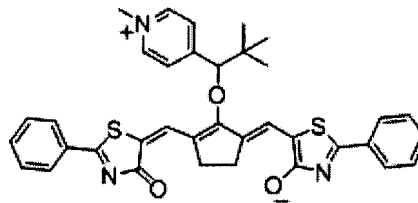
【 0 2 7 8 】

【 化 6 7 】

I R - 1

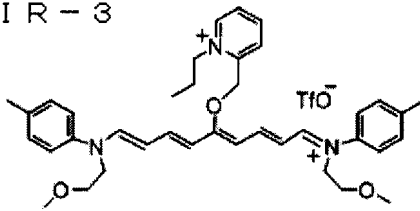


I R - 2

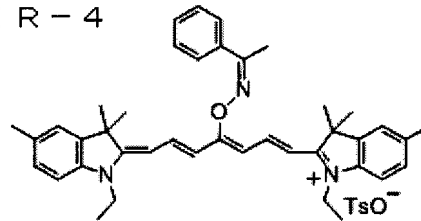


10

I R - 3

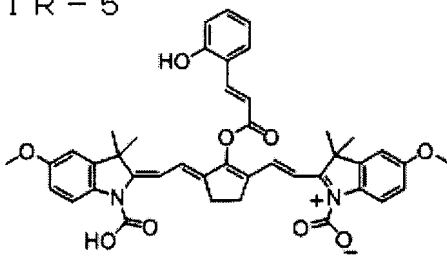


I R - 4

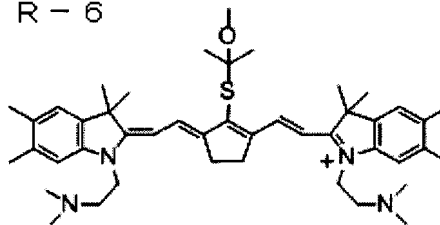


20

I R - 5

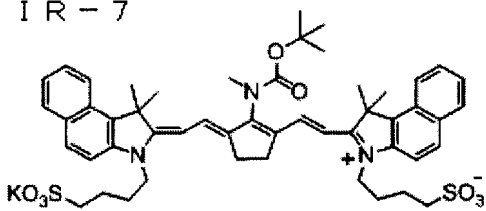


I R - 6

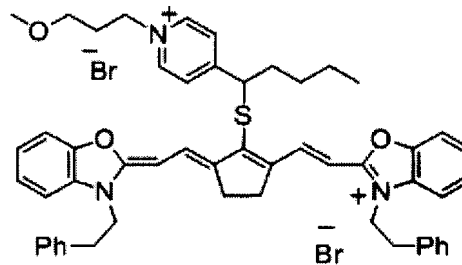


30

I R - 7



I R - 8

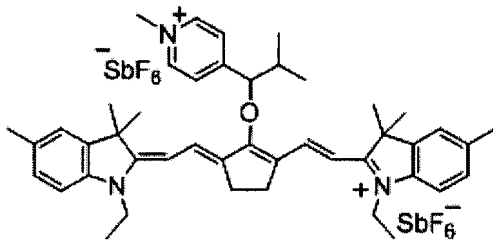


【 0 2 7 9 】

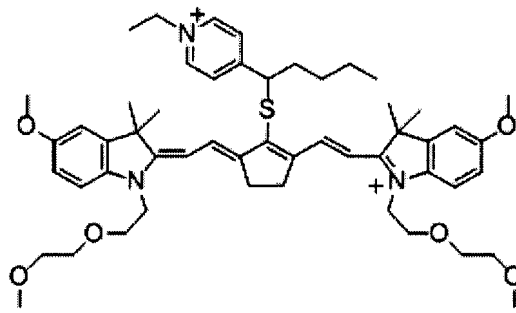
40

【化68】

IR-9

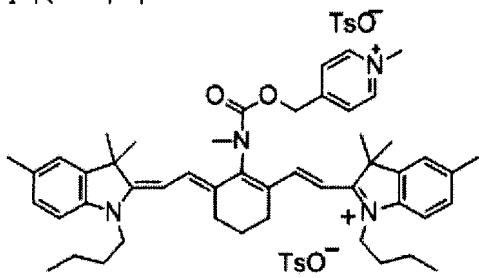


IR-10

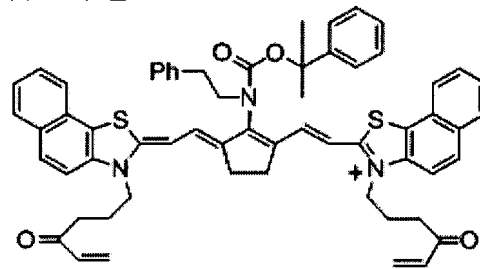


10

IR-11

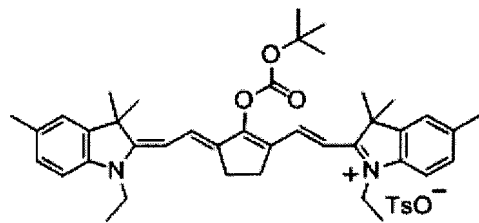


IR-12

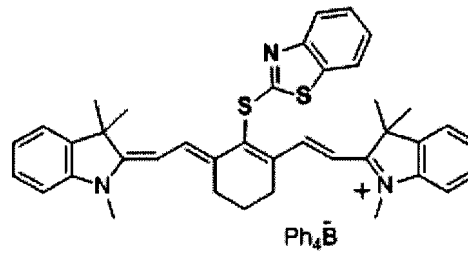


20

IR-13



IR-14

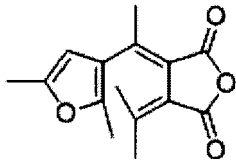


30

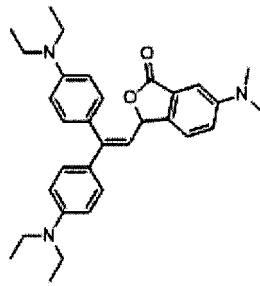
【0280】

【化69】

C-1

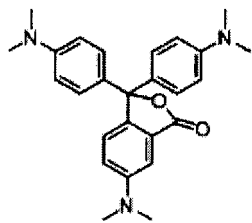


C-2

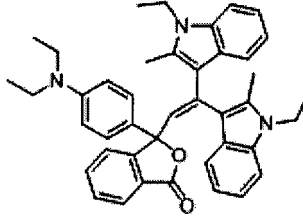


10

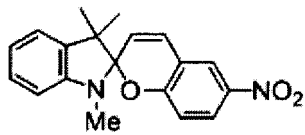
C-3



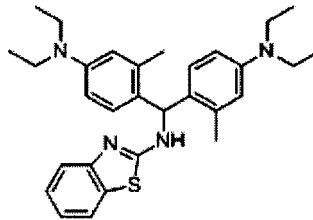
C-4



C-5

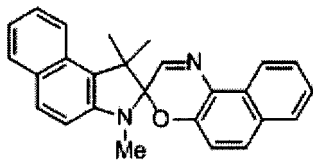


C-6

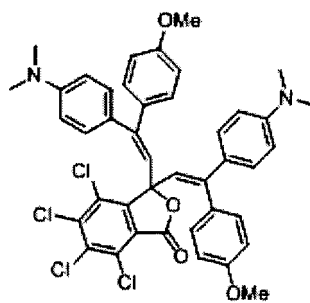


20

C-7



C-8

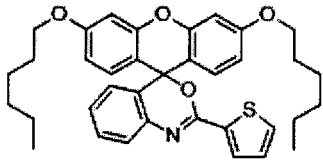


30

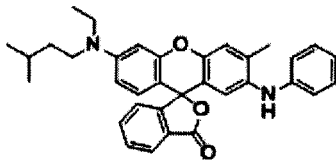
【0281】

【化70】

C-9

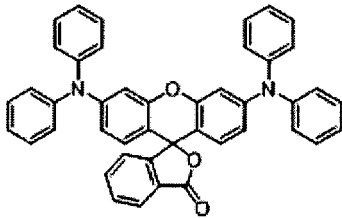


C-10

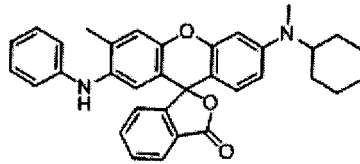


10

C-11

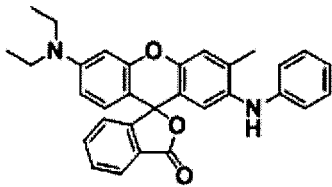


C-12



20

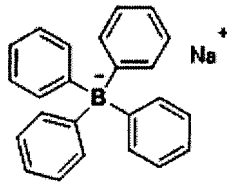
C-13



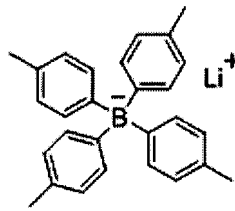
【0282】

【化 7 1】

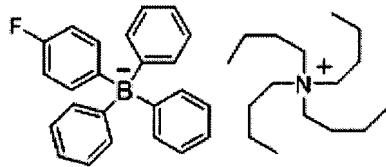
A 1 - 1



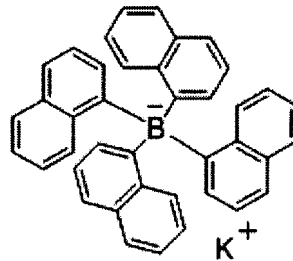
A 1 - 2



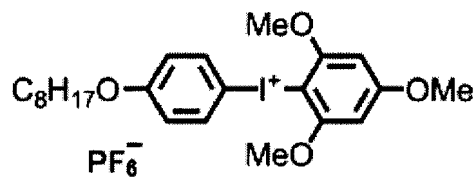
A 1 - 3



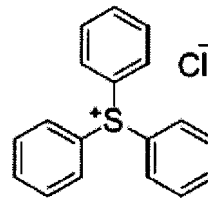
A 1 - 4



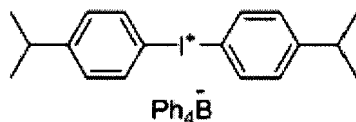
A 2 - 1



A 2 - 2



A 2 - 3



【 0 2 8 3 】

表 1 に記載の結果から、本発明に係る赤外線露光により分解する赤外線吸収色素及び赤外線露光に起因して発色する発色剤を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、比較用化合物を含有する比較例の平版印刷版原版に比べて、発色による視認性（検版性）に優れ、経時しても優れた視認性（検版性）を維持することができることが明らかである。更に、本発明に係る平版印刷版原版は、白灯安定性に優れると共に、耐刷性及び調子再現性に優れた平版印刷版を供することができるのに対して、比較例の平版印刷版原版は、耐刷性、白灯安全性及び調子再現性のいずれかにおいて劣っていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 8 4 】

本発明によれば、発色による視認性（検版性）に優れ、経時しても優れた視認性（検版性）を維持することができ、白灯安定性に優れると共に、耐刷性及び調子再現性に優れた平版印刷版を供する平版印刷版原版、及び、当該平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

【 0 2 8 5 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

フロントページの続き

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2014-024278(JP,A)
特表2013-504632(JP,A)
特開2008-191468(JP,A)
特開2003-307844(JP,A)
国際公開第2015/008578(WO,A1)
国際公開第2017/141882(WO,A1)
国際公開第2018/043125(WO,A1)
米国特許出願公開第2004/0241571(US,A1)
米国特許出願公開第2009/0269699(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 N	1 / 1 4
B 4 1 C	1 / 1 0
G 0 3 F	7 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 0 4