

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/145949 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054155
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 20 日(20.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-078095 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白木 文也(SHIRAKI Fumiya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 因埜 紀文(INNO Toshifumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 宮川 侑也(MIYAGAWA Yuuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND METHOD FOR PRINTING SAME

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版、及びその印刷方法

(57) Abstract: Provided are: an original plate for a lithographic printing plate, which can provide a visible image having excellent visibility when exposed to light, and which can be developed on a machine; and a method for printing the original plate. An original plate for a lithographic printing plate, which comprises at least a white base plate and an image recording layer, said original plate being characterized in that an image-recording-layer-formed side of the white base plate has a reflection density of 0.25 or less and the image recording layer comprises an infrared ray absorbent, an onium salt-type polymerization initiator, a polymerizable compound and a color-developable compound and can be removed with at least a printing ink and/or a dampening solution. It is preferred that the white base plate comprises an aluminum support and a white layer arranged on the aluminum support and comprising at least a fluorescent whitening agent and/or a white pigment or comprises an aluminum support of which the surface has been roughened so that the degree of sharpness (a45) can become 30% or less and has also been anodically oxidized.

(57) 要約: 露光後の可視画像の認識性に優れた機上現像可能な平版印刷版原版、及びその印刷方法を提供する。少なくとも白色基板と画像記録層とを有する平版印刷版原版であって、前記白色基板は前記画像記録層を有する側の反射濃度が 0.25 以下であり、前記画像記録層は赤外線吸収剤、オニウム塩系重合開始剤、重合性化合物、及び発色性化合物を含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする平版印刷版原版。白色基板は、アルミニウム支持体上に蛍光増白剤及び白色顔料の少なくともいずれかを含有する白色層を有する基板であるか、急峻度 a 45 が 30% 以下となるように粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体であることが好ましい。

WO 2013/145949 A1

明 細 書

発明の名称：平版印刷版原版、及びその印刷方法

技術分野

[0001] 機上現像型平版印刷版原版とその印刷方法に関し、特に、露光後の可視画像の認識性に優れた平版印刷版原版とその印刷方法に関する。

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。

この平版印刷版を作製するため、従来は、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像形成層）を設けてなる平版印刷版原版（P S 版）を用い、P S 版にリスフィルムなどのマスクを通した露光を行った後、アルカリ性現像液などによる現像処理を行い、画像部に対応する画像形成層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像形成層を溶解除去して、平版印刷版を得ていた。

[0003] 製版の簡易化が進み、現在、平版印刷版は、C T P（コンピュータ・トゥプレート）技術によって得られるようになっている。すなわち、レーザーやレーザーダイオードを用いて、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版原版を走査露光し、現像して平版印刷版が得られる。

[0004] また、平版印刷版原版に関わるもう一つの課題として、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされ、現像あるいは製版の簡易化や無処理化が指向されている。

簡易な製版方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が行われている。すなわち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま

印刷機に装着して、画像形成層の不要部分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

[0005] 上述のような製版作業の簡易化においては、作業のしやすさの点から明室で取り扱い可能な平版印刷版原版及び光源を用いるシステムが好ましいので、光源としては、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー及びYAGレーザー等の固体レーザーが用いられる。

[0006] 機上現像可能な平版印刷版としては、例えば特許文献1及び2には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像形成層（感熱層）を有する平版印刷版原版が記載されている。また、特許文献3には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する画像形成層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。更に、特許文献4には、支持体上に、重合性化合物と、ポリエチレンオキシド鎖を側鎖に有するグラフトポリマー又はポリエチレンオキシドブロックを有するブロックポリマーを含有する画像形成層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が記載されている。

[0007] 一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版に目的通りの画像記録がされているか、印刷版上の画像を検査、識別する作業（検版）が行われる。現像処理行程を伴う通常の平版印刷版原版は、一般に画像形成層を着色しておけば現像処理により着色画像が得られるので、印刷機に印刷版を取り付ける前に画像を確認することは容易である。

しかし、現像処理を行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、印刷版を印刷機に取り付ける段階で印刷版上に画像がなく、検版ができない。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスタマーク）が描きこまれていることを判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。そのため、機上現像型又は無処理（無現像）型平版印刷版原版は、露光した段階で画像を確認する手段、すなわち、露光領域が発色又は消色する、いわゆる焼き出し画像が生ずることが要求されている。

[0008] 焼き出し剤として、光又は熱で酸、塩基又はラジカルを発生する化合物と

、発生した酸、塩基又はラジカルと相互作用して変色する化合物とを用いた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献5参照）。また、熱分解性化合物の色変化を、感熱層を有する直描型平版印刷版原版の焼き出し剤として利用することも提案されている（例えば、特許文献6参照）。更に、熱分解温度が250℃以下の熱分解性色素を焼き出し剤として用いることも提案されている（例えば、特許文献7参照）。

これらによれば、露光部において発色あるいは消色が生じ、画像の検版性はある程度向上はするが、未だ十分ではなかった。

[0009] 特許文献8には、メチン鎖に5員環を有するシアニン色素系の赤外線吸収剤とラジカル発生剤を含有する系によって、良好な視認性を有し、検版が可能なレベルの焼き出し画像が得られることが記載されている。しかし、実用的な観点からはさらなる向上が要望されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：日本国特開2001-277740号公報
特許文献2：日本国特開2001-277742号公報
特許文献3：日本国特開2002-287334号公報
特許文献4：米国特許出願公開第2003/0064318号明細書
特許文献5：日本国特開平11-277927号公報
特許文献6：日本国特開2000-335129号公報
特許文献7：日本国特開2003-191657号公報
特許文献8：日本国特開2007-090850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 露光後の可視画像の認識性に優れた機上現像可能な平版印刷版原版、及びその印刷方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 1. 少なくとも白色基板と画像記録層とを有する平版印刷版原版であって、

白色基板は画像記録層を有する側の反射濃度が0.25以下であり、
画像記録層は赤外線吸収剤、オニウム塩系重合開始剤、重合性化合物、及び
発色性化合物を含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより
除去可能であることを特徴とする平版印刷版原版。

2. 白色基板が、アルミニウム支持体上に白色層を有することを特徴とする
1に記載の平版印刷版原版。

3. 白色層が、蛍光増白剤及び白色顔料の少なくともいずれかを含有する
ことを特徴とする2に記載の平版印刷版原版。

4. 白色層が蛍光増白剤を含有することを特徴とする3に記載の平版印刷
版原版。

5. 蛍光増白剤がスチルベン系化合物であることを特徴とする4に記載の
平版印刷版原版。

6. 白色層が無機親水性マトリックスを含有することを特徴とする2～5
のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

7. 白色層が、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し
単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有
する繰り返し単位とを有するポリマーを含有することを特徴とする2～6の
いずれか一項に記載の平版印刷版原版。

8. 白色基板が、急峻度 a_{45} が30%以下となるように粗面化処理及び
陽極酸化処理されたアルミニウム支持体であることを特徴とする1に記載の
平版印刷版原版。

[a_{45} は、波長0.2 μm 以上2 μm 以下の成分を抽出して得られる傾斜度
45°以上の部分の面積率を表す。]

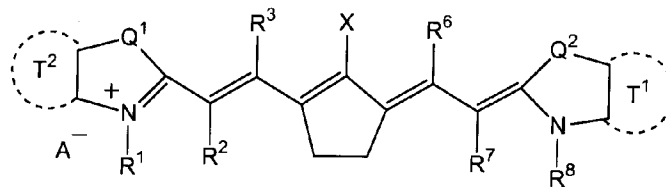
9. 急峻度 a_{45} が30%以下となるように粗面化処理及び陽極酸化処理
されたアルミニウム支持体と画像記録層との間に、エチレン性不飽和結合を
少なくとも1つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用す

る官能基を少なくとも１つ含有する繰り返し単位とを有するポリマーを含むことを特徴とする８に記載の平版印刷版原版。

１０．発色性化合物が下記一般式（１）で表されるシアニン色素であることを特徴とする１～９のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[0013] [化１]

一般式（１）



[0014] 式中、 R^1 及び R^8 は、それぞれ独立に一価の置換基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 X は、 $-NPh_2$ を表す。 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に $-NR^9-$ 、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。 R^9 は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 T^1 及び T^2 はそれぞれ独立に芳香環又は複素芳香環を表す。 A^- はアニオンを表す。

１１．オニウム塩系重合開始剤がヨードニウム塩又はスルホニウム塩であることを特徴とする１～１０のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

１２．発色性化合物が酸発色剤であることを特徴とする１～１１のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

１３．発色性化合物が熱発色剤であることを特徴とする１～１２のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

１４．画像記録層がボレート化合物を含有することを特徴とする１２又は１３のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

１５．ボレート化合物がテトラフェニルボレートであることを特徴とする１４に記載の平版印刷版原版。

１６．１～１５のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、次いで印刷インキと湿し水とを

供給して画像記録層の未露光部を除去し、印刷することを特徴とする平版印刷版の印刷方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、露光後の可視画像の認識性に優れた機上現像可能な平版印刷版原版、及びその印刷方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] [平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、少なくとも白色基板と画像記録層（画像形成層ともいう）とを有する平版印刷版原版であって、前記白色基板は前記画像記録層を有する側の反射濃度が0.25以下であり、前記画像記録層は赤外線吸収剤、オニウム塩系重合開始剤、重合性化合物、及び発色性化合物を含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする。本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層を有することができる。また、アルミニウム支持体と画像記録層の間に下塗り層を有することができる。

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層を有する側からの反射濃度が0.53以下であることが好ましく、画像記録層が着色剤を含有しないか、又は、含有量が2.5質量%以下であることが、露光後の発色画像の良好な認識性を得るために、より好ましい。

ここで、反射濃度とは 光学濃度 (Optical Density) のことであり、反射面への入射光の強度を I_0 、反射面からの反射光の強度を I とするとき、 $O.D. = \log_{10} (I_0 / I)$ で表される値である。本発明に記載する反射濃度は、Macbeth 反射濃度計 型番 RD918 (Macbeth 社製) を用いて白黒モードにより測定された値である。

[0017] [白色基板]

本発明の白色基板は、反射濃度が0.25以下である表面を有する基板を意味する。白色基板の具体例としては、(1) アルミニウム支持体上に白色層を設けた基板が挙げられる。この場合は、画像記録層は白色層の上に形成

される。白色基板の別の例としては、(2) 急峻度 a_{45} が 30%以下となるように粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体が挙げられる。この場合、画像記録層は、白色層なしに該アルミニウム支持体上に形成してもよいし、該アルミニウム支持体上に下塗り層を設け、その上に形成してもよい。また、該アルミニウム支持体上に白色層を設け、その上に画像記録層を設けてもよい。好ましい白色基板の反射濃度の値としては 0.25～0.01、更に好ましくは 0.20～0.01、最も好ましくは 0.15～0.01 である。反射濃度が 0.25 を超える場合、露光量域に焼だし画像が得られたとしても、未露光部が着色しているために、未露光部と露光部の色変化が小さく、良好な画像認識性は得られないという問題があった。

上記急峻度 a_{45} とは、表面形状を表すファクターの一つであり、次のようにして求めた値である。

[0018] (1) 表面形状を測定し、3次元データを求める。

まず、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) により表面形状を測定し、3次元データを求める。

測定は、例えば、以下の条件で行うことができる。すなわち、支持体を 1 cm 角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY 方向にスキャンし、その際、試料の凹凸を Z 方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY 方向について 150 μm 、Z 方向について 10 μm 、走査可能なものを使用する。カンチレバーは共振周波数 120～150 kHz、バネ定数 12～20 N/m のもの (SI-D F 20、NANOPROBE 社製) を用い、DFM モード (Dynamic Force Mode) で測定する。また、求めた 3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求める。

計測の際は、表面の 50×50 μm を 512×512 点測定する。XY 方向の分解能は 1.9 μm 、Z 方向の分解能は 1 nm、スキャン速度は 60 $\mu\text{m}/\text{sec}$ とする。

[0019] (2) 補正を行う。

a 4 5 の算出には、上記 (1) で求められた 3 次元データから波長 0.2 μm 以上 2 μm 以下の成分を除去する補正をしたものを用いる。この補正により、平版印刷版原版に用いる支持体のような深い凹凸を有する表面を A F M の探針で走査した場合に、探針が凸部のエッジ部分に当たって跳ねたり、深い凹部の壁面に探針の尖端以外の部分が接触したりして生じるノイズを除去することができる。

補正は、上記 (1) で求められた 3 次元データを高速フーリエ変換をして周波数分布を求め、次いで、波長 0.2 μm 以上 2 μm 以下の成分を除去した後、フーリエ逆変換をすることにより行う。

[0020] (3) a 4 5 の算出する。

上記 (2) で補正して得られた 3 次元データ ($f(x, y)$) を用い、隣り合う 3 点を抽出し、その 3 点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を全データについて算出し、傾斜度分布曲線を求め、一方で、該微小三角形の面積の総和を求めて実面積とする。傾斜度分布曲線より、実面積に対する傾斜度 4 5 度以上の部分の面積の割合 a 4 5 (単位%) を算出する。

[0021] [白色層]

本発明の白色層は、蛍光増白剤及び白色顔料の少なくともいずれかを含有することが好ましい。なかでも好ましいのは、蛍光増白剤を含有する白色層である。蛍光増白剤と白色顔料の両方を含有してもよい。

また、白色層は、無機親水性マトリックスを含有することが好ましい。更に白色層は、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とを有するポリマーを含有していてもよい。

[0022] (蛍光増白剤)

一般に、蛍光増白剤は約 320 ~ 約 410 nm の波長の光を吸収して、約 410 ~ 約 500 nm の波長の光を放射する性質を有する化合物よりなる。これらの蛍光増白剤で染められた織物は、本来の黄色い反射光の他に新たに

蛍光増白剤により発光される約410～約500nmの波長の青色光が付加されるため反射光は白色になり、かつ蛍光効果による分だけ可視光のエネルギーが増加するため、結果として染められた織物自体は目視で白色が増したように感じられ、増白されることは知られているが、本発明者らは検討の結果、蛍光増白剤を含有する平版印刷版原版でも同様の効果が生じることを見出した。

[0023] 本発明に用いられる蛍光増白剤としては、例えば、K. Veen-Rataramann編「合成色素の化学」(the Chemistry of Synthetic Dyes) V巻第8章に記載されている化合物を挙げることができる。より具体的にはスチルベン系化合物、ビフェニル系化合物、クマリン系化合物、イミダゾール系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。

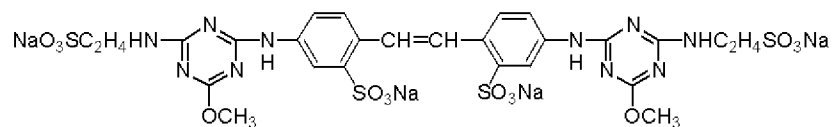
これらのなかでも、発明に用いられる蛍光増白剤としては、スチルベン化合物が好ましく、特に水溶性ジアミノスチルベン化合物が好ましい。水溶性基としてスルホ基を有するものが更に好ましい。

以下、本発明に好ましく使用される蛍光増白剤の化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されることはない。

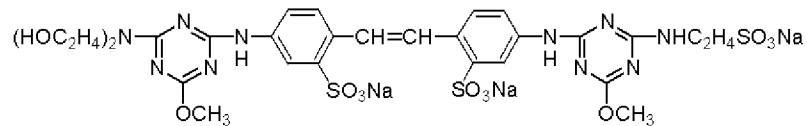
[0024]

[化2]

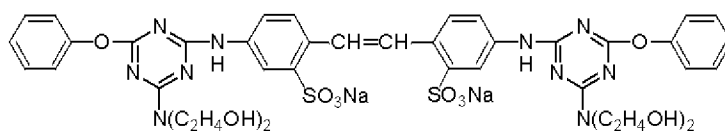
K-1



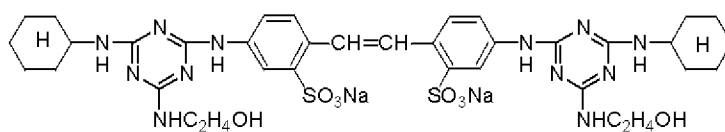
K-2



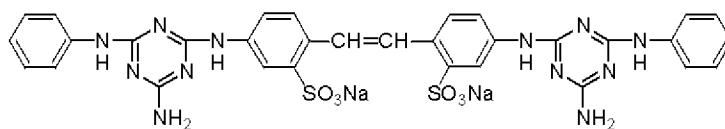
K-3



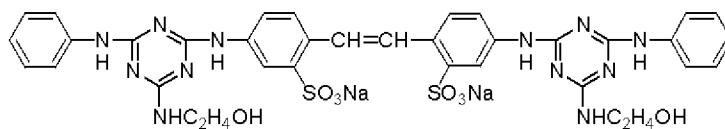
K-4



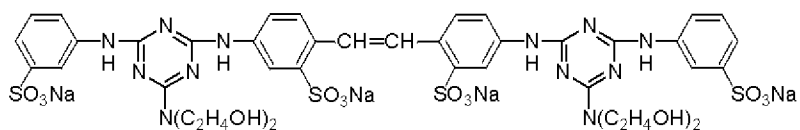
K-5



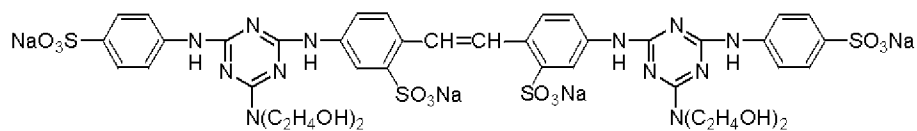
K-6



K-7

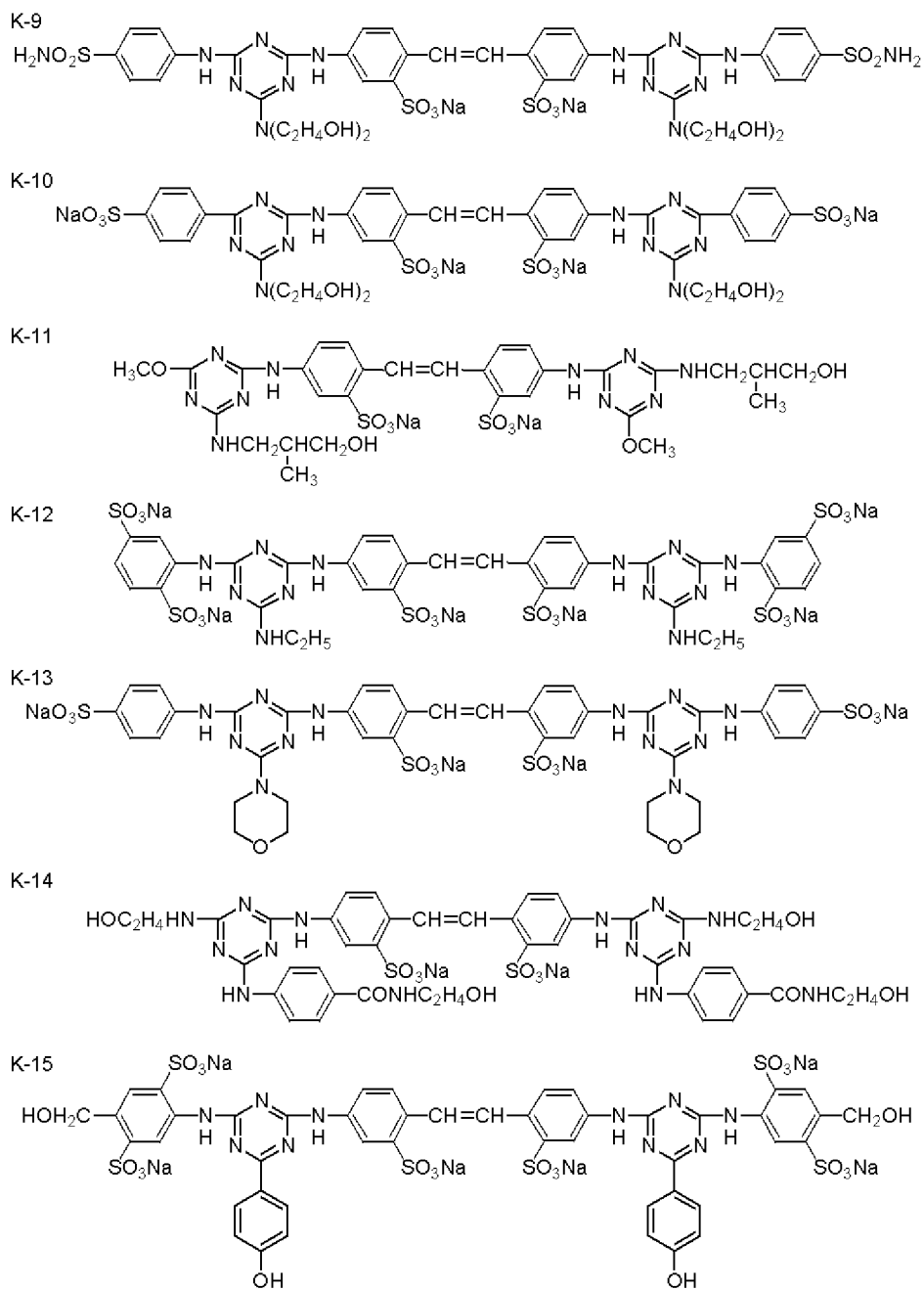


K-8



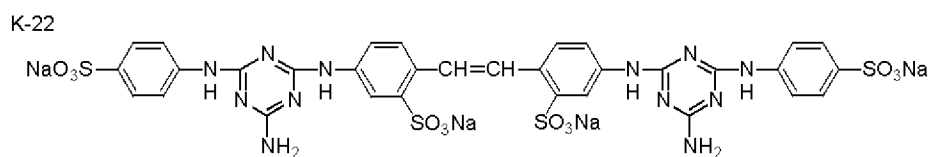
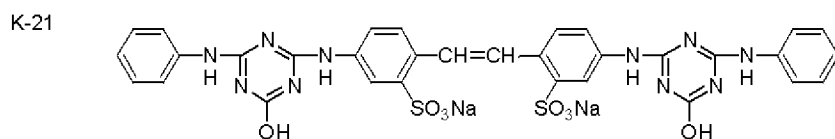
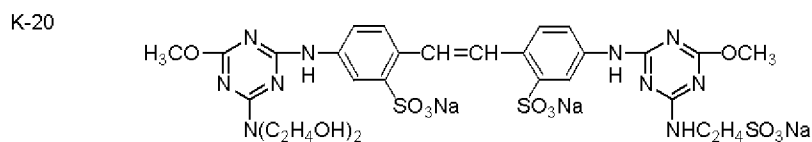
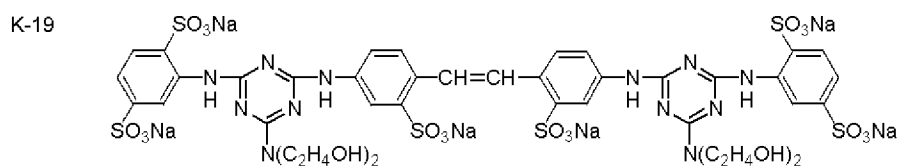
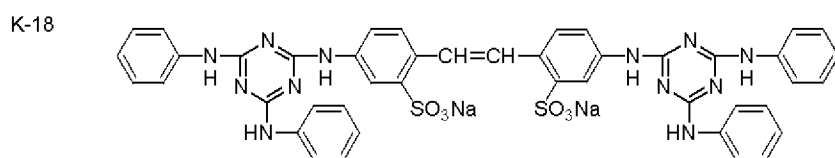
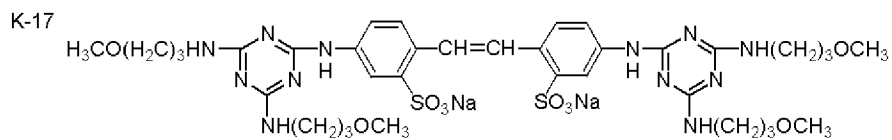
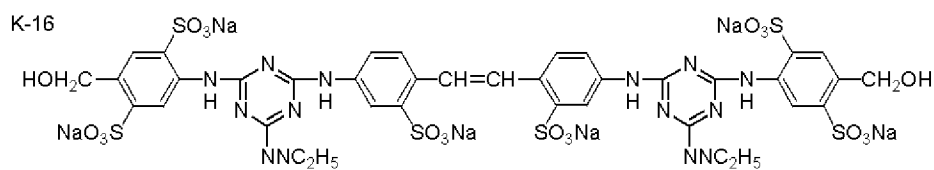
[0025]

[化3]



[0026]

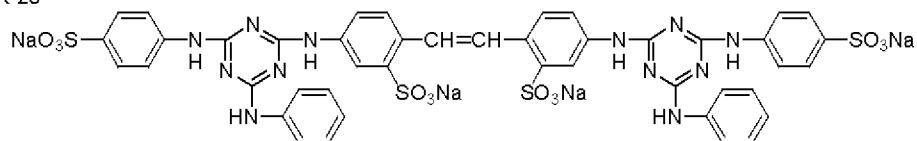
[化4]



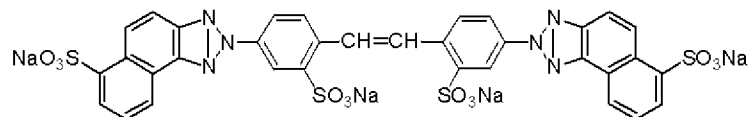
[0027]

[化5]

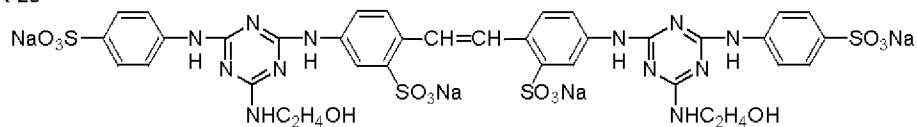
K-23



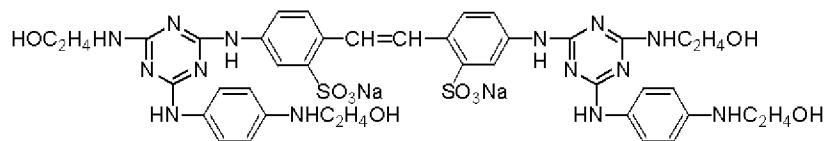
K-24



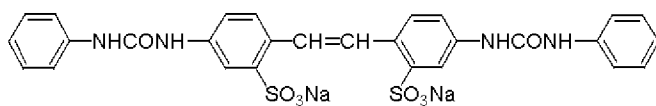
K-25



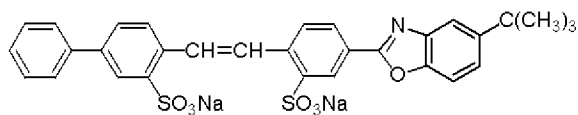
K-26



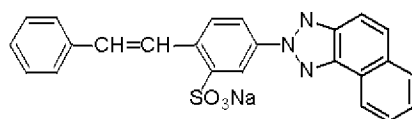
K-27



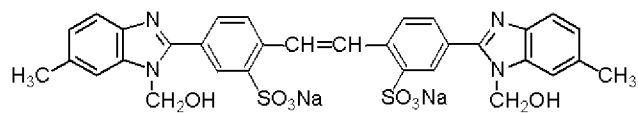
K-28



K-29



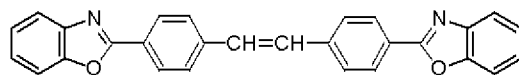
K-30



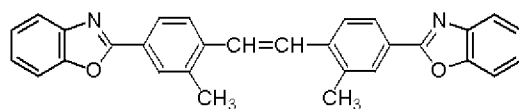
[0028]

[化6]

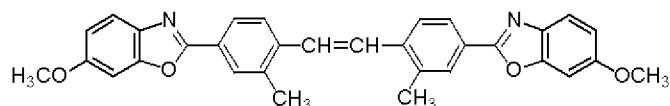
K-31



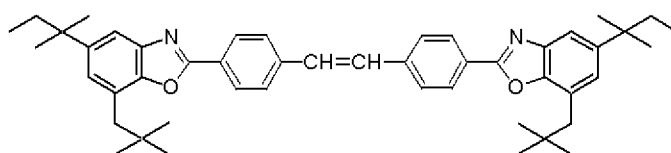
K-32



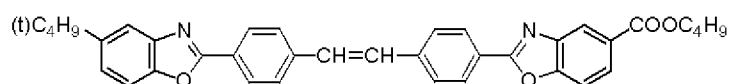
K-33



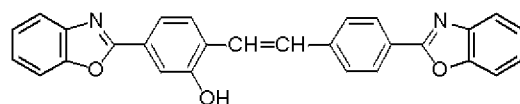
K-34



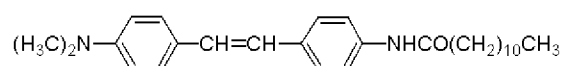
K-35



K-36

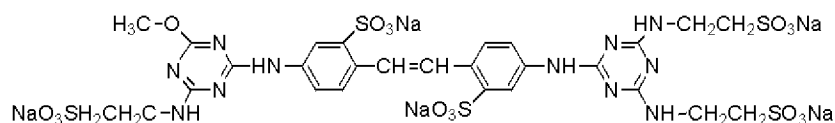


K-37

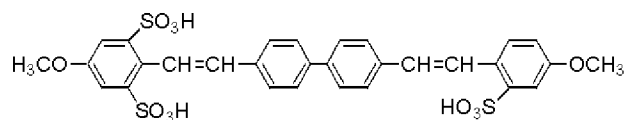


[0029] [化7]

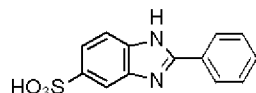
K-38



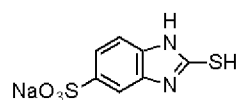
K-39



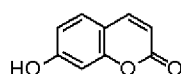
K-40



K-41



K-42



[0030] 白色層中の蛍光増白剤の含有量は、 $0.05 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.07 \sim 0.15 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。この範囲内で良好な反射濃度が得られ、焼き出し画像の良好な視認性が得られる。

[0031] (白色顔料)

本発明の白色層に用いられる白色顔料としては、酸化チタン、シリカ、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、微粉末珪素、鉛白、カオリンクレー、ワラスナイト、チタン酸カリウム、チタン酸バリウムなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。白色顔料として用いられるものは、酸化チタンが好ましい。白色顔料の粒径は $0.5 \sim 0.01 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0032] 白色層中の白色顔料の添加量は $0.05 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.10 \sim 0.20 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.12 \sim 0.18 \text{ g/m}^2$ が最も好ましい。この範囲内で良好な反射濃度が得られ、焼き出し画像の良好な視認性が得られる。

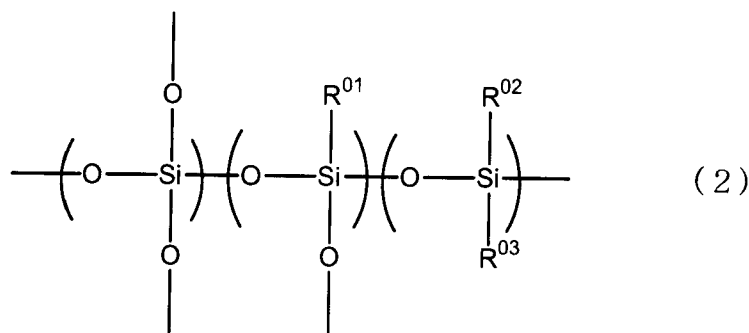
[0033] (無機親水性マトリックス)

本発明の白色層は、無機親水性マトリックスを含有することが好ましい。無機親水性マトリックスを形成するのに使用することができるゾルーゲル変換が可能な系は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合のヒドロキシ基やアルコキシ基も有していて、これらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基やヒドロキシ基が多い段階ではゾル状態であり、エーテル結合化が進行するのに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。また、ヒドロキシ基の一部が固体微粒子に結合することによって固体微粒子の表面を修飾し、親水性度を変化させる働きをも併せ持っている。ゾルーゲル変換を行うヒドロキシ基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、Si、Ti、Zr、Alから選択される金属アルコキシドなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができるが、以下はもっとも好ましく用いることのできるシロキサン結合によるゾルーゲル変換系について説明する。アルミニウム、チタン及びジルコニウムを用いるゾルーゲル変換は、下記の説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

[0034] すなわち、特に好ましく用いられるのは、ゾルーゲル変換が可能な、少な

くとも 1 個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、ゾルーゲル変換を利用する系について更に説明する。ゾルーゲル変換によって形成される無機親水性マトリックスは、好ましくはシロキサン結合及びシラノール基を有する樹脂であり、少なくとも 1 個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだゾルの系である塗布液を、塗布、乾燥、経時する間に、シラノール基の加水分解縮合が進んでシロキサン骨格の構造が形成され、ゲル化が進行することにより形成される。ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式 (2) で示され、また少なくとも 1 個のシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式 (3) で示されるシラン化合物の加水分解により得られ、必ずしも一般式 (3) のシラン化合物の部分加水分解物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分加水重合したオリゴマーからなっているとしてもよく、あるいは、シラン化合物とそのオリゴマーの混合組成であってもよい。

[0035] [化8]



[0036] 上記一般式 (2) のシロキサン系樹脂は、下記一般式 (3) で示されるシラン化合物の少なくとも 1 種の化合物のゾルーゲル変換によって形成され、一般式 (2) 中の $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の少なくとも一つはヒドロキシ基を表し、他は下記一般式 (3) 中の記号の R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表わす。

[0037] $(\text{R}^0)_n \text{Si} (\text{Y})_{4-n} \quad (3)$

[0038] 一般式 (3) 中、 R^0 は、ヒドロキシ基、炭化水素基又はヘテロ環基を表わす。 Y は水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす）、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 又は、 $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ を表

す (R^1 、 R^2 は、各々炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す)、 n は0、1、2又は3を表わす。

[0039] 一般式(3)中の R^0 の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば、炭素数1～12の置換されてもよい直鎖状若しくは分岐状のアルキル基(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、ドデシル基等;これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR'$ 基(R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、1-ブromoエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す)、 $-OCOR''$ 基(R'' は、前記 R' と同一の内容を表わす)、 $-COOR''$ 基、 $-COR''$ 基、 $-N(R''')(R''')$ 基(R''' は、水素原子又は前記 R' と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい)、 $-NHCONHR''$ 基、 $-NHCOOR''$ 基、 $-Si(R''')_3$ 基、 $-CONHR''$ 基、 $-NHCOR''$ 基等が挙げられる。(これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)、

[0040] 炭素数2～12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられる)、炭素数7～14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等;これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、

- [0041] 炭素数5～10の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）、炭素数6～12の置換されてもよいアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えば、該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）を表わす。
- [0042] 一般式(3)中のYの $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基又は $-N(R^3)(R^4)$ 基の置換基としては、例えば、以下の置換基を表す。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、1-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、ブromoベンジル基等が挙げられる)を表わす。
- [0043] $-OCOR^2$ 基において、 R^2 は、 R^1 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6

～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記R中のアール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表わす。又、 $-N(R^3)(R^4)$ 基において、 R^3 、 R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の $-OR^1$ 基の R^1 と同様の内容のものが挙げられる）を表わす。より好ましくは、 R^3 と R^4 の炭素数の総和が16個以内である。

一般式（3）で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0044] テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン、フェニルトリ

クロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリtertブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、

[0045] トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリtertブトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリtertブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリtertブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリtertブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリtertブトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリtertブトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラ

ン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリtert-ブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0046] 更に一般式(3)で示されるシラン化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水又はアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のものを用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が高い場合は加水分解・重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の高い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の程度は1 N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

[0047] 酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、具体的には、酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、リンゴ酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。

[0048] 上記のゾルーゲル法の更に詳細は、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社（刊）（1988年）、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作製技術」総合技術センター（刊）（1992年）等の成書等に詳細に記述されている。

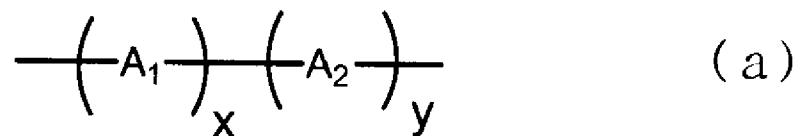
[0049] 白色層中における無機親水性マトリックスの含有量は、白色層全固形分の10～90質量%であるのが好ましく、より好ましくは20～80質量%である。

[0050] （エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位

とを有するポリマー)

本発明の白色層には、膜強度、柔軟性等の物理的性能向上や、塗布性の改良、親水性の調整等を目的として、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とを有するポリマー（以下では、「特定共重合体」と呼ぶ。）を含有することができる。このような特定共重合体としては、下記式（a）で表される繰り返し単位を含有するものが好ましい。

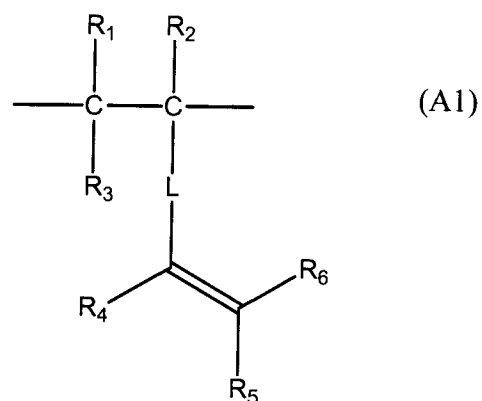
[0051] [化9]



[0052] 式（a）中、 A_1 はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表し、 A_2 はアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表す。 x 、 y は共重合比を表す。

式（a）において、 A_1 で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式（A1）で表される。

[0053] [化10]



[0054] 式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数

1～6のアルキル基、ハロゲン原子、アシル基、又はアシルオキシ基を表す。また R_4 と R_5 、又は R_5 と R_6 で環を形成してもよい。Lは $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

[0055] 組み合わせからなるLの具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

L 1 : $-CO-NH-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 2 : $-CO-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 3 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 4 : $-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 5 : $-CO-NH-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$

L 6 : $-CO-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$

L 7 : $-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$

L 8 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$
 $-$

L 9 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$
 $-$

L 10 : $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$
 $O-$

L 11 : $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$
 $O-$

L 12 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$
 $O-$

L 13 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基 $-O-CO-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$
 $O-$

L 14 : $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$
 $O-$

L 15 : $-CO-O-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$ 二価の芳香族基 $-O-CO-$

O—

L 1 6 : —C O—O—二価の芳香族基—O—C O—N H—二価の脂肪族基—
O—C O—

L 1 7 : —C O—O—二価の脂肪族基—O—C O—N H—二価の脂肪族基—
O—C O—

[0056] 二価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基又はポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、及び置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基及び置換アルキレン基が更に好ましい。

二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、更に分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。

二価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至12であることが更に好ましく、1乃至10であることが更にまた好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

二価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基及びジアリールアミノ基等が挙げられる。

[0057] 二価の芳香族基とは、アリレン基又は置換アリレン基を意味する。好ましくは、フェニレン、置換フェニレン基、ナフチレン及び置換ナフチレン基である。

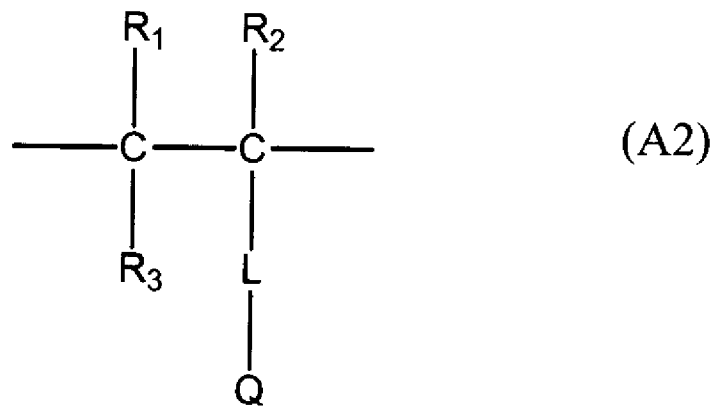
二価の芳香族基の置換基の例としては、上記二価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

前記L 1 からL 1 7の中では、L 1、L 3、L 5、L 7、L 1 7が好まし

い。

[0058] 式 (a) において、 A_2 で表される繰り返し単位は、具体的には下記式 (A2) で表される。

[0059] [化11]



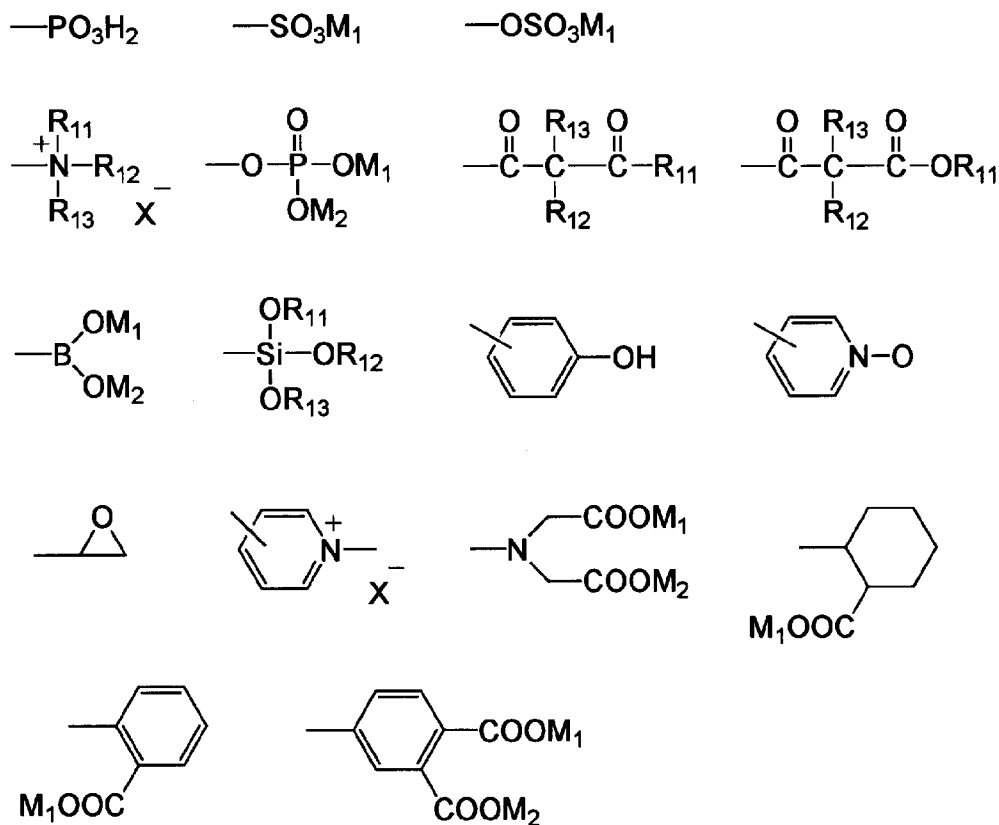
[0060] 式中、 $R_1 \sim R_3$ 及び L は前記式 (A1) で表されるものと同義である。Q はアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基（以下、「特定官能基」と略記する場合がある。）を表す。

特定官能基としては、例えば、陽極酸化処理又は親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、ヒドロキシ基などと共有結合、イオン結合、水素結合、極性相互作用、ファンデルワールズ相互作用などの相互作用が可能な基が挙げられる。

特定官能基の具体例を以下に挙げる。

[0061]

[化12]



[0062] (上記式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、又はアルケニル基を表し、 M_1 及び M_2 はそれぞれ独立に、水素原子、金属原子、又はアンモニウム基を表し、 X^- はカウンターアニオンを表す。)

これらのなかでも特定官能基としては、アンモニウム基、ピリジニウム基等のオニウム塩基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホウ酸基、アセチルアセトン基などの β -ジケトン基などが好適である。

[0063] 式(A2)において、Lは—CO—、—O—、—NH—、二価の脂肪族基、二価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

組み合わせからなるLの具体例としては、前記式(A1)におけるLの具体例に加えて以下のものを挙げることができる。なお、下記例において左側が主鎖に結合する。

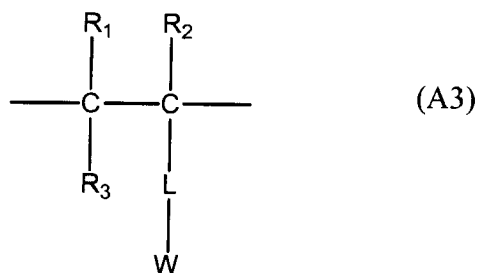
L 18 : $-\text{CO}-\text{NH}-$

L 19 : $-\text{CO}-\text{O}-$

L 20 : $-\text{二価の芳香族基}-$

[0064] 式 (A 2) で表される繰り返し単位中には親水性部分を有していてもよい。式 (A 2) に親水性部分が含まれない場合には、本発明で用いられる前記共重合体には共重合成分として更に下記式 (A 3) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

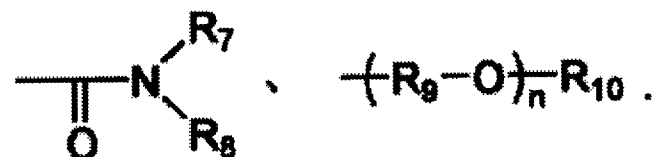
[0065] [化13]



[0066] 式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 及び L は前記式 (A 1) で表されるものと同義である。

W は下記親水性基を表す。

[0067] [化14]



[0068] ただし、 M_1 は前記式 (A 2) の説明で表されるものと同義である。

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、あるいは炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 R_9 は炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、エチレン基が好ましい。 R_{10} は水素原子又は炭素数 1 ～ 12 のア

ルキル基を表す。nは1～100の整数を表し、1～30が好ましい。

前記(A3)で表される親水性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位は、そのlog Pが、-3～3であるのが好ましく、-1～2であるのがより好ましい。この範囲で、良好な機上現像性が得られる。

ここでlog Pとは、Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, Californiaで開発され、Daylight Chemical Information System Inc.より入手できるソフトウェアPC Modelsを用いて算出した化合物のオクタノール／水分配係数(P)の値の対数である。

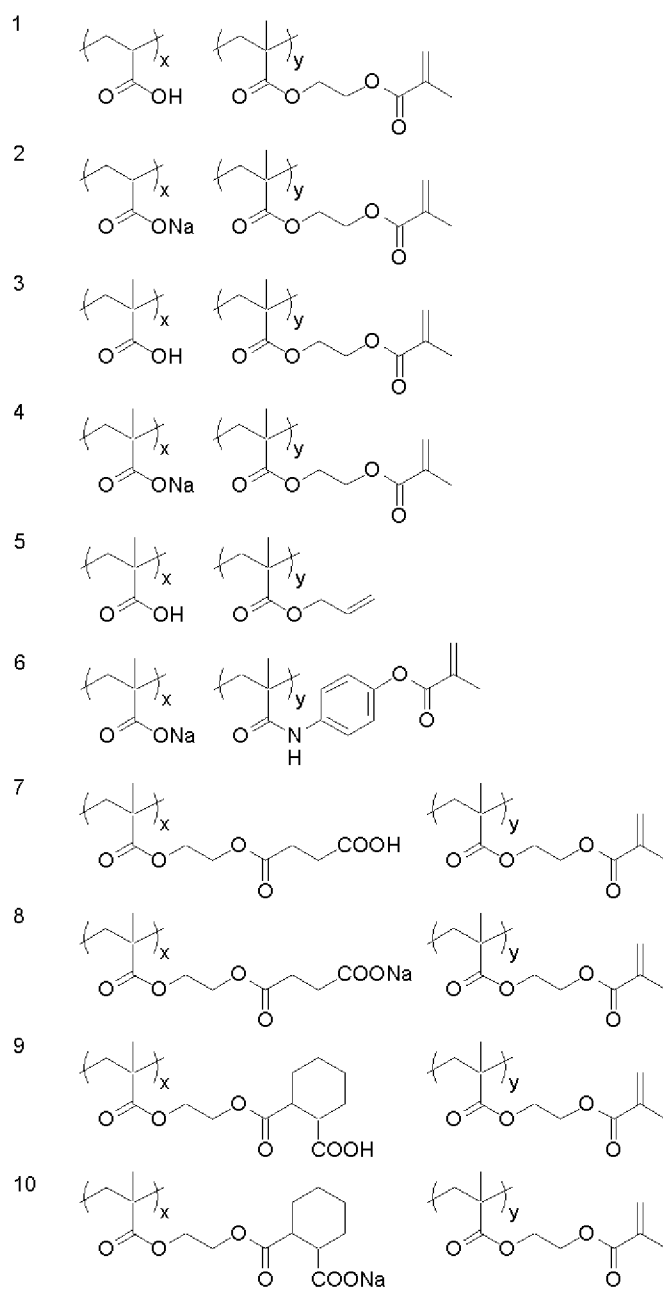
前記Wとしては、アルキレンオキシ基を含むものが好ましい。

前記特定共重合体の分子量としては、質量平均モル質量(Mw)で500～100,000の範囲が好ましく、700～50,000の範囲がより好ましい。また(a1)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。(a2)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。更に、(a3)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。

[0069] 本発明において用いられる前記特定共重合体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記例示化合物中、各繰り返し単位に併記されるx、y、z、w（主鎖繰り返し単位に併記されるx、y、z、w）は、当該繰り返し単位のもル百分率を表す。側鎖の繰り返し単位に併記される数値は、当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

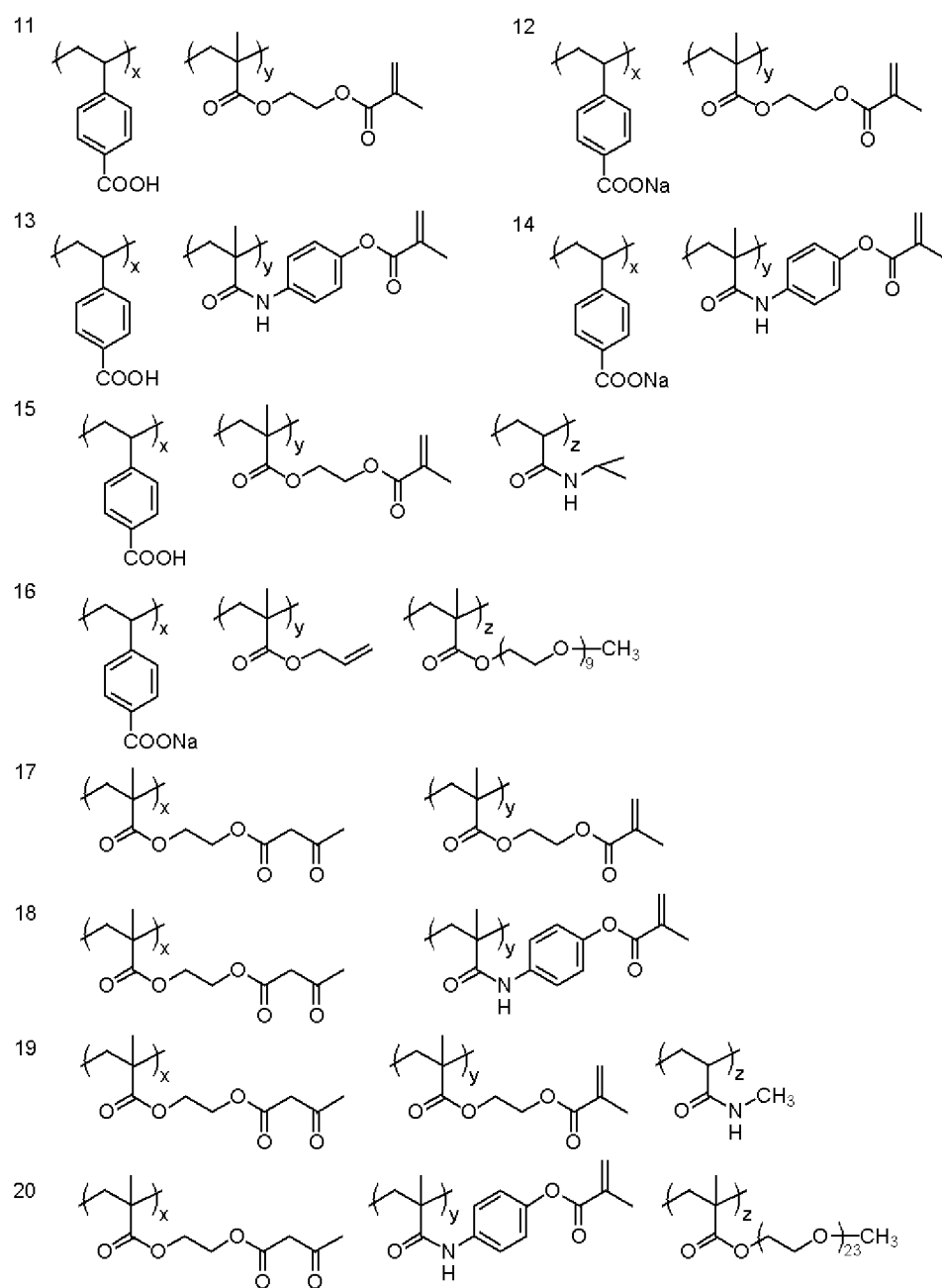
[0070]

[化15]



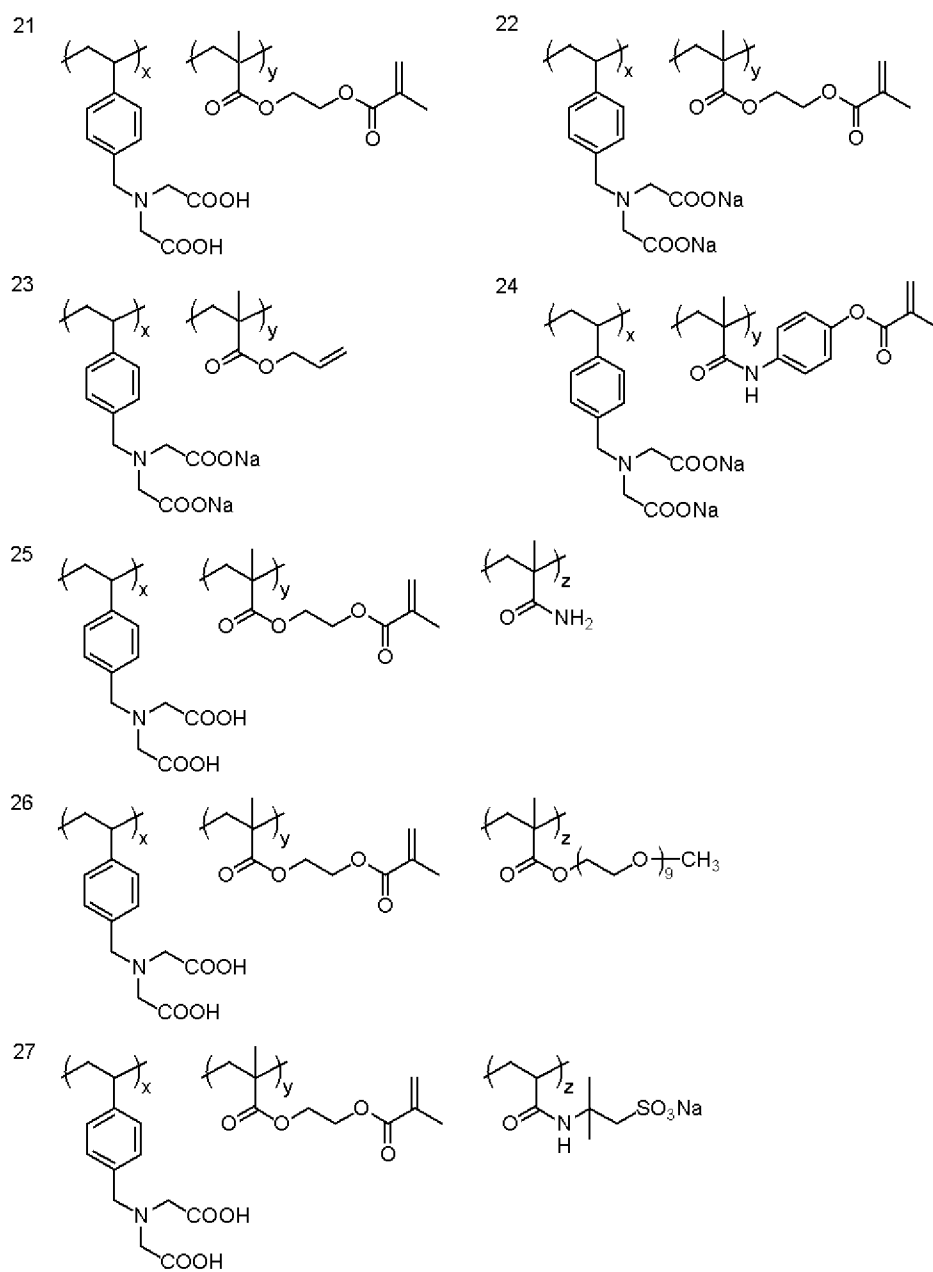
[0071]

[化16]



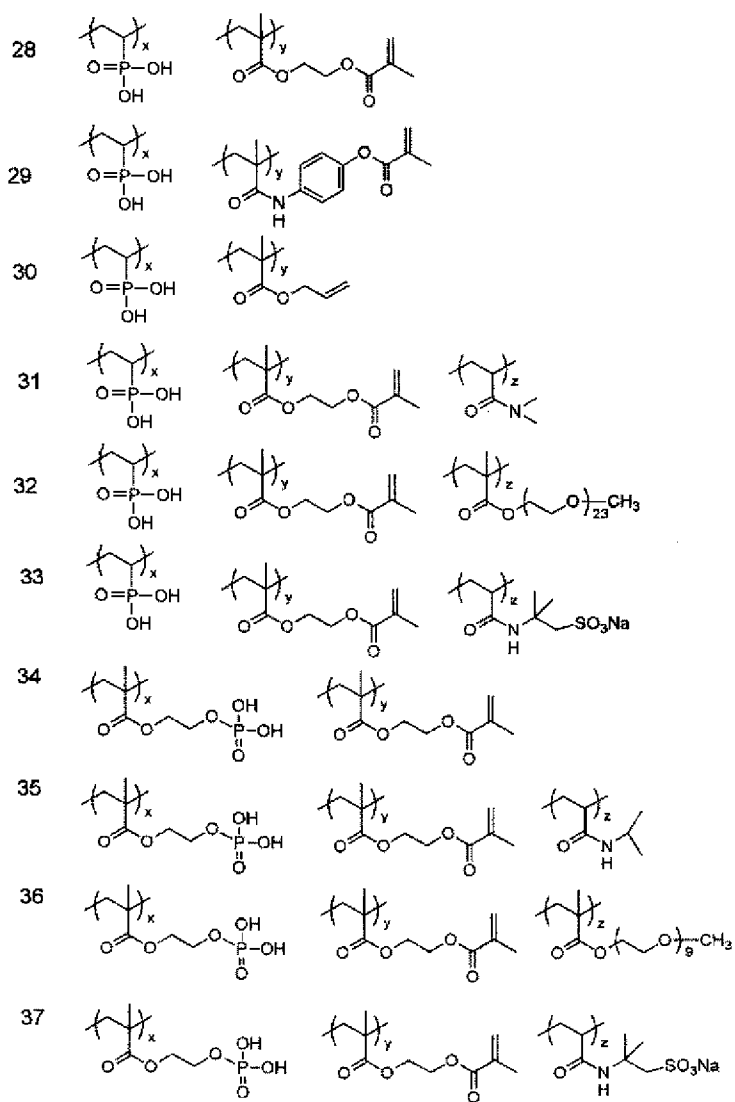
[0072]

[化17]



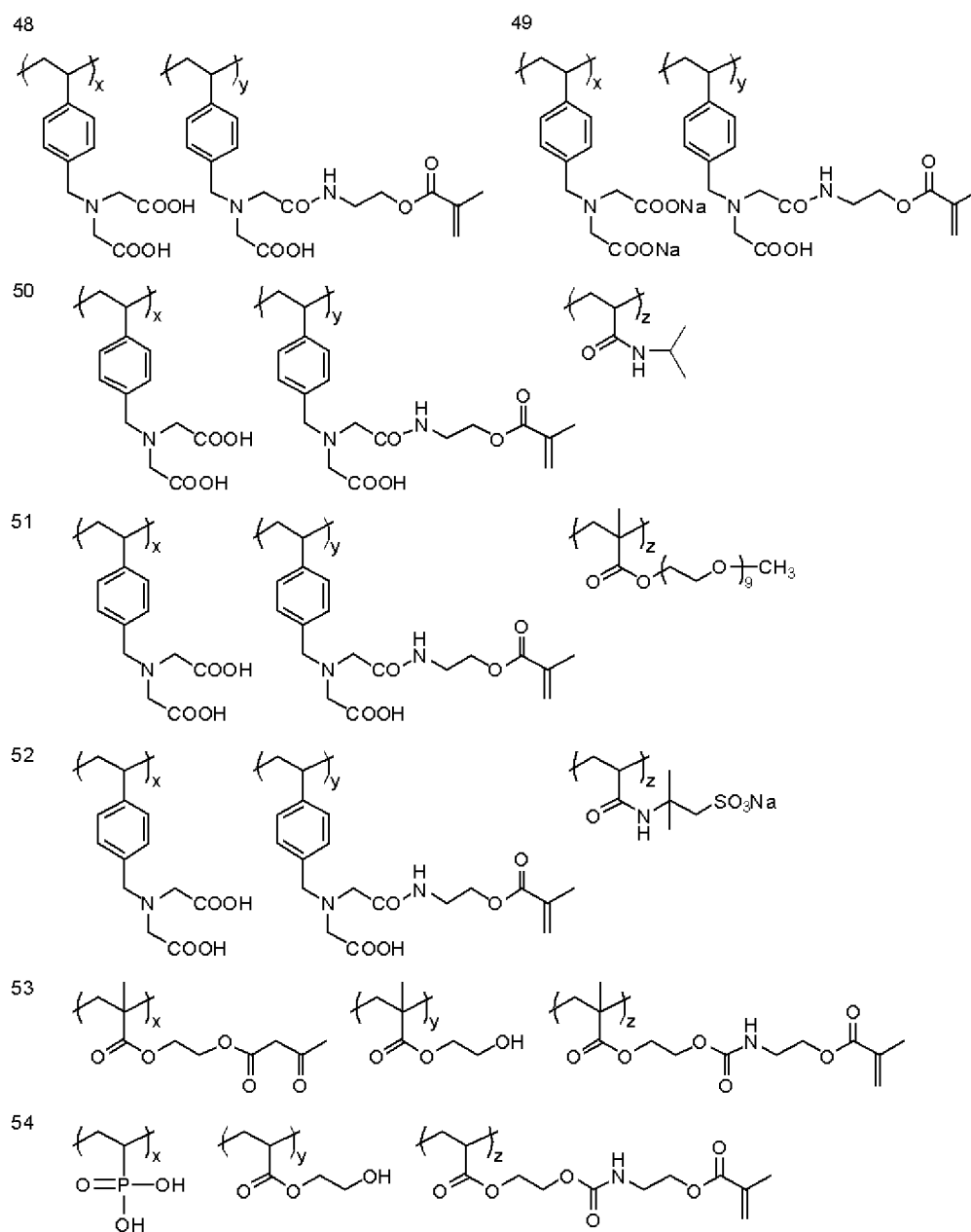
[0073]

[化18]



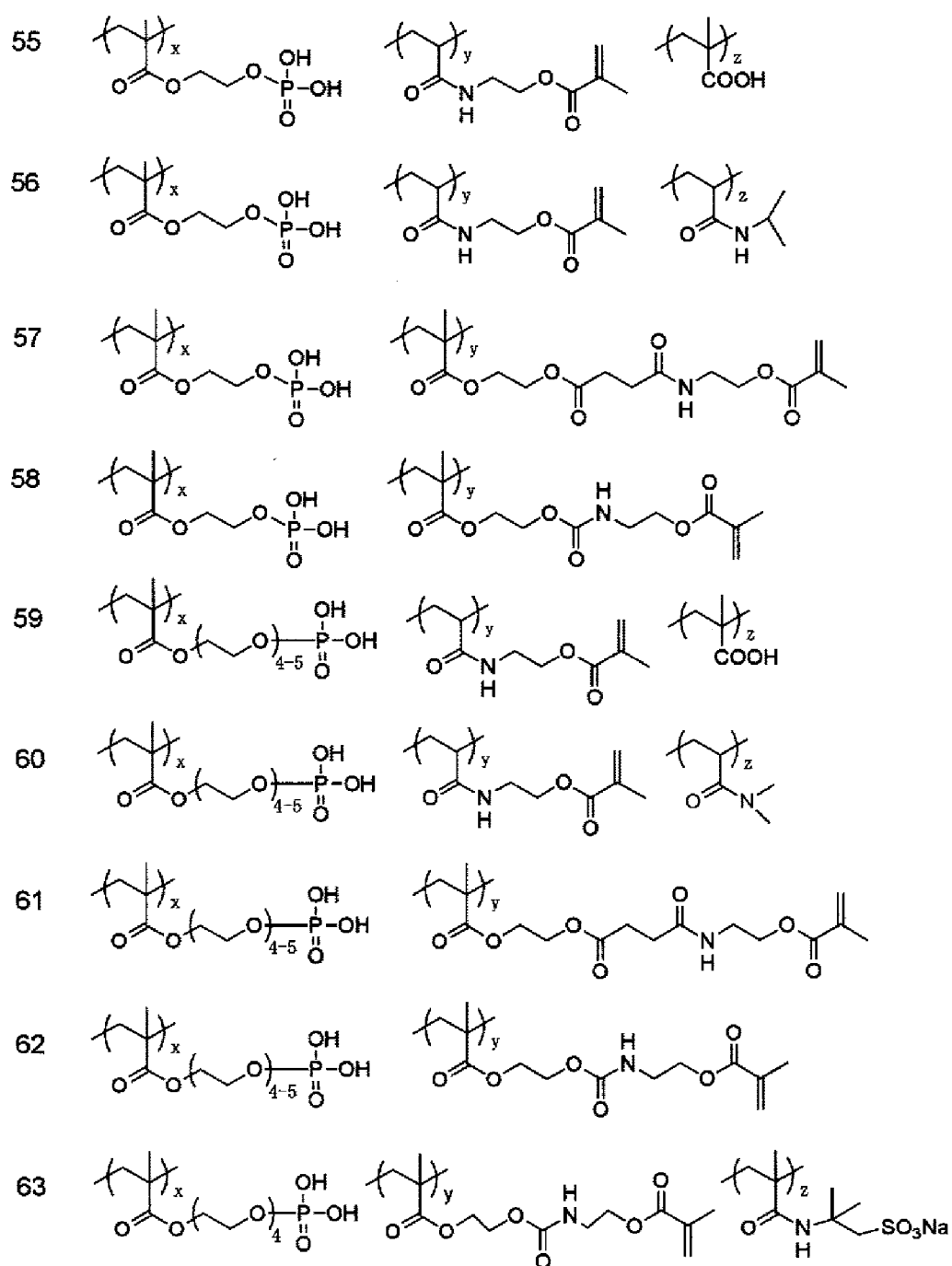
[0074]

[化20]



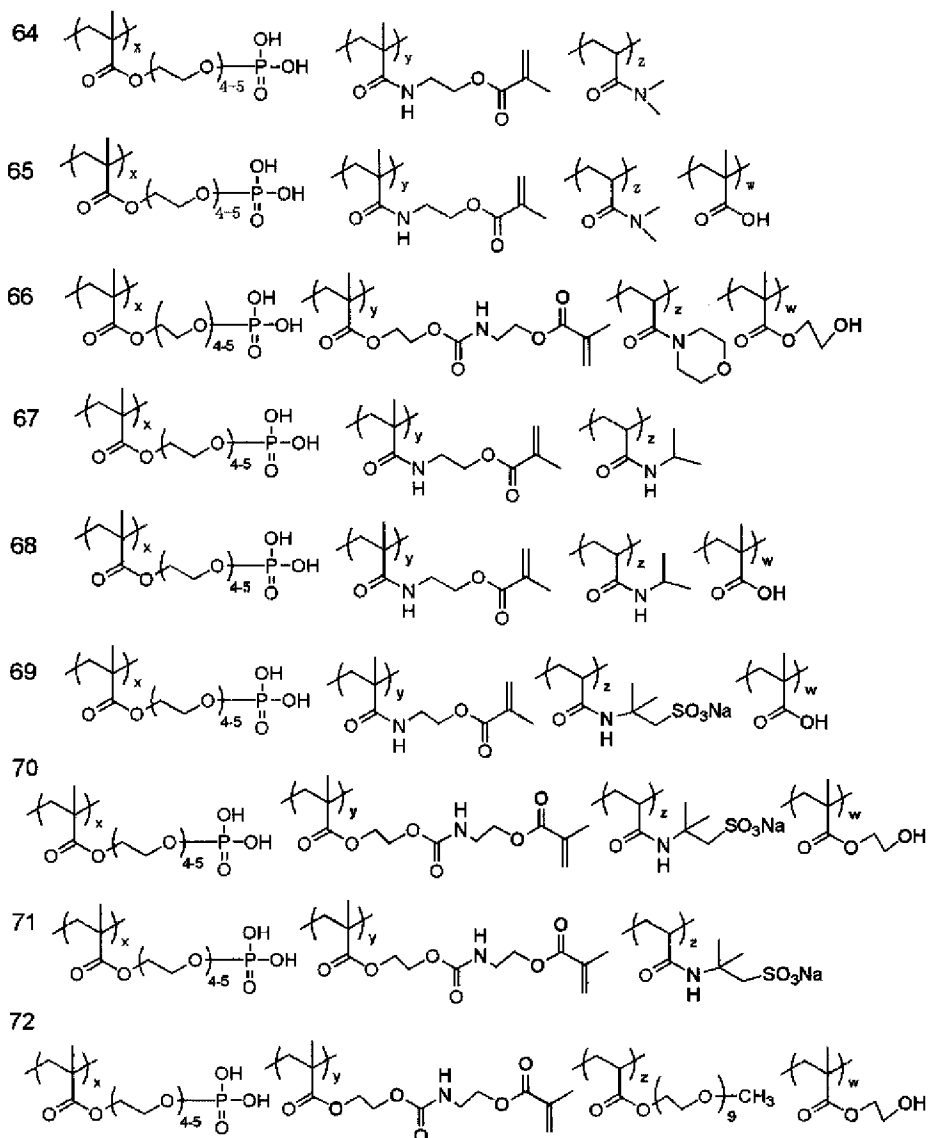
[0076]

[化21]



[0077]

[化22]



[0078] 白色層中における特定共重合体の含有量は、白色層全固形分の5～20質量％であるのが好ましい。

[0079] (その他の成分)

本発明の白色層中には、上記以外にも、親水性の程度の制御、親水性層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上印刷適性の向上などの種々の目的の化合物を添加することができる。そのようなその他の成分として、特定共重合体以外の親水性ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール（ケン化度60％以上のポリビニルアセテート）、カル

ボキシ変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース及びその塩、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体及びその塩、スチレンーマレイン酸共重合体及びその塩、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩、ポリエチレングリコール、ポリエチレンジオキサン、ポリビニルホスホン酸及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、ポリ（メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸）及びその塩、ポリビニルスルホン酸及びその塩、ポリ（メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリアクリルアミドなど）、可塑剤、界面活性剤、親水性の粒子等が挙げられる。

[0080]（白色層の形成）

本発明に用いる上記白色層は、例えば、水や、メタノール、エタノール等の極性溶剤等の適当な溶剤の単独又はこれらの混合溶媒に必要な成分を溶解あるいは分散して、支持体上に塗布、乾燥、硬化して形成される。

白色層塗布量は $0.05 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.07 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。更には $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ とすることがより好ましい。

[0081]〔アルミニウム支持体〕

本発明に用いられるアルミニウム支持体は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又は、アルミニウム若しくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミ

ニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

[0082] 支持体の厚さは0.1～0.6 mmであるのが好ましく、0.15～0.4 mmであるのがより好ましく、0.2～0.3 mmであるのが更に好ましい。

[0083] アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理、更に必要に応じて親水化処理が施される。これらの表面処理により、親水性の向上及び画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

[0084] (粗面化処理)

粗面化処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。更に、塩酸又は硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及び、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立とするポールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

その中でも粗面化に有用に使用される方法は、塩酸又は硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の範囲である。更に具体的には、0.1～50%の塩酸又は硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度 $10\text{ A/dm}^2 \sim 50\text{ A/dm}^2$ の条件で交流及び／又は直流電解を行うことが好ましい。

[0085] (エッチング処理)

このように粗面化処理したアルミニウム支持体は、酸又はアルカリにより化学的にエッチングされることが好ましい。好適に用いられるエッチング剤

と処理時間は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度は1～50質量%、温度は20～100℃、時間の好ましい範囲は1～10秒である。このときの濃度、温度と時間のより好ましい範囲はそれぞれ10～50質量%、45～95℃、2～9秒であり、更には、濃度、温度と時間の特に好ましい範囲はそれぞれ20～45質量%、70～90℃、3～8秒である。

このようなエッチング処理によってアルミニウム表面の急峻度 a_{45} を低下させ、アルミニウム支持体の反射濃度を低くすることができる。

エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。

[0086] （陽極酸化処理）

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体には、その後に陽極酸化処理がなされる。陽極酸化処理は、硫酸、燐酸、シュウ酸若しくは硼酸／硼酸ナトリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分は勿論含まれても構わない。更には第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件は、処理によって作製される陽極酸化皮膜量が0.5～10.0g/m²、より好ましくは1.0～5.0g/m²の範囲であり、通常電解液の主成分となる酸の濃度は30～500g/リットル、処理液温10～70℃で、電流密度1～40A/m²の範囲で直流又は交流電解によって処

理されることが好ましい。

[0087] (親水化処理)

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、アルカリ金属ケイ酸塩又はポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi又はP元素量として2～40 mg/m²、より好ましくは4～30 mg/m²で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。

[0088] 上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなど）、又はポリビニルホスホン酸が1～30質量%、好ましくは2～15質量%であり、25℃のpHが10～13である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、例えば、15～80℃で0.5～120秒浸漬することにより実施される。

[0089] 本発明のアルミニウム支持体としては、支持体表面の反射濃度が低い方が好ましい。前述の粗面化処理終了後のエッチング処理によって急峻度a45が低下し、a45が30%以下になった支持体は、表面の反射濃度が0.25以下となるので、白色層を設けなくても本発明の白色基板として用いることができる。

また、急峻度a45が30%以下になった支持体上に白色層を設けた基板も本発明の白色基板であり、反射濃度が一層低下するため、特に高い焼き出し画像の視認性を示す。

[0090] [画像記録層]

本発明の画像記録層は、赤外線吸収剤、オニウム塩系重合開始剤、重合性化合物、及び発色性化合物を含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする。また、本発明の画像記録層は、必要に応じて、上記以外の公知の化合物を含有できる。

[0091] (赤外線吸収剤)

本発明で用いられるかかる赤外線吸収剤は、好ましくは波長760～1200 nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

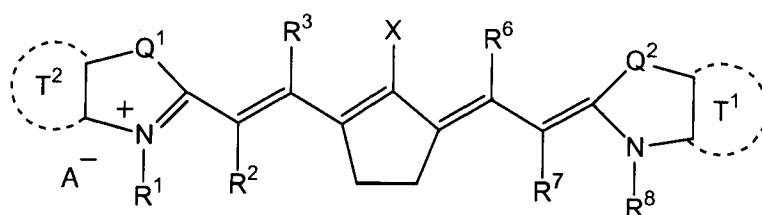
[0092] 染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等の公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の公報に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げるができる。

[0093] また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4,327,169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げるができる。

[0094] これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式（１）で示されるシアニン色素が挙げられる。

[0095] [化23]

一般式（１）



[0096] 式中、 R^1 、 R^8 はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。 R^1 、 R^8 が示す一価の置換基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基が挙げられる。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。 X は、 $-NPh_2$ を表す（ Ph は、フェニル基を表す）。 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立に、 $-NR^9-$ 、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。 R^9 は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 T^1 及び T^2 はそれぞれ独立に芳香環又は複素芳香環を表す。好ましい芳香族環としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 A^- はアニオンを表す。

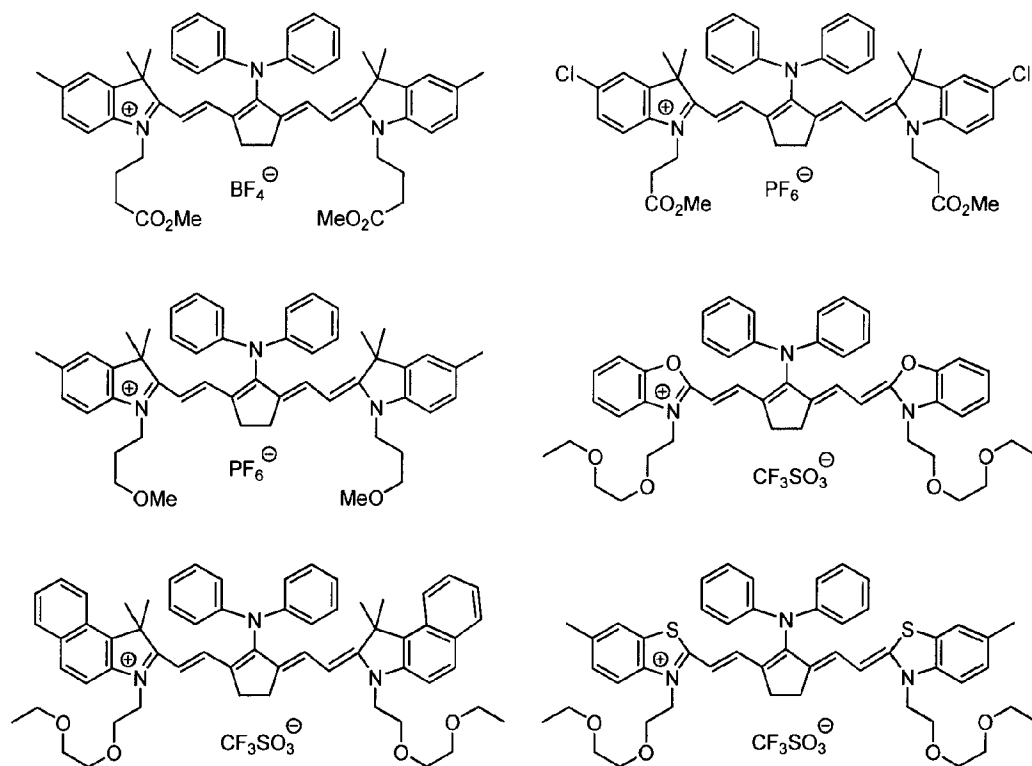
[0097] 感度の観点から、 R^1 、及び R^8 は、アルキル基、置換アルキル基が好ましく、ヘテロ原子が置換したアルキル基が最も好ましい。 X は $-NPh_2$ が好ましい。 Q^1 及び Q^2 は同一の構造が好ましく、なかでもジアルキルメチレン基

が最も好ましい。アニオンを示すA⁻は、一般式（１）で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には必要ない。好ましいA⁻は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

各部分の好ましい組み合わせとしては、特に R¹ 及び R⁸ は置換アルキル基、R²、R³、R⁵、R⁷ は水素原子、X は -NPh₂、並びに、Q¹ 及び Q² は共にジアルキルメチレン基である組み合わせが好ましい。

[0098] 本発明において、好適に用いることのできる一般式（１）で示されるシアニン色素の具体例としては、下記の色素を挙げることができる。

[0099] [化24]



[0100] 更に、赤外線吸収剤としては、水溶性であることが好ましいが、非水溶性

の場合は、分散や混合溶媒に溶解する等の方法により添加することもできる。

[0101] これらの赤外線吸収剤の画像記録層への添加は、重合反応を阻害する副作用を抑制するため、必要最小量とすることが好ましい。

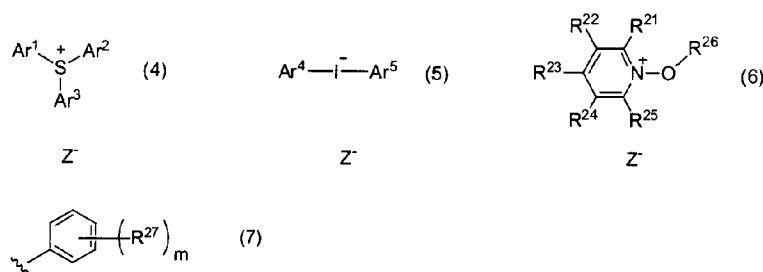
[0102] これらの赤外線吸収剤は、画像記録層の全固形分に対し0.001～50質量%、好ましくは0.005～30質量%、特に好ましくは0.01～10質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、画像記録層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高感度が得られる。

[0103] (オニウム塩系重合開始剤)

本発明ではオニウム塩系重合開始剤はラジカル発生剤としてのみならず酸発生剤として機能する。ラジカル発生剤としては、重合性化合物及び重合性基を有するポリマーの重合及び架橋を促進し、シアニン色素との反応により発色にも寄与する。酸発生剤としては、酸発色剤との組み合わせで発色に寄与する。

本発明では、式(4)～(6)で示すいずれかのオニウム塩系重合開始剤を用いる。式(4)又は式(5)に示すスルホニウム塩又はヨードニウム塩が更に好ましい。

[0104] [化25]



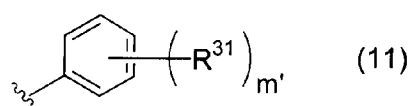
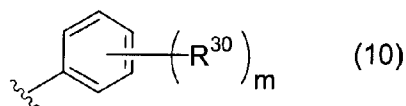
[0105] 上式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ独立に式(7)に示す基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基又はハロゲン原子を示す。また、 R^{21} 及び R^{22} 、並びに、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれの組み合わせで互いに結合して環を形成し、縮環構造を形成してもよい。 R^{26} は、

アルキル基又はアリール基を示す。Z⁻はアニオンを示す。

式(7)のR²⁷は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を示し、複数のR²⁷は同一であっても異なってもよい。mは0～5の整数を示す。

[0106] 式(4)のAr¹、Ar²及びAr³は、下記式(10)に示す基であることが更に好ましい。式(5)のAr⁴及びAr⁵は、下記式(11)に示す基であることが更に好ましい。

[0107] [化26]



[0108] 式(10)及び式(11)中、R³⁰はハロゲン原子を示し、複数のR³⁰は同一であっても異なってもよい。R³¹はアルキル基又はアルコキシ基を示し、複数のR³¹は同一であっても異なってもよい。m及びm'はそれぞれ0～5の整数を示す。

[0109] R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、及びR³¹が示すアルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が最も好ましい。

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、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基を挙げられる。

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

[0110] R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁷、及びR³¹がアルコキシ基を示す

場合、それはアルキル基—O—と表され、そのアルキル基の好ましい態様は、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、及び R^{31} がアルキル基を示す場合における好ましい態様と同様である。

[0111] R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が示すアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましく、炭素数6～12のアリール基が最も好ましい。

具体的には、例えば、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-、及びp-クメニル基、メシチル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオレニル基、p-クロロフェニル基、p-ブromoフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-クロロフェニル基、o-ブromoフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-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、m-メチルチオフェニル基、p-フェニルチオフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,3-クロロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,6-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、3,4,5-トリクロロフェニル基等が挙げられる。

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

[0112] アニオンを表す Z^- の好ましいものとしては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びスルホン酸イオンが挙げられ、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン及びアリールスルホン酸イオンであり、ヘキサフルオロホスフェートイオンが最も好ましい。

[0113] 以下に、オニウム塩系重合開始剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明は

これに限定されるものではない。

[0114] 式(4)で表される化合物(スルホニウム塩)の例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3, 5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリス(2, 4-ジクロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)フェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4-メトキシ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。

[0115] 式(5)で表される化合物(ヨードニウム塩)の例としては、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-クロロフェニル-4-フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0116] 式(6)で表される化合物(アジニウム塩)の例としては、1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート

ト、１－メトキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－メトキシ－４－ｔ－ブチルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－メトキシ－４－メトキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、４－クロロ－１－シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－エトキシ－４－シアノピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、３，４－ジクロロ－１－（２－エチルヘキシルオキシ）ピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－ベンジルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－フェネチルオキシ－４－フェニルピリジニウム＝ヘキサフルオロホスファート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ｐ－トルエンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ペルフルオロブタンスルホナート、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝ブロミド、１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－フェニルピリジニウム＝テトラフルオロボラートが挙げられる。

[0117] 本発明におけるオニウム塩系重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し好ましくは０．１～５０質量％、より好ましくは０．５～３０質量％、特に好ましくは０．８～２５質量％の割合で添加することができる。

[0118] （重合性化合物）

本発明における画像記録層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸

、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲノ基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0119] 脂肪族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、トリ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、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート

、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

[0120] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエ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、トリメチロールエタ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、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリト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、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、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。

[0121] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0122] その他のエステル为例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0123] また、脂肪族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。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

[0124] 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、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(b)で示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た1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

[0125] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$ (b)

(ただし、 R_4 及び R_5 は、H又は CH_3 を示す。)

[0126] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-1

05238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

[0127] その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0128] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、重合開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、支持体や後述の保護層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

[0129] 上記の重合性化合物は、画像記録層中に、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

[0130] (発色性化合物)

本発明で用いられる発色剤としては酸発色剤及び熱発色剤が挙げられる。前述の赤外線吸収剤がシアニン色素である場合は、シアニン色素が露光によって可視光域に発色するので、発色性化合物を兼ねることができる。本発明ではシアニン色素と酸発色剤又は熱発色剤を併用することもできる。併用によって、焼き出し性が一層向上する。

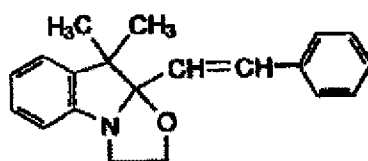
[0131] (1) 酸発色剤

本発明に用いられる酸発色剤としては、酸の作用によって発色（無色から有色の変化）を起こす化合物であればいずれも好適に使用できる。このような色素の例としては、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサンテン化合物、フルオラン化合物、チアジン化合物、スピロピラン化合物、及び特開2001-277730号公報記載の化合物が挙げられる。なかでも、トリアリールメタン化合物、キサンテン化合物、フルオラン化合物、スピロピラン化合物、特開2001-277730号公報記載の化合物が特に好ましい。酸発色剤の例を以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

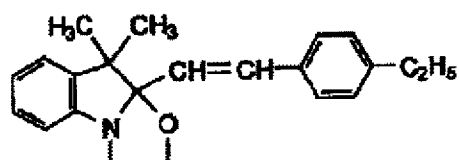
[0132]

[化27]

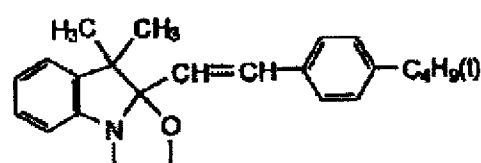
B-1



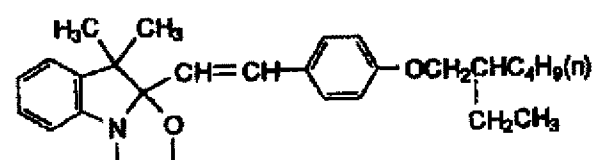
B-2



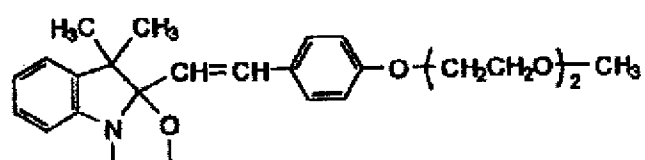
B-3



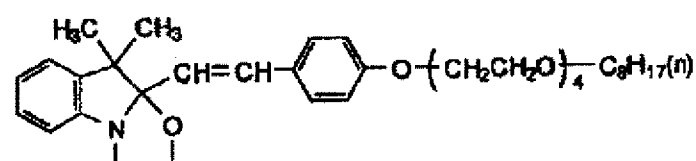
B-4



B-5



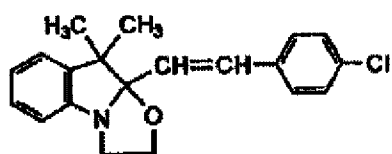
B-6



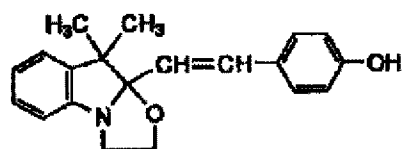
[0133]

[化28]

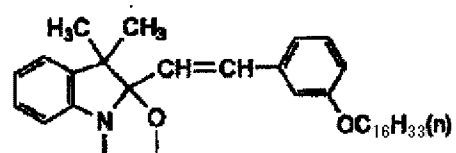
B-7



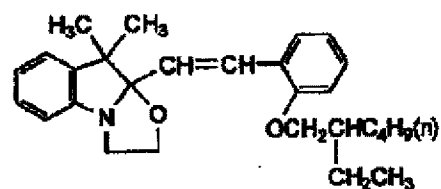
B-8



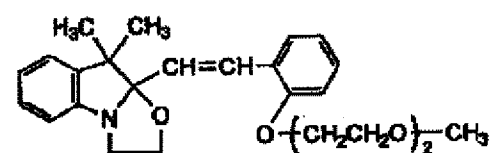
B-9



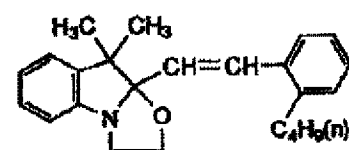
B-10



B-11



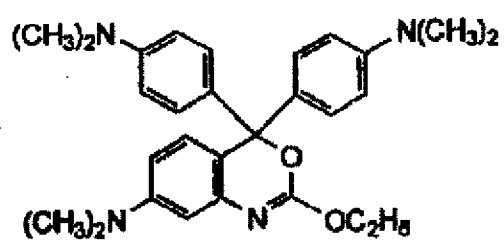
B-12



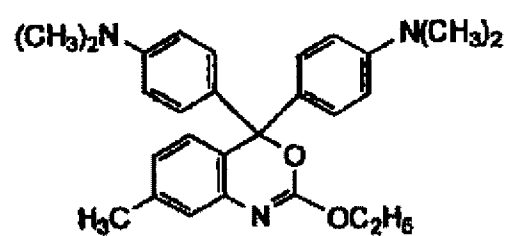
[0134]

[化29]

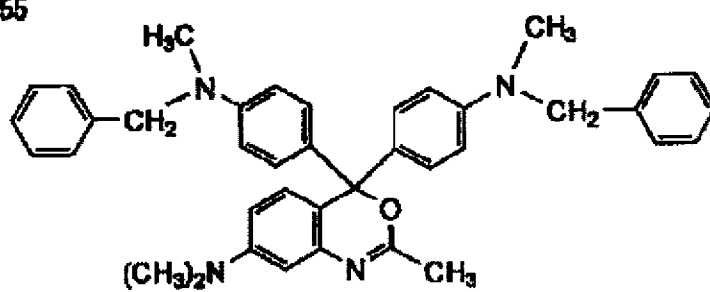
B-53



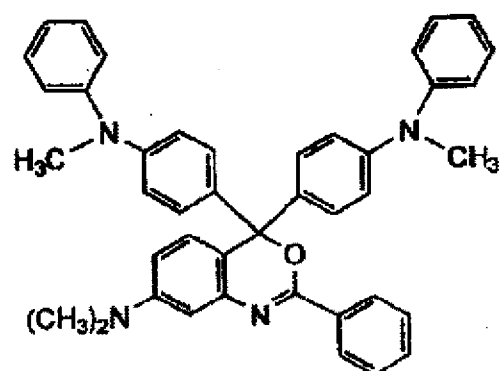
B-54



B-55

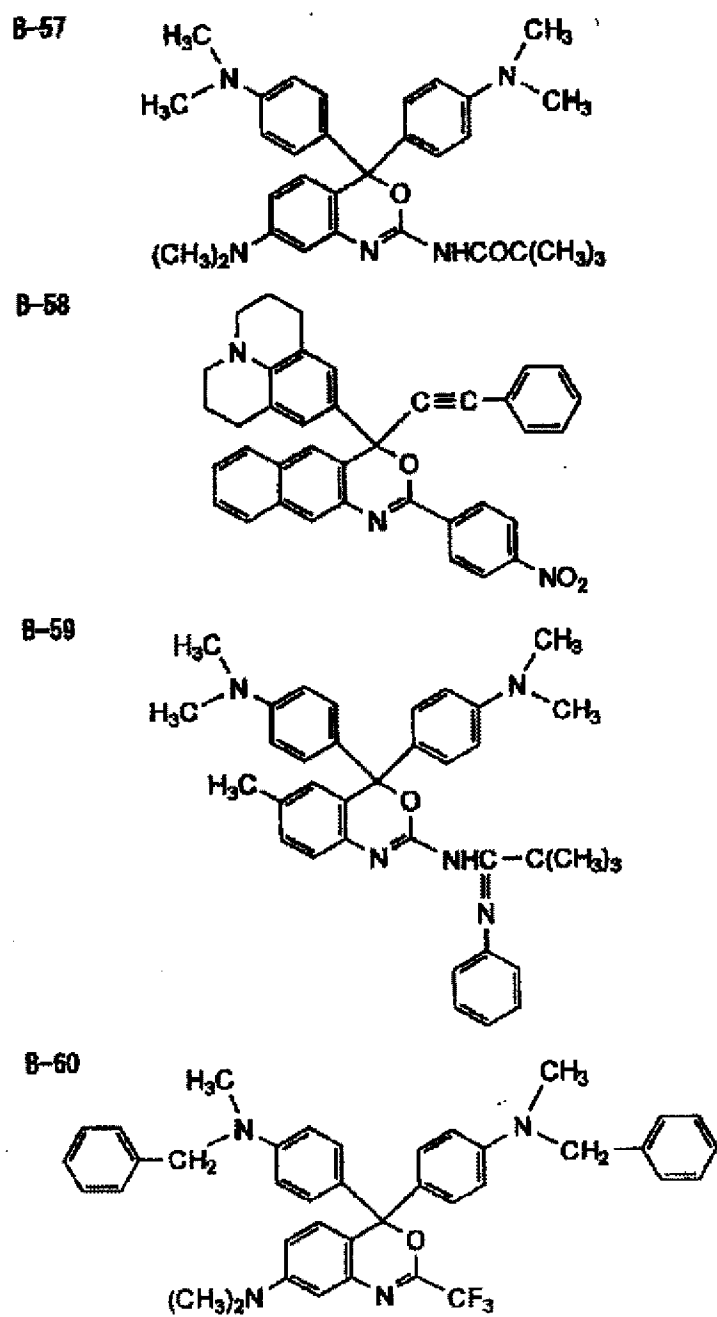


B-56



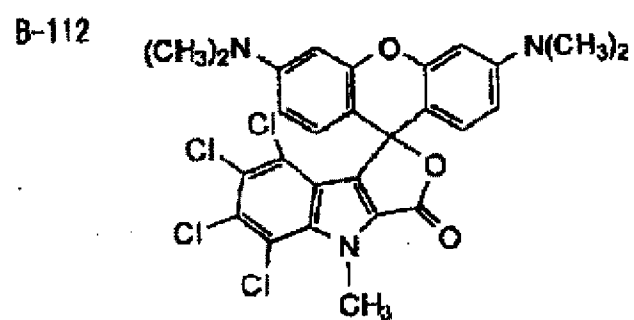
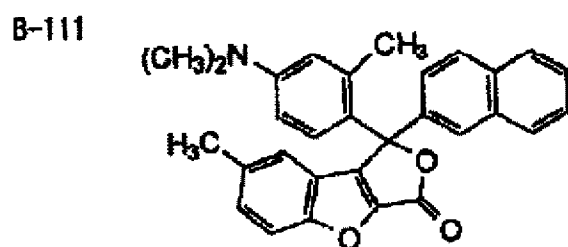
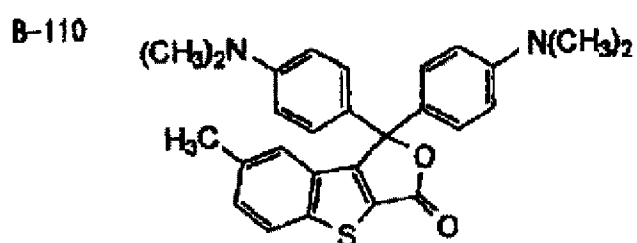
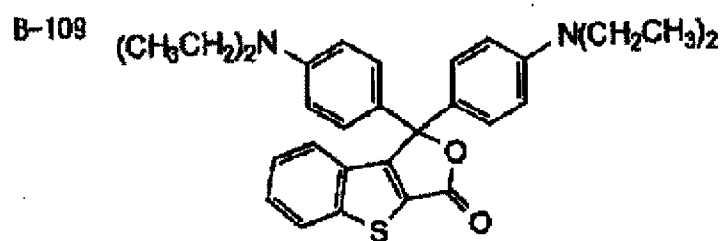
[0135]

[化30]



[0136]

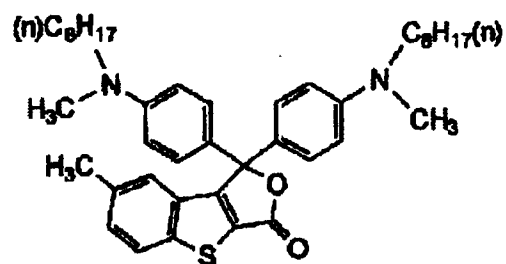
[化31]



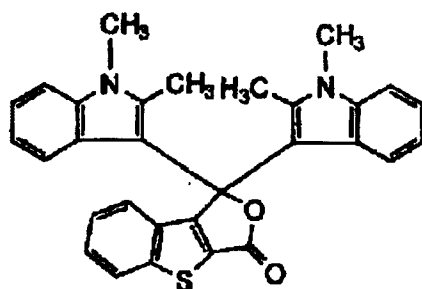
[0137]

[化32]

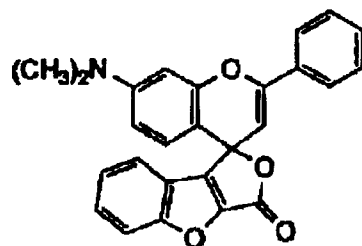
B-113



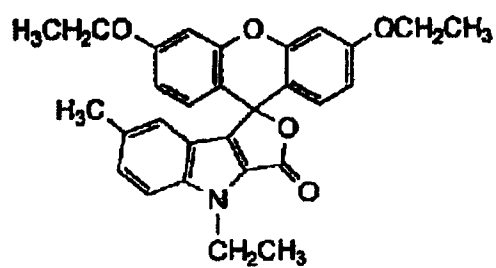
B-114



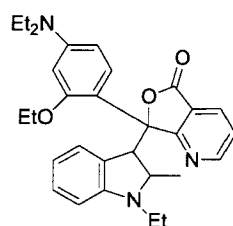
B-115



B-116



B-117



[0138] 酸発色剤の添加量は0.01～0.5 g/m²が好ましく、0.02～0.2 g/m²がより好ましく、更には0.03～0.1 g/m²が特に好ましい

。

[0139] (2) 熱発色剤

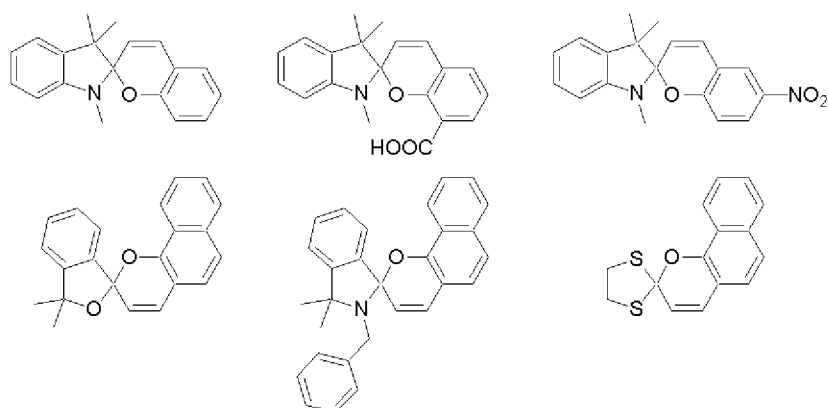
本発明に用いられる熱発色剤としては、熱の作用によって発色（無色から有色の変化）を起こす化合物であればいずれも好適に使用できる。このような色素の例としては、スピロピラン化合物、アントロン化合物のような縮合芳香環置換エチレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、コレステリック液晶などの液晶、電子供与体と電子受容体の有極性化合物中の熱平衡による電子授受機構にもとづくサーモクロミック材料であるメタモカラー（登録商標、パイロットインキ製）等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

以下に、本発明において好適な熱発色剤の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

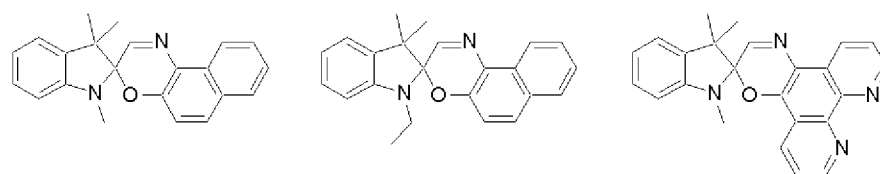
[0140]

[化33]

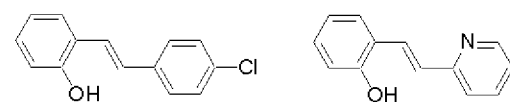
スピロピラン類



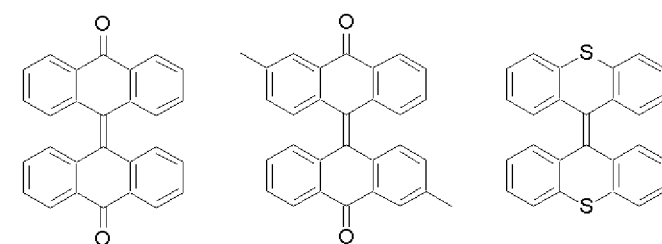
スピロオキサジン類



サリチル Schiff ベース類



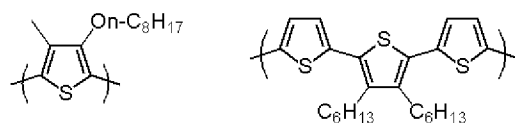
ピアンスロン類



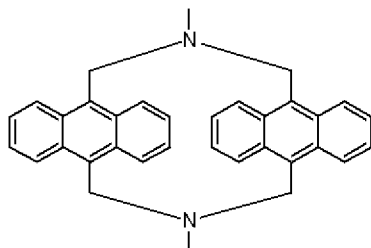
[0141]

[化34]

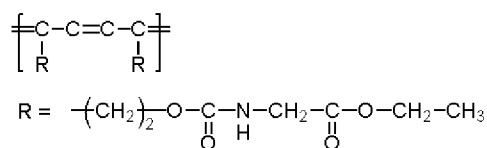
ポリチオフェン類



ジアザアントラセノファン類



ポリアセチレン類



[0142] 熱発色剤の添加量は0.01～0.5 g/m²が好ましく、0.02～0.2 g/m²がより好ましく、更には0.03～0.1 g/m²が特に好ましい。

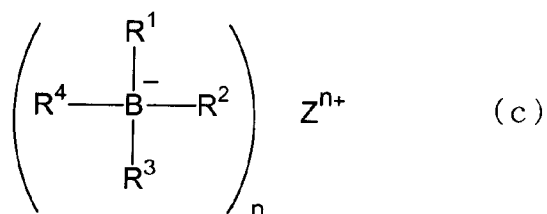
[0143] (その他の化合物)

(1) ボレート化合物

本発明の画像記録層にはボレート化合物を含ませることが好ましい。ボレート化合物を含有させることにより、熱又は酸発色剤の発色性を向上させることができる。本発明に使用することができるボレート化合物は、硼素アニオン構造を有する化合物であれば、特に制限無く使用することができるが、下記一般式(c)に示す構造を有するボレート化合物が好ましい。

[0144]

[化35]



[0145] 一般式 (c) 中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に 1 価の有機基を表し、 Z^{n+} は n 価のカチオンを表す。 n は 1 ～ 6 の整数を表す。

$R^1 \sim R^4$ で表される 1 価の有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられ、なかでもアリール基が好ましい。これらの有機基は、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、スルホ基、チオアルコキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

なかでも、好ましくは $R^1 \sim R^4$ がそれぞれアリール基である化合物であり、更に好ましくは置換基として電子吸引性基を有するアリール基が好ましい。ここで、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよい。

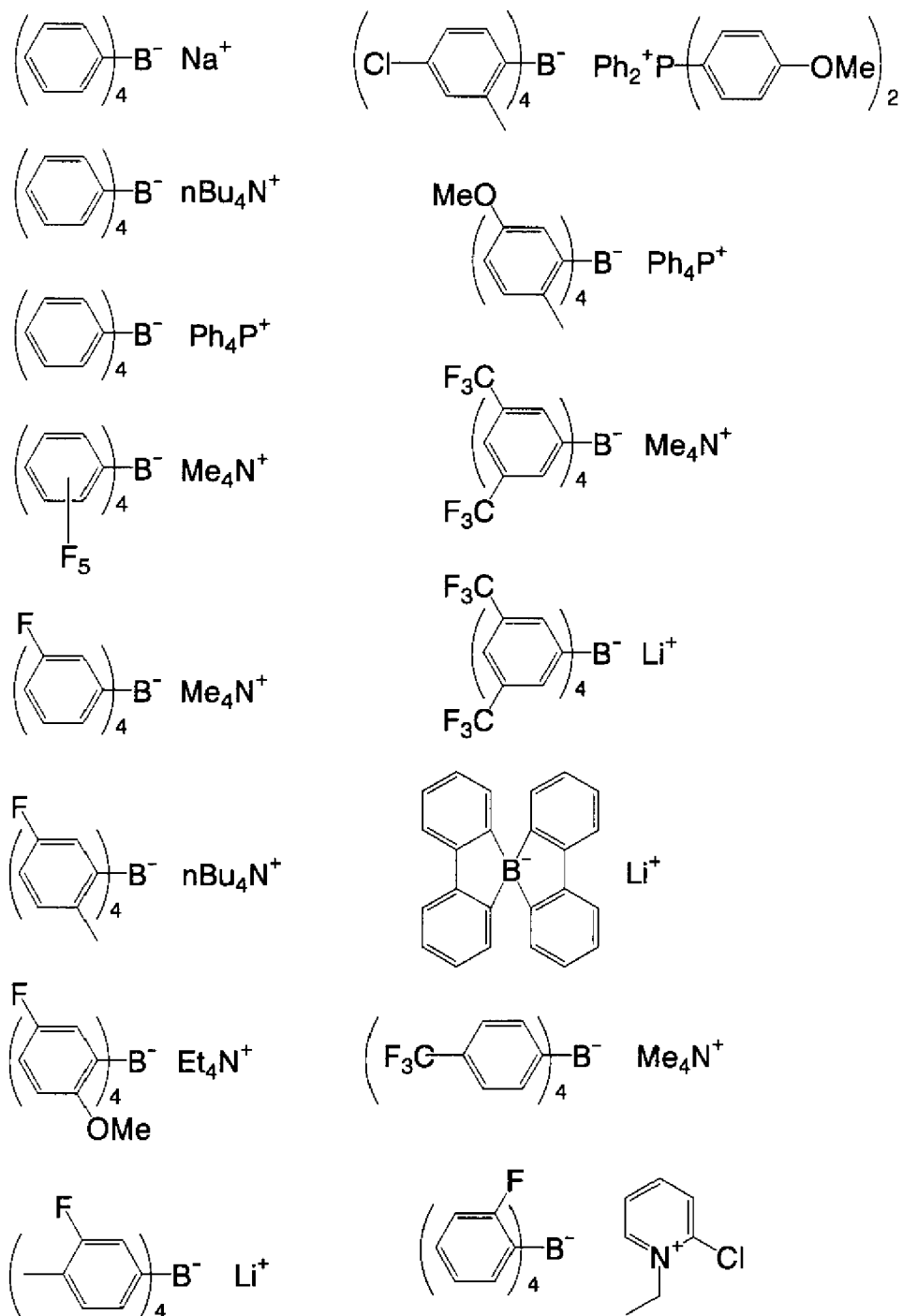
アリール基に導入される好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、フルオロアルキル基が好ましく、なかでもフッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0146] Z^{n+} は前記硼素アニオンを中和しうるカチオンであれば、制限無く使用できるが、好ましい例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アジニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩などを使用することができるが、現像性の観点から、Li、Na、K などのアルカリ金属のイオンが好ましい。

下記に本発明に用いられる好ましいボレート化合物の例を示すが、本発明

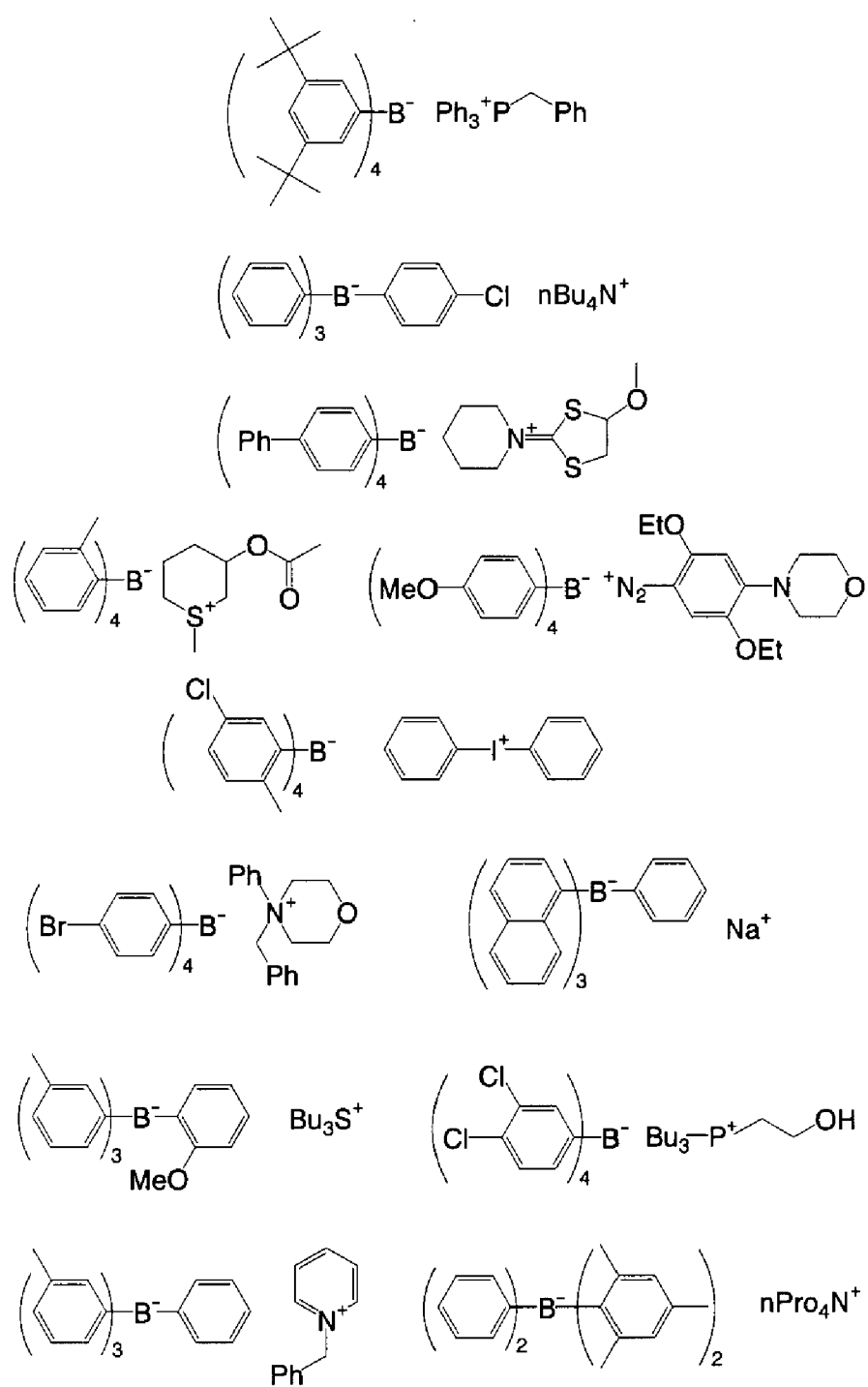
は下記に制限されるものではない。

[0147] [化36]



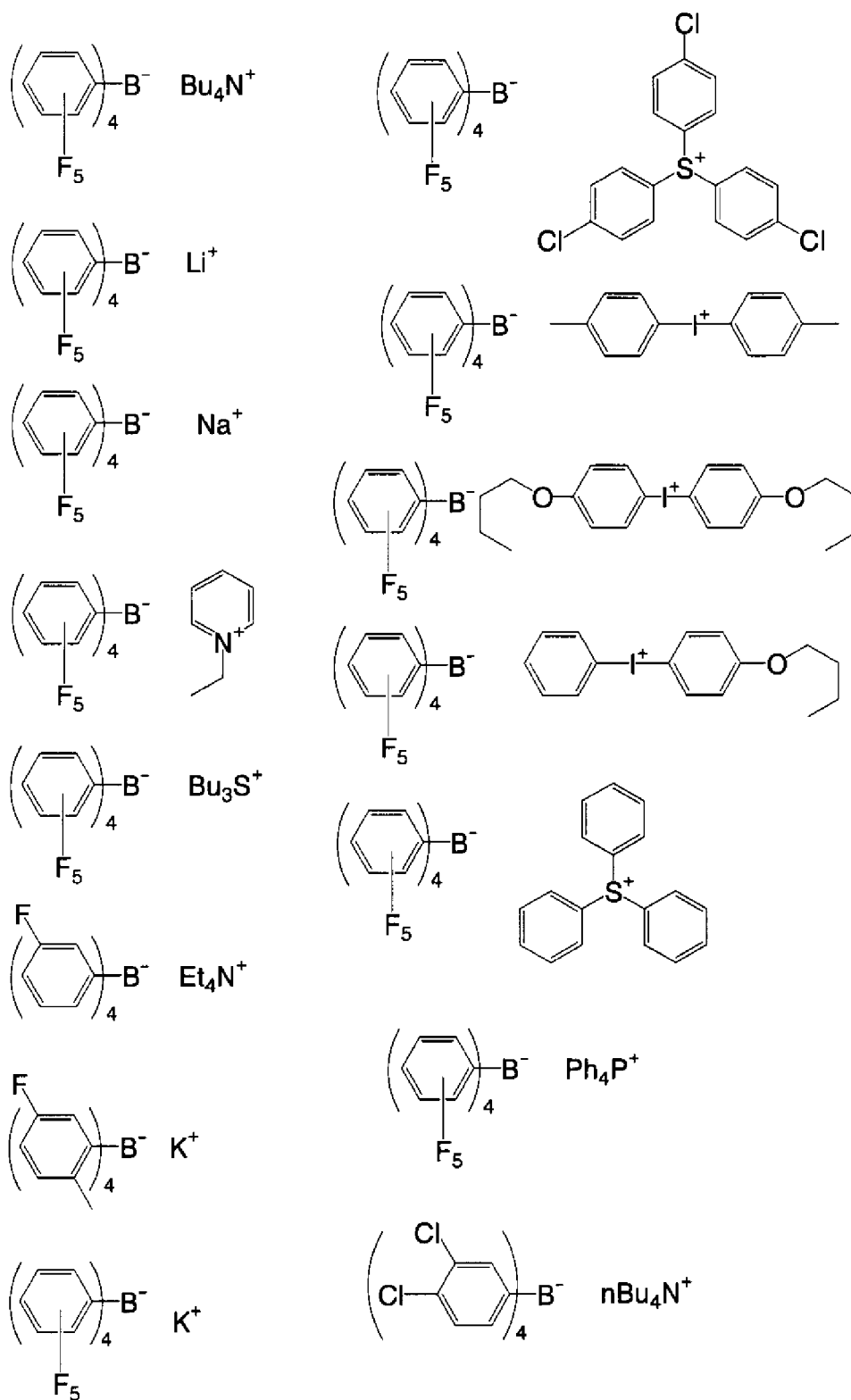
[0148]

[化37]



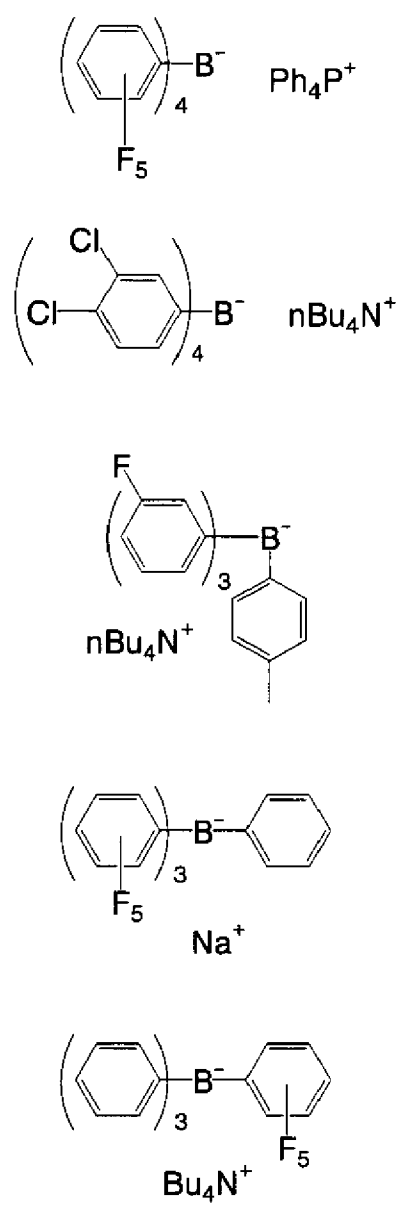
[0149]

[化38]



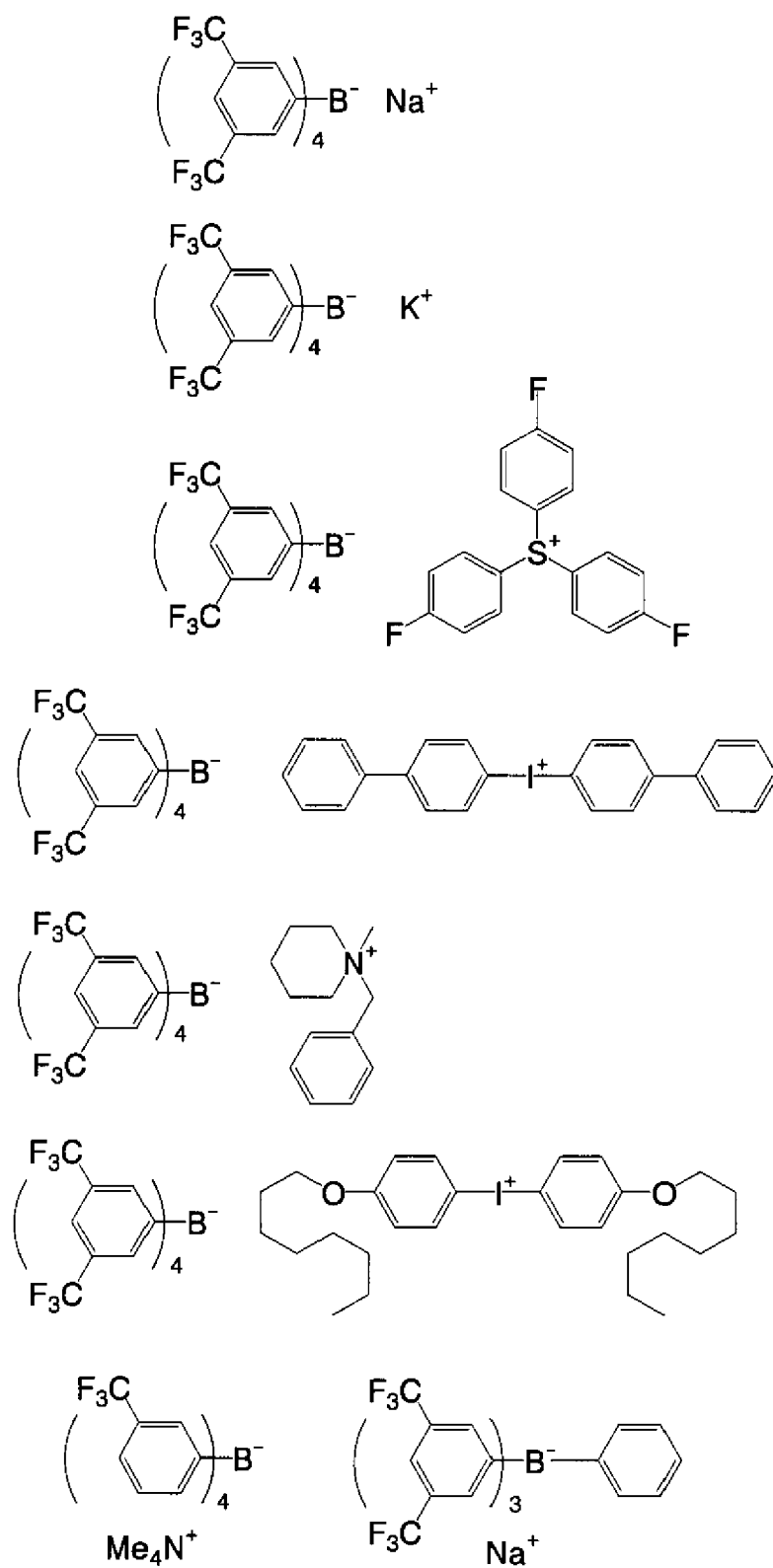
[0150]

[化39]



[0151]

[化40]



[0152] 上記ボレート化合物の中でも、テトラフェニルボレートが最も好ましい。

[0153] 本発明の画像記録層におけるボレート化合物の好ましい含有量としては、焼き出し性の観点から、固形分換算で0.1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは、1～10質量%の範囲である。

[0154] (2) バインダーポリマー

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いることができる。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0155] なかでも本発明に好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

[0156] 架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

[0157] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。

[0158] また、本発明のバインダーポリマーは、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と現像性の両立が可能になる。

[0159] 親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基

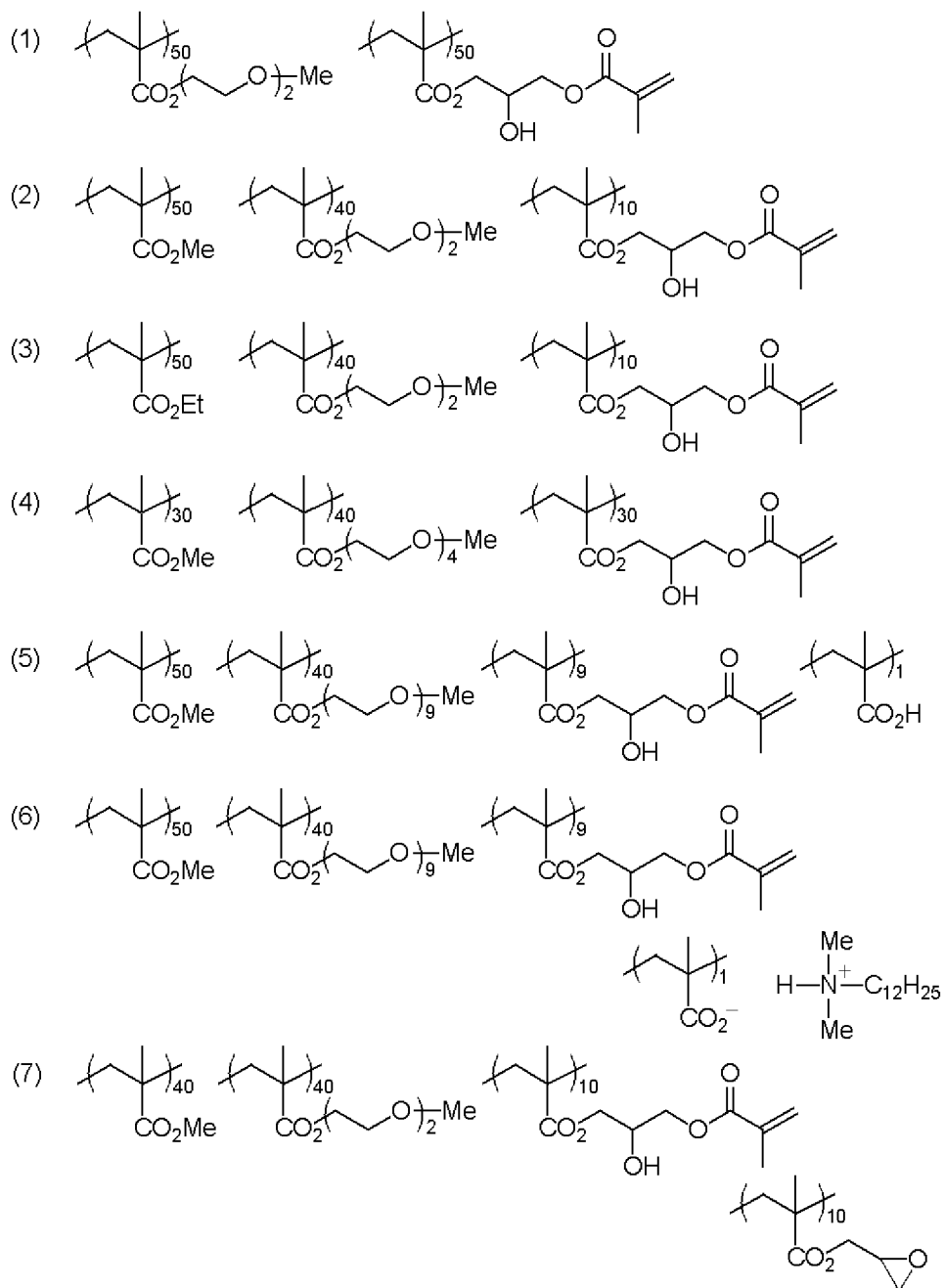
等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1～9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。特にエチレンオキシド単位を2～8個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

[0160] また、本発明のバインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

[0161] 以下に本発明に用いられる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。なお繰り返し単位の比はモル比である。

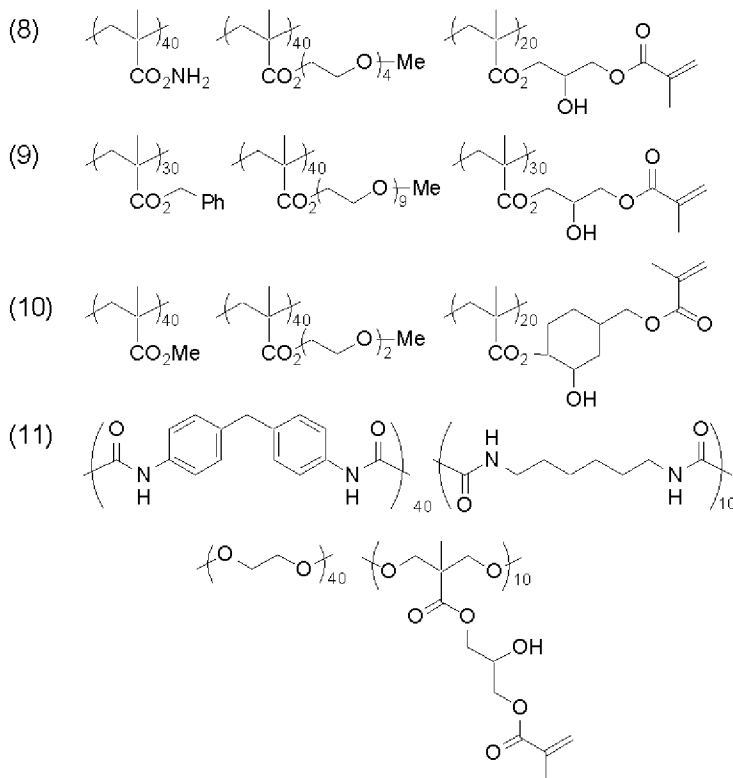
[0162]

[化41]



[0163]

[化42]



[0164] なお、本発明におけるバインダーポリマーは質量平均モル質量（Mw）が2000以上であることが好ましく、5000以上であるのがより好ましく、1万～30万であるのが更に好ましい。

[0165] 本発明では必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを用いることができる。また、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することもできる。

[0166] バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、通常5～90質量％であり、5～80質量％であるのが好ましく、10～70質量％であるのがより好ましい。

[0167] (3) ポリマー微粒子

本発明では、機上現像性を向上させるため、ポリマー微粒子を用いることができる。特に、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子が好ましい。特に側鎖にポリアルキレンオキシド基を有するポリマー微粒子が好

ましい。これらにより、湿し水の浸透性が向上し、機上現像性が良好となる。

本発明におけるポリマー微粒子は、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疎水化前駆体であることが好ましい。疎水化前駆体ポリマー微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、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（架橋ポリマー微粒子）から選ばれる少なくともひとつの粒子が好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。機上現像性を向上させるためには、上記の如く、ポリアルキレンオキシド構造を有することが好ましい。

[0168] 疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 333003、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微粒子を好適なものとして挙げるができる。

このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げるができる。

[0169] 本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01～2.0 μm が好ましい。

[0170] 本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、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。

- [0171] 本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、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、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げるることができる。
- [0172] 本発明で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、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。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。
- [0173] 本発明においては、架橋樹脂粒子、すなわちミクロゲルを含有する態様であってもよい。このミクロゲルは、その中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、特に、重合性化合物をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。
- [0174] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、若しくはミクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。
- [0175] 上記のマイクロカプセルやミクロゲルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 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。
- [0176] ポリマー微粒子の含有量としては、画像記録層全固形分の5～90質量%

の範囲であることが好ましい。

[0177] (4) 低分子親水性化合物

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

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

[0178] 本発明においてはこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、ベタイン類の群から選ばれる少なくとも一つを含有させることが好ましい。

[0179] 有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、*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号公報段落番号[0026]～[0031]、特開2009-154525号公報段落番号[0020]～[0047]に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

[0180] 有機硫酸塩としては、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は1～4であるのが好ましく、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。これらの具体例としては、特開2007-276454号公報段落番号[0034]～[0038]に記載の化合物が挙げられる。

[0181] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が1～5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

[0182] 上記の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できる。

[0183] これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以上10質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0184] (5) 感脂化剤

本発明の画像記録層には、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を用いることができる。特に、保護層に無機質の層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機質の層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

[0185] 好適な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を挙げることができる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、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-ジスルホナートなどが挙げられる。

[0186] 上記含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第4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。なかでも、第4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-ー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号公報段落番号[0021]～[0037]、特開2009-90645号公報段落番号[0030]～[0057]に記載の化合物などが挙げられる。

[0187] 上記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如何なるものでもよいが、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号公報段落番号[0089]～[0105]に記載のポリマーが挙げられる。

[0188] 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-ジオキサヘプ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-ジオキサヘプ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＝1,3-エチル-5,8,11-トリオキサ-1-ヘプタデカ

ンスルホナート／3，6－ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比20／80 Mw 7.5万）（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－ジオキサヘプ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 Mw 6.5万）

[0189] 上記アンモニウム塩含有ポリマーは、特開2009-208458号公報記載の測定方法で求められる還元比粘度（単位：ml／g）の値で、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モル質量（Mw）に換算すると、10000～150000が好ましく、17000～140000がより好ましく、20000～130000が特に好ましい。

[0190] 上記感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して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。

[0191] （6）その他の成分

更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物、及び共増感剤若しくは連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落番号[0114]～[0159]、特開2006-091479号公報の段落番号[0023]～[0027]、米国特許公開2008/0311520号明細書段落番号[0060]に記載の化合物及び添加量が好ましい。

[0192] 〔画像記録層の形成〕

本発明における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0142]～[0143]に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、

乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ が最も好ましい。

[0193] 〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版は、白色基板と画像記録層との間に下塗り層を設けることができる。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

[0194] 下塗り層に用いる化合物としては、アルミニウム支持体表面と相互作用する官能基、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基、なかでもエチレン性不飽和結合を有する基を有するものが好ましい。更に、スルホ基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。これらの化合物は、低分子でも高分子ポリマーであってもよい。また、これらの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。

[0195] 高分子ポリマーである場合は、アルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を有するモノマー、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するモノマー、及び親水性基を有するモノマーの共重合体が好ましく、このようなポリマーとしては、前記の白色層に用いる特定共重合体を挙げることができる。

[0196] 本発明の下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザビスクロ〔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）を含有することができる。

[0197] 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、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

[0198] 〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、画像記録層上に保護層が設けられることが好ましい。保護層に使用できる材料としては、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。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に最も良好な結果を与える。

[0199] 保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例としては69.0～100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-102、PVA-103、PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-235、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-403、PVA-405、PVA-420、PVA-424H、PVA-5

05、PVA-617、PVA-613、PVA-706、L-8等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20～95質量%、より好ましくは、30～90質量%である。

[0200] また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号公報、特開2006-259137号公報記載のポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

ポリビニルアルコールと別の材料を混合して使用する場合、混合する成分としては、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5～80質量%、好ましくは10～60質量%、更に好ましくは15～30質量%である。

[0201] 保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

[0202] 更に、本発明の保護層には、酸素遮断性や画像記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。具体的には、特開2005-119273号公報記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

[0203] また、保護層としては、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報、特開2008-15503号公報、特開2008

－ 8 9 9 1 6 号公報、特開 2 0 0 8 － 1 3 9 8 1 3 号公報段落番号〔0 2 1 1〕～〔0 2 6 1〕に記載されている保護層を好適に用いることができる。

[0204] 保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが更に好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが更に好ましい。

[0205] 〔印刷方法〕

本発明の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行うことが好ましい。機上現像方法は、平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。後者の場合は、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

以下、更に詳細に説明する。

[0206] 本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。レーザー

においては、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

[0207] 露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

[0208] 画像様に露光した平版印刷版原版に湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び／又は印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

[0209] ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水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のが好ましい。

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

実施例

[0210] 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、分子量は質量平均モル質量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

[0211] [実施例 1]

（１）支持体の処理：条件 1

厚み 0.3 mm のアルミニウム板（材質 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 0.3 mm の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 25 μ m のパミュー水懸濁液（比重 1.1 g/cm³）を用いアルミニウム

表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を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、更に60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m²であった。

次に、60 Hz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。このときの電解液は、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0.8 msec、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30 A/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175 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、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 C/dm²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。この板を15質量%硫酸（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15 A/dm²で2.5 g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、更に、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。この支持体の急峻度a45をAFMで測定した表面形状から算出したところ、52%であった。反射濃度を測定したところ、0.41であった。

[0212] (2) 白色層の形成

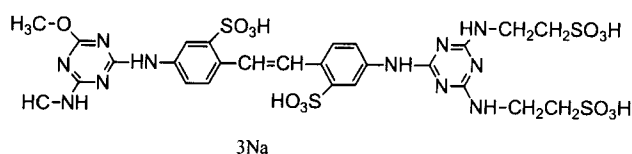
次いで、粗面化処理されたアルミニウム表面に下記のゾルーゲル液1を塗布し、加熱乾燥（100℃、10分）することにより、乾燥質量0.2 g/m²の蛍光増白剤（化合物1）を無機親水性マトリクス中に含有する白色層を形成した。

[0213] <ゾルーゲル液1>

・ゾルーゲル調製液（１）（下記組成）	4. 7 g
・化合物１〔下記構造〕	0. 6 4 g
・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル （ノニポール１００、三洋化成工業（株）製）	0. 0 2 5 g
・水	1 5 g
・メタノール	5 g

[0214] [化43]

化合物 1



[0215] （ゾルーゲル調製液（１）の作製）

下記組成の液を室温において、１時間熟成してゾルーゲル調製液を作製した。

・テトラエトキシシラン	8. 5 g
・メタノール	1. 8 g
・水	1 5. 0 g
・リン酸	0. 0 1 5 g

[0216] （３）画像形成層の形成

上記のようにして形成された支持体上に、下記組成の画像形成層塗布液１をバー塗布した後、１００℃６０秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量１．０ｇ／ｍ^２の画像形成層を形成した。

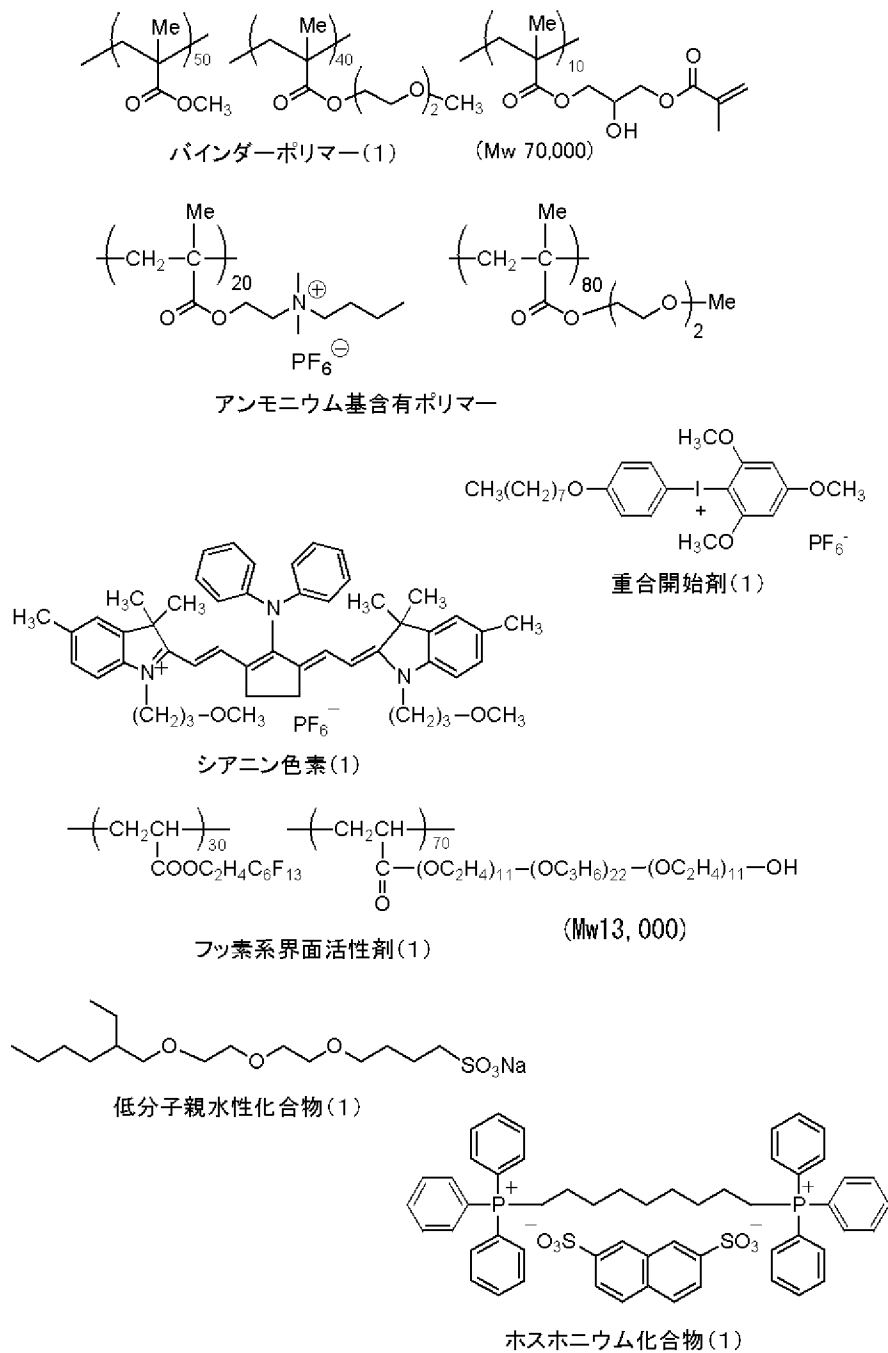
[0217] ＜画像形成層塗布液１＞

・バインダーポリマー（１）〔下記構造〕	0. 2 4 0 g
・ミクロゲル（１）	1. 9 0 0 g
・赤外線吸収剤及び発色性化合物：シアニン色素（１）〔下記構造〕	0. 0 1 5 g
・重合開始剤（１）〔下記構造〕	0. 1 0 0 g

- ・重合性化合物 トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート
（NKエステルA-9300、新中村化学（株）製） 0.192 g
- ・低分子親水性化合物
トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート 0.062 g
- ・低分子親水性化合物（1）〔下記構造〕 0.050 g
- ・感脂化剤 ホスホニウム化合物（1）〔下記構造〕 0.055 g
- ・感脂化剤 ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF₆塩
0.018 g
- ・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー
〔下記構造、還元粘度4.4 ml/g〕 0.035 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

[0218]

[化44]



[0219] <ミクロゲル(1)の合成>

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井化学（株）製、タケネートD-110N）10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15g、及びパイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1gを酢酸エチル17

gに溶解した。水相成分としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-205）の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、50℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これを前記マイクロゲルとした。マイクロゲルの平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2μmであった。

[0220] (4) 保護層の形成

画像形成層の上に、更に下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

[0221] <保護層用塗布液(1)>

- ・無機質層状化合物分散液(1) 1.5g
- ・ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300）6質量%水溶液 0.55g
- ・ポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500）6質量%水溶液 0.03g
- ・日本エマルジョン（株）製界面活性剤（エマレックス710）1質量%水溶液 0.86g
- ・イオン交換水 6.0g

[0222] (無機質層状化合物分散液(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。

[0223] [実施例2]

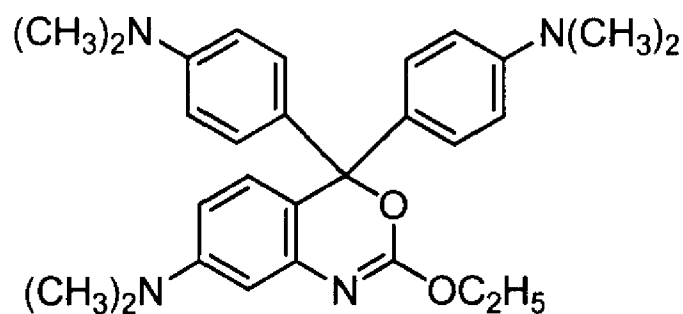
画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液 2 に変更すること以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0224] <画像形成層塗布液 2>

実施例 1 使用の画像形成層塗布液 1 に更に酸発色剤を添加する。

- ・ 画像形成層塗布液 1 12.38 g
- ・ 酸発色剤（下記構造） 0.1 g

[0225] [化45]



[0226] [実施例 3]

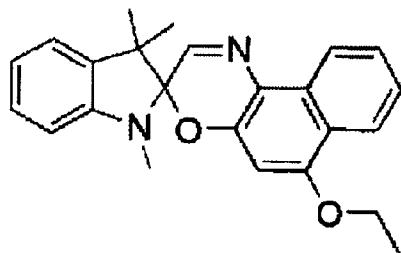
画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液 3 に変更すること以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0227] <画像形成層塗布液 3>

実施例 1 使用の画像形成層塗布液 1 に更に熱発色剤を添加する。

- ・ 画像形成層塗布液 1 12.38 g
- ・ 熱発色剤（下記構造） 0.1 g

[0228] [化46]



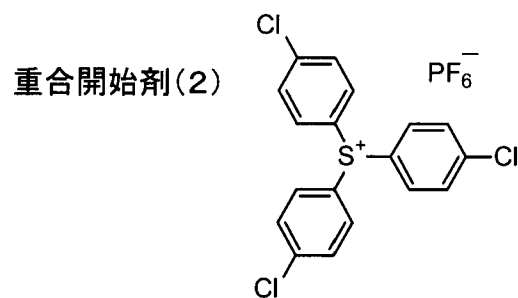
[0229] [実施例 4]

画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液 4 に変更すること以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0230] <画像形成層塗布液 4>

・ バインダーポリマー (1)	0. 240 g
・ ミクロゲル (1)	1. 900 g
・ 赤外吸収剤及び発色性化合物：シアニン色素 (1)	0. 015 g
・ 重合開始剤 (2) (下記構造)	0. 100 g
・ 重合性化合物 トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート (NK エステル A-9300、新中村化学 (株) 製)	0. 192 g
・ 低分子親水性化合物 トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート	0. 062 g
・ 低分子親水性化合物 (1)	0. 050 g
・ 感脂化剤 ホスホニウム化合物 (1)	0. 055 g
・ 感脂化剤 ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF ₆ 塩	0. 018 g
・ 感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー [還元粘度 4.4 ml/g]	0. 035 g
・ フッ素系界面活性剤 (1)	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

[0231] [化47]

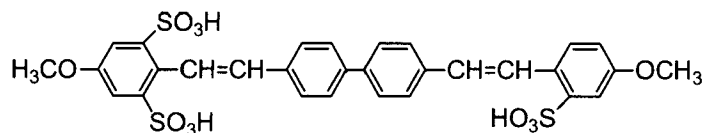


[0232] [実施例 5]

白色層の形成において、用いた蛍光増白剤を化合物 2（下記構造）に変更したこと以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0233] [化48]

化合物 2

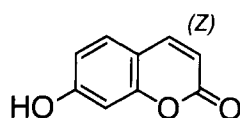


[0234] [実施例 6]

白色層の形成に用いた蛍光増白剤を化合物 3（下記構造）に変更したこと以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0235] [化49]

化合物 3

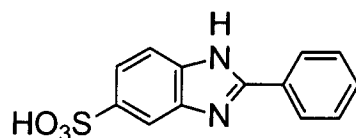


[0236] [実施例 7]

白色層の形成に用いた蛍光増白剤を化合物 4（下記構造）に変更したこと以外、上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0237] [化50]

化合物 4



[0238] [実施例 8]

実施例 1 のゾルーゲル液 1 の代わりに下記ゾルーゲル液 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。無機親水性マトリクス中

に白色顔料を担持した白色層の塗布量は、白色顔料の乾燥質量が 0.5 g/m^2 となるようにした。

[0239] <ゾルーゲル液 2>

- ・ゾルーゲル調製液 (1) 4.7 g
- ・酸化チタン 20 質量% / ポリビニルアルコール 10 質量% の水分散液
〔酸化チタン (和光純薬工業 (株) 製、ルチル型、平均粒径 200 nm)、
ポリビニルアルコール ((株) クラレ製 PVA 117)〕 8 g
- ・メタノールシリカ
(日産化学 (株) 製: 10 nm ~ 20 nm のシリカ粒子を 30 質量% 含有する
メタノール溶液からなるコロイド) 8 g
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
(ノニポール 100、三洋化成工業 (株) 製) 0.025 g
- ・水 15 g
- ・メタノール 5 g

[0240] [実施例 9]

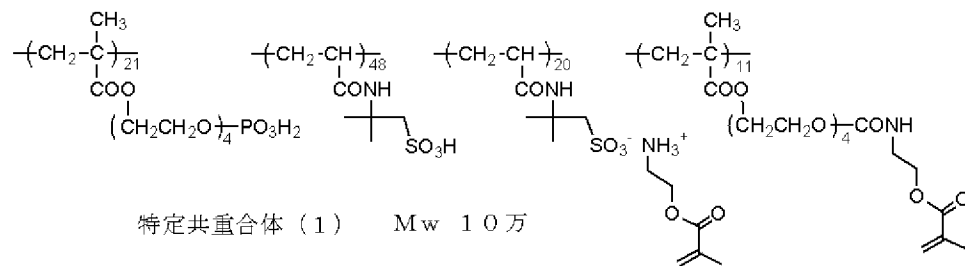
実施例 1 のゾルーゲル液 1 の代わりに下記ゾルーゲル液 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。これにより、アルミニウム支持体と相互作用する基とエチレン性不飽和結合基を有する特定共重合体 (1) でコーティングされた白色顔料が無機親水性マトリクス中に含有された白色層が形成される。白色顔料が乾燥質量で 0.5 g/m^2 となるように塗布した。それ以外は上記実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0241] <ゾルーゲル液 3>

- ・ゾルーゲル調製液 (1) 4.7 g
- ・酸化チタン 20 質量% / 下記特定共重合体 (1) 10 質量% 含有の水分散液
(酸化チタン: 和光純薬工業 (株) 製、ルチル型、平均粒径 200 nm) 8 g

- ・メタノールシリカ（日産化学製：10nm～20nmのシリカ粒子を30質量%含有するメタノール溶液からなるコロイド） 8g
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
（三洋化成工業（株）製ノニポール100） 0.025g
- ・水 15g
- ・メタノール 5g

[0242] [化51]



[0243] [実施例10]

画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液2に変更すること以外、上記実施例9と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0244] [実施例11]

画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液3に変更すること以外、上記実施例9と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0245] [実施例12]

ゾルーゲル液3を下記のゾルーゲル液4に代えた以外は実施例11と同様にして平版印刷版原版を作製した。これにより、白色層は、特定共重合体（1）でコーティングされた白色顔料、更に蛍光増白剤を無機親水性マトリクス中に含有した形態となる。塗布量は、実施例11と同様、白色顔料が乾燥質量で0.5g/m²となるようにした。

[0246] <ゾルーゲル液4>

- ・ゾルーゲル調製液（1） 4.7g
- ・酸化チタン20質量%/特定共重合体（1）10質量%を含有する水分散液

(酸化チタン：和光純薬（株）製、ルチル型、平均粒径200 nm)

4 g

・メタノールシリカ（日産化学製：10 nm～20 nmのシリカ粒子を30質量%含有するメタノール溶液からなるコロイド）

4 g

・化合物1

0.32 g

・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール100、三洋化成工業（株）製）

0.025 g

・水

15 g

・メタノール

5 g

[0247] [実施例13]

(1) 支持体の処理：条件2

厚み0.3 mmのアルミニウム板（材質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0.3 mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 μmのパミスー水懸濁液（比重1.1 g/cm³）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を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、更に60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m²であった。

次に、60 Hz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。このときの電解液は、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0.8 msec、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30 A/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 175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、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°C の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 50 C/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。

更に、処理面上にカセイソーダ水溶液（カセイソーダ濃度 26 質量%）をスプレーで噴きつけ、アルミニウム溶解でエッチング処理を行った。6秒後に、スプレーによる水洗を行った。なお、アルカリエッチング処理の温度は、 70°C であった。

この板を 15 質量%硫酸（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 15 A/dm^2 で 2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、更に、珪酸ナトリウム 2.5 質量%水溶液にて 30°C で 10 秒処理した。この支持体の急峻度 $a45$ をAFMで測定した表面形状から算出したところ、 28% であった。

[0248] (2) 画像形成層の形成

上記のようにして形成された支持体上に、前記の画像形成層塗布液1をバー塗布した後、 100°C 60 秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像形成層を形成し、実施例1と同様に保護層を設けて平版印刷版原版を作製した。

[0249] [実施例14]

(1) 支持体の処理：条件3

前記支持体の処理条件2のカセイソーダ水溶液のカセイソーダ濃度を 30 質量%に、アルミニウムイオン濃度を 6 質量%に変更したこと以外、上記実施例13と同様に支持体の処理を行った。この支持体の急峻度 $a45$ をAFMで測定した表面形状から算出したところ、 20% であった。

(2) 画像形成層の形成

上記のように形成された支持体上に、実施例13と同様に画像形成層及び

保護層を設けて、平版印刷版原版を作製した。

[0250] [実施例 1 5]

画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液 2 に変更すること以外、上記実施例 1 4 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0251] [実施例 1 6]

画像形成層の塗布液を画像形成層塗布液 3 に変更すること以外、上記実施例 1 4 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0252] [実施例 1 7]

上記実施例 1 4 に記載の急峻度 a_{45} が 20% である支持体面上に、下記の下塗り層塗布液 1 を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布して下塗り層を形成した。次いで、下塗り層上に実施例 1 4 と同様に画像形成層（画像形成塗布液 1）及び保護層を設けて平版印刷版原版を作製した。

[0253] <下塗り層塗布液 1>

・ 特定共重合体 (1)	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

[0254] [実施例 1 8]

画像形成層の塗布液を下記の画像形成層塗布液 5 に変更すること以外、上記実施例 1 4 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0255] <画像形成層塗布液 5>

実施例 1 使用の画像形成層塗布液 1 にテトラフェニルボレート及び酸発色剤を添加する。すなわち、画像形成層塗布液 5 の組成は下記の通りである。

・ 画像形成層塗布液 1	12.38 g
・ テトラフェニルホウ酸ナトリウム	0.100 g
・ 酸発色剤	0.1 g

[0256] [実施例 1 9]

画像形成層の塗布液を下記の画像形成層塗布液 6 に変更すること以外、上

記実施例 1 4 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0257] <画像形成層塗布液 6>

実施例 1 使用の画像形成層塗布液 1 にテトラフェニルボレート及び熱発色剤を添加する。すなわち、画像形成層塗布液 6 の組成は下記の通りである。

・画像形成層塗布液 1	1 2. 3 8 g
・テトラフェニルホウ酸ナトリウム	0. 1 0 0 g
・熱発色剤	0. 1 g

[0258] [実施例 2 0]

上記実施例 1 4 に記載の急峻度 a 4 5 が 2 0 % である支持体面上に、実施例 1 2 と同様にして、白色層、画像形成層及び保護層を形成し、平版印刷版原版を作製した。

[0259] [比較例 1]

上記実施例 1 の比較用として、実施例 1 の平版印刷版原版の作製において、白色層の形成を省いた以外は、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0260] [比較例 2]

上記実施例 2 の比較用として、実施例 2 の平版印刷版原版の作製において、白色層の形成を省いた以外は、実施例 2 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0261] [比較例 3]

上記実施例 3 の比較用として、実施例 3 の平版印刷版原版の作製において、白色層の形成を省いた以外は、実施例 3 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0262] [比較例 4]

上記実施例 1 の比較用として、実施例 1 の平版印刷版原版の作製において、白色層の形成をせずに、画像形成層を下記の画像形成層塗布液 7 で形成し、実施例 1 と同じ保護層を設けた平版印刷版原版を作製した。

[0263] <画像形成塗布液 7>

・画像形成層塗布液 1	12.38 g
・化合物 1	0.100 g

[0264] [比較例 5]

上記実施例 1 の比較用として、実施例 1 の平版印刷版原版の作製において、画像形成層の塗布液を下記の画像形成層塗布液 8 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を作製した。

[0265] <画像形成層塗布液 8>

・画像形成層塗布液 1	12.38 g
・メチレンブルー	1.00 g

[0266] [実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 5 の平版印刷版原版の評価]

(露光)

得られた平版印刷版原版を水冷式 40W 赤外線半導体レーザー搭載の Creco 社製 Trendsetter 3244 VX にて、出力 11.7W、外面ドラム回転数 250 rpm、解像度 2400 dpi の条件で露光した。露光画像にはベタ画像部と細線チャートを含むようにした。

[0267] (焼き出し性の評価： ΔL 測定)

得られた露光済み原版の検版のし易さは、 $L^*a^*b^*$ 表色系の L 値（明度）を用い、露光部の L 値と未露光部の L 値の差 ΔL で表記した。 ΔL の値が大きい程、焼き出し性（検版性）が優れることを意味する。測定は、KONICA-MINOLTA 製分光測色計 CM2600d とオペレーションソフト CM-S100W を用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。SCE 方式では、正反射光を除去し、拡散光だけを測定しているので、目視に近い色の評価となり、実際の人による検版とよく相関する。 ΔL は露光から 30 分以内に測定した。結果を表 1 に示す。

[0268] (印刷評価)

得られた露光済み原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機 LITHRONE 26 の版胴に取り付けた。Ecology 2（富士フイルム（株）製）／水道水＝2／98（容量比）の湿し水と Fu

s i o n - G (N) 墨インキ (D I C グラフィックス (株) 製) とを用い、
L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時 1 0 0 0 0 枚の印刷速度で、特菱アート (7 6 . 5 k g) 紙に印刷を 5 0 0 枚行った。

画像形成層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像枚数として計量したところ、いずれの平版印刷版原版を用いた場合も、1 0 0 枚以内に非画像部の汚れのない印刷物が得られた。

[0269] (セーフライト安全性の評価)

得られた露光済み平版印刷版原版を印刷機に取り付ける前に、8 0 0 L x の照度の蛍光灯下に一定時間さらしたのち、上記と同じ印刷条件で機上現像枚数を計量し、機上現像性劣化が発生する蛍光灯曝光時間を求めた。

機上現像性劣化が発生する蛍光灯曝光時間が 2 時間以上 3 時間未満をセーフライト安全性 B、3 時間以上をセーフライト安全性 A と評価した。結果を表 1 に示す。

[0270]

[表1]

表1	No.	アルミニウム支持体 急峻度α45	白色基板				下塗り層	画像形成層				平板印刷版 原稿の	焼だし性 ℃	セーフティ 安全性
			紫外線白濁	白色顔料	ポリマー有無	反射光強度		赤外線吸収剤	熱発色剤又は 熱発色剤	重合開始剤	添加物			
実施例1	条件1	52	化合物1	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.3	4.5	A
実施例2	条件1	52	化合物1	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.3	5	A
実施例3	条件1	52	化合物1	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.3	5	A
実施例4	条件1	52	化合物1	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	スルホニウム塩	-	0.3	4.5	A
実施例5	条件1	52	化合物2	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.3	4.5	A
実施例6	条件1	52	化合物3	なし	なし	0.24	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.31	5.5	A
実施例7	条件1	52	化合物4	なし	なし	0.25	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.32	5.5	A
実施例8	条件1	52	なし	あり	特殊共重合体(1)	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.27	6	B
実施例9	条件1	52	なし	あり	特殊共重合体(1)	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.27	6.5	B
実施例10	条件1	52	なし	あり	特殊共重合体(1)	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.27	7	B
実施例11	条件1	52	なし	あり	特殊共重合体(1)	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.27	7	B
実施例12	条件1	52	化合物1	あり	特殊共重合体(1)	0.15	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.22	7.5	A
実施例13	条件2	28	なし	なし	なし	0.25	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.32	5	B
実施例14	条件2	20	なし	なし	なし	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.27	5.5	B
実施例15	条件3	20	なし	なし	なし	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.27	6	B
実施例16	条件3	20	なし	なし	なし	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.27	6	B
実施例17	条件3	20	なし	なし	なし	0.20	あり	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.27	5.5	B
実施例18	条件3	20	なし	なし	なし	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	TPB*1	0.27	6.5	B
実施例19	条件3	20	なし	なし	なし	0.20	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	TPB*1	0.27	6.5	B
実施例20	条件3	20	化合物1	あり	特殊共重合体(1)	0.10	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.17	6	A
比較例1	条件1	52	なし	なし	なし	0.41	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	-	0.48	3.5	B
比較例2	条件1	52	なし	なし	なし	0.41	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.48	4	B
比較例3	条件1	52	なし	なし	なし	0.41	なし	一般式(1)の シアニン色素	熱発色剤	ヨードニウム塩	-	0.48	4	B
比較例4	条件1	52	なし	なし	なし	0.41	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	化合物1	0.48	3.5	A
比較例5	条件1	52	化合物1	なし	なし	0.23	なし	一般式(1)の シアニン色素	なし	ヨードニウム塩	MB*2	0.65	2	A

*1: 1,3,5-トリフェニルベンゼン
*2: メレンブルー

産業上の利用可能性

[0271] 本発明によれば、露光後の可視画像の認識性に優れた機上現像可能な平板印刷版原稿、及びその印刷方法を提供できる。

[0272] 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。

本出願は、2012年03月29日出願の日本特許出願（特願2012-078095）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。

請求の範囲

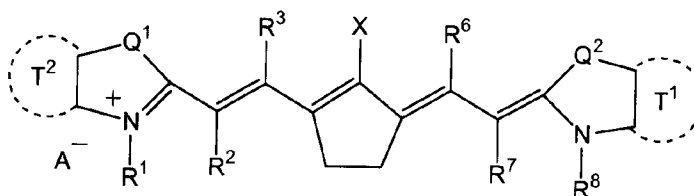
- [請求項1] 少なくとも白色基板と画像記録層とを有する平版印刷版原版であって、
- 前記白色基板は前記画像記録層を有する側の反射濃度が0.25以下であり、
- 前記画像記録層は赤外線吸収剤、オニウム塩系重合開始剤、重合性化合物、及び発色性化合物を含有し、印刷インキ及び湿し水の少なくともいずれかにより除去可能であることを特徴とする平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記白色基板が、アルミニウム支持体上に白色層を有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記白色層が、蛍光増白剤及び白色顔料の少なくともいずれかを含有することを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記白色層が蛍光増白剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記蛍光増白剤がスチルベン系化合物であることを特徴とする請求項4に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記白色層が無機親水性マトリックスを含有することを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記白色層が、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とを有するポリマーを含有することを特徴とする請求項2～6のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記白色基板が、急峻度 a_{45} が30%以下となるように粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。
- 〔 a_{45} は、波長0.2 μm 以上2 μm 以下の成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す。〕

[請求項9] 前記急峻度 a 4 5 が 3 0 % 以下となるように粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体と前記画像記録層との間に、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とアルミニウム支持体表面と相互作用する官能基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とを有するポリマーを含有することを特徴とする請求項 8 に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] 前記発色性化合物が下記一般式 (1) で表されるシアニン色素であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[化1]

一般式 (1)



式中、 R^1 及び R^8 は、それぞれ独立に一価の置換基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 X は、 $-NPh_2$ を表す。 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に $-NR^9$ 、硫黄原子、酸素原子又はジアルキルメチレン基を表す。 R^9 は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 T^1 および T^2 はそれぞれ独立に芳香環又は複素芳香環を表す。 A^- はアニオンを表す。

[請求項11] 前記オニウム塩系重合開始剤がヨードニウム塩又はスルホニウム塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] 前記発色性化合物が酸発色剤であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記発色性化合物が熱発色剤であることを特徴とする請求項 1 ～ 11

2 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項14] 前記画像記録層がボレート化合物を含有することを特徴とする請求項12又は13のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

[請求項15] 前記ボレート化合物がテトラフェニルボレートであることを特徴とする請求項14に記載の平版印刷版原版。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、次いで印刷インキと湿し水とを供給して画像記録層の未露光部を除去し、印刷することを特徴とする平版印刷版の印刷方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/11

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-349745 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraphs [0249], [0264] to [0297] (Family: none)	1, 10, 11, 16
Y	JP 2004-101892 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), paragraph [0063] (Family: none)	1, 10, 11, 16
A	JP 2007-203715 A (Fujifilm Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2013 (12.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-35459 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), (Family: none)	8, 9
A	JP 2006-7699 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 12 January 2006 (12.01.2006), (Family: none)	1-16
A	JP 2005-262708 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i,
G03F7/11(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2 0 0 5 - 3 4 9 7 4 5 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 5 . 1 2 . 2 2, 【特許請求の範囲】, 【0 2 4 9】, 【0 2 6 4】 - 【0 2 9 7】 (ファミリーなし)	1, 1 0, 1 1, 1 6
Y	J P 2 0 0 4 - 1 0 1 8 9 2 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 4 . 0 4 . 0 2, 【0 0 6 3】 (ファミリーなし)	1, 1 0, 1 1, 1 6
A	J P 2 0 0 7 - 2 0 3 7 1 5 A (富士フイルム株式会社) 2 0 0 7 . 0 8 . 1 6 (ファミリーなし)	1 - 1 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 1

2 C

9 2 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J P 2006-35459 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.02.09 (ファミリーなし)	8, 9
A	J P 2006-7699 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2006.01.12 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 2005-262708 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.09.29 (ファミリーなし)	1-16