



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114051459 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202080047455.2

(22) 申请日 2020.06.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114051459 A

(43) 申请公布日 2022.02.15

(30) 优先权数据
2019-122481 2019.06.28 JP
2019-158813 2019.08.30 JP
2019-169809 2019.09.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/025415 2020.06.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/262693 JA 2020.12.30

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 阪口彬

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.
B41N 1/08 (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01)
B41N 3/03 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2014079960 A, 2014.05.08
JP 2019064269 A, 2019.04.25
WO 2018159640 A1, 2018.09.07
WO 2019013268 A1, 2019.01.17
CN 1665686 A, 2005.09.07

审查员 蔡田甜

权利要求书6页 说明书101页 附图4页

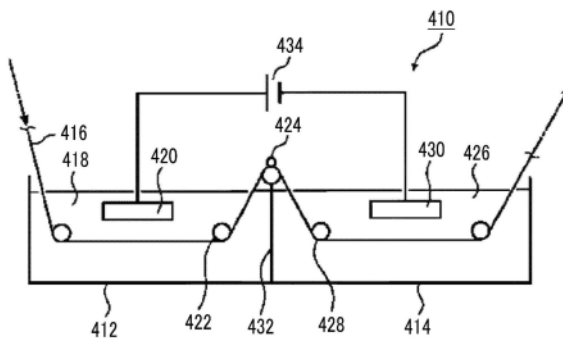
(54) 发明名称

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法
及平版印刷方法

(57) 摘要

本发明提供一种平版印刷版原版、以及使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法,该平版印刷版原版具有铝支承体及在上述铝支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂,在上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t<12\text{秒}$ 、或者上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒})>400\text{nF}$ 。另外,关于上述平版印刷版原版

的静电电容 C_p ,在25°C条件下,使上述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定。



1. 一种平版印刷版原版,其具有铝支承体及在所述铝支承体上的图像记录层,
所述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物、具有分散性基团的加成聚合型树脂及汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,

所述分散性基团包含由下述式Z表示的基团,

*-Q-W-Y式Z

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

在所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t < 12\text{秒}$,

另外,所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在25°C条件下使所述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值,t表示从所述测定部分被所述氯化钠水溶液覆盖的状态起经过的时间, $C_p(t)$ 表示t秒后的测定值。

2. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,
所述加成聚合型树脂为粘合剂聚合物。

3. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,
所述加成聚合型树脂包含粒子。

4. 根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,
在所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t < 6.5\text{秒}$ 。

5. 一种平版印刷版原版,其具有铝支承体及在所述铝支承体上的图像记录层,
所述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物、具有分散性基团的加成聚合型树脂及汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,

所述分散性基团包含由下述式Z表示的基团,

*-Q-W-Y式Z

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

所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒}) > 400\text{nF}$,

另外,所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在25°C条件下使所述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值, $C_p(0\text{秒})$ 表示所述测定部分刚被所述氯化钠水溶液覆盖之后的测定值。

6. 根据权利要求5所述的平版印刷版原版,其中,
所述加成聚合型树脂为粘合剂聚合物。

7. 根据权利要求5所述的平版印刷版原版,其中,
所述加成聚合型树脂包含粒子。

8. 根据权利要求5所述的平版印刷版原版,其中,
所述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒}) > 600\text{nF}$ 。

9. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,

所述图像记录层为最外层。

10. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述加成聚合型树脂包含具有由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元及由丙烯腈化合物形成的构成单元的树脂。

11. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述 δ_p 值为2.4~14的化合物的分子量为5000以下。

12. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述 δ_p 值为2.4~14的化合物具有亲水性基团。

13. 根据权利要求12所述的平版印刷版原版,其中,所述亲水性基团为选自两性离子结构、聚环氧烷结构、磺酸基、磺酸盐基、羧酸基、羧酸盐基、磷酸基及磷酸盐基中的至少一种结构。

14. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述分散性基团包含聚环氧烷结构。

15. 根据权利要求14所述的平版印刷版原版,其中,所述聚环氧烷结构包含聚环氧丙烷结构。

16. 根据权利要求14所述的平版印刷版原版,其中,所述聚环氧烷结构包含聚环氧乙烷结构和聚环氧丙烷结构。

17. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 110° 以下。

18. 根据权利要求17所述的平版印刷版原版,其中,所述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 80° 以下。

19. 根据权利要求18所述的平版印刷版原版,其中,所述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 50° 以下。

20. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述铝支承体上的层包含羟基羧酸或其盐。

21. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版,其中,所述羟基羧酸或其盐包含具有2个以上的羟基的化合物。

22. 根据权利要求20所述的平版印刷版原版,其中,所述羟基羧酸或其盐包含具有3个以上的羟基的化合物。

23. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述聚合引发剂包含给电子型聚合引发剂。

24. 根据权利要求23所述的平版印刷版原版,其中,所述红外线吸收剂的HOMO-所述给电子型聚合引发剂的HOMO值为0.70eV以下。

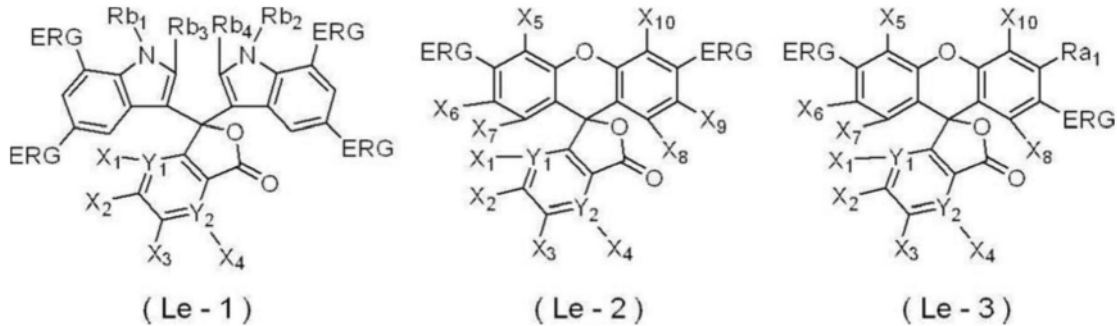
25. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其中,所述图像记录层还包含成色剂。

26. 根据权利要求25所述的平版印刷版原版,其中,所述成色剂为酸成色剂。

27. 根据权利要求26所述的平版印刷版原版,其中,所述酸成色剂为隐色色素。

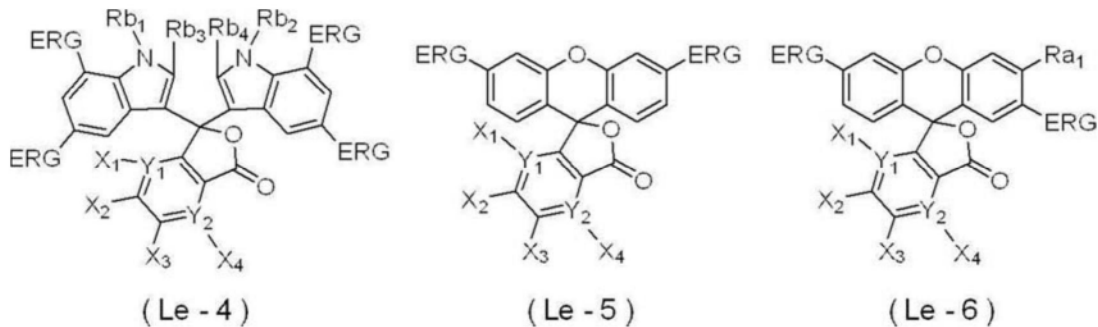
28. 根据权利要求27所述的平版印刷版原版, 其中,
所述隐色色素为具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素。

29. 根据权利要求28所述的平版印刷版原版, 其中,
所述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的任意个表示的化合物,



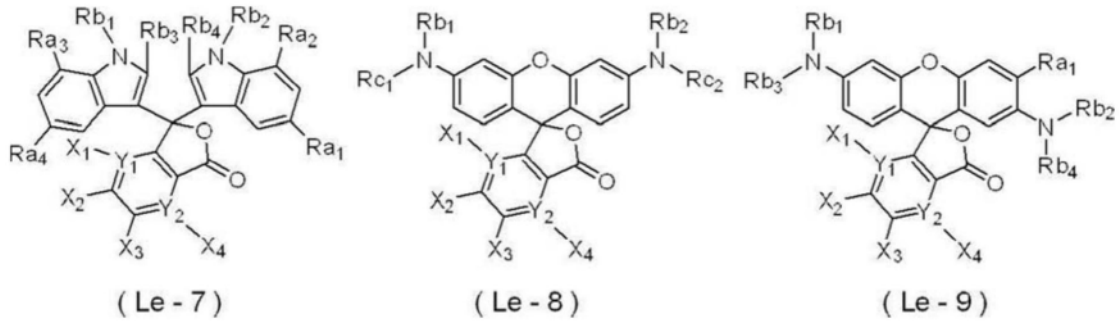
式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中, ERG 分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或一价的有机基团, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示 C 或 N, 在 Y_1 为 N 的情况下, X_1 不存在, 在 Y_2 为 N 的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基。

30. 根据权利要求28所述的平版印刷版原版, 其中,
所述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) 中的任意个表示的化合物,



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

31. 根据权利要求28所述的平版印刷版原版, 其中,
所述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) 中的任意个表示的化合物,



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

32. 根据权利要求 31 所述的平版印刷版原版, 其中,

$Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地为烷氧基。

33. 根据权利要求 31 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由所述式 (Le-8) 表示的化合物。

34. 根据权利要求 33 所述的平版印刷版原版, 其中,

$X_1 \sim X_4$ 为氢原子, Y_1 及 Y_2 为 C。

35. 根据权利要求 33 所述的平版印刷版原版, 其中,

Rb_1 及 Rb_2 分别独立地为烷基。

36. 根据权利要求 1 或 5 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述红外线吸收剂具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为 16 以上、 δ_p 为 16 以上且 32 以下、并且 δ_h 为 δ_p 的 60% 以下的有机阴离子。

37. 根据权利要求 1 或 5 所述的平版印刷版原版, 其中,

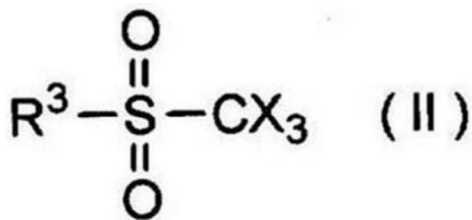
所述聚合引发剂包含受电子型聚合引发剂。

38. 根据权利要求 37 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述受电子型聚合引发剂具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为 16 以上、 δ_p 为 16 以上且 32 以下、并且 δ_h 为 δ_p 的 60% 以下的有机阴离子。

39. 根据权利要求 37 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述受电子型聚合引发剂包含由下述式 (II) 表示的化合物,



式 (II) 中, X 表示卤原子, R^3 表示芳基。

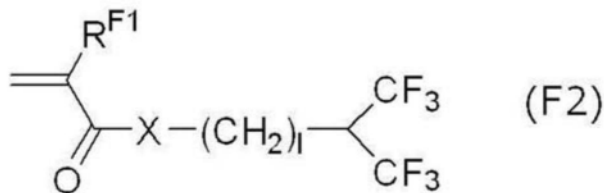
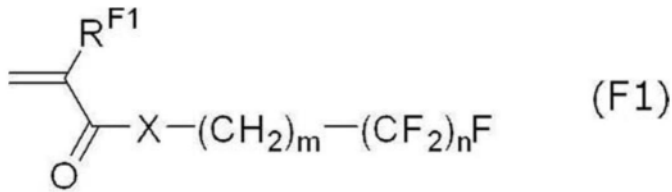
40. 根据权利要求 1 或 5 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述图像记录层还含有聚乙烯醇缩醛。

41. 根据权利要求 1 或 5 所述的平版印刷版原版, 其中,

所述图像记录层还包含含有氟代脂肪族基团的共聚物。

42. 根据权利要求41所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述含有氟代脂肪族基团的共聚物具有由下述式 (F1) 及下述式 (F2) 中的任意个所表示的化合物形成的构成单元,



式 (F1) 及 (F2) 中, R^{F1} 分别独立地表示氢原子或甲基, X 分别独立地表示氧原子、硫原子或 $-\text{N}(\text{R}^{\text{F2}})-$, m 表示 1~6 的整数, n 表示 1~10 的整数, l 表示 0~10 的整数, R^{F2} 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。

43. 根据权利要求42所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述含有氟代脂肪族基团的共聚物还具有由选自聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯中的至少一种化合物形成的构成单元。

44. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述聚合性化合物包含烯属不饱和键值为 5.0mmol/g 以上的化合物。

45. 根据权利要求44所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述烯属不饱和键值为 5.0mmol/g 以上的化合物是由下述式 (I) 表示的化合物,
 式 (I): $\text{X}-(\text{Y})_n$

式 (I) 中, X 表示具有氢键性基团的 n 价的有机基团, Y 表示具有 2 个以上的烯属不饱和基团的 1 价的基团, n 表示 2 以上的整数, X 的分子量 / (Y 的分子量 $\times n$) 为 1 以下。

46. 根据权利要求44所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述烯属不饱和键值为 5.0mmol/g 以上的化合物具有选自加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构中的至少一种结构。

47. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述聚合性化合物包含具有 1 个或 2 个烯属不饱和基团的化合物。

48. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述铝支承体具有铝板及配置于所述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,
 微孔的所述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过 10nm 且为 100nm 以下,
 所述阳极氧化皮膜的所述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为 70~100。

49. 根据权利要求48所述的平版印刷版原版, 其中,
 所述微孔由大径孔部和小径孔部构成, 所述大径孔部从所述阳极氧化皮膜表面延伸至深度 10nm~1000nm 的位置, 所述小径孔部与所述大径孔部的底部连通, 且从连通位置延伸

至深度20nm~2000nm的位置,

所述大径孔部的所述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~100nm,

所述小径孔部的所述连通位置处的平均直径为13nm以下。

50. 根据权利要求1或5所述的平版印刷版原版,其为机上显影型平版印刷版原版。

51. 一种平版印刷版的制作方法,其包括:

将权利要求1至50中任一项所述的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;及

在印刷机上供给选自印刷墨液及润版液中的至少一者来去除非图像部的图像记录层的工序。

52. 根据权利要求51所述的平版印刷版的制作方法,其中,

相比于所述曝光之前的所述平版印刷版原版的所述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,所述曝光之后的所述最外层表面的基于空中水滴法的接触角更大。

53. 根据权利要求51所述的平版印刷版的制作方法,其中,

相比于所述曝光之前的所述平版印刷版原版的所述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,所述曝光之后的所述最外层表面的基于空中水滴法的接触角大 10° 以上。

54. 一种平版印刷方法,其包括:

将权利要求1至50中任一项所述的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;

供给选自印刷墨液及润版液中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序;及

使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

55. 根据权利要求54所述的平版印刷方法,其中,

相比于所述曝光之前的所述平版印刷版原版的所述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,所述曝光之后的所述最外层表面的基于空中水滴法的接触角更大。

56. 根据权利要求54所述的平版印刷方法,其中,

相比于所述曝光之前的所述平版印刷版原版的所述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,所述曝光之后的所述最外层表面的基于空中水滴法的接触角大 10° 以上。

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法及其平版印刷方法

技术领域

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

背景技术

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

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

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

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

[0006] 作为以往的平版印刷版原版,例如,可举出专利文献1或专利文献2中所记载的平版印刷版原版。

[0007] 在专利文献1中记载了一种负型平版印刷版原版,其包括基板及配置于上述基板上的负型图像形成层,该负型平版印刷版原版中,上述图像形成层能够通过平版印刷用墨液或润版液、或者平版印刷用墨液和润版液这两者来去除,上述图像形成层具有(A)至少一种自由基聚合性化合物、(B)至少一种自由基聚合引发剂及(C)具有自由基聚合性基团的多糖骨架,包含与(A)不同的至少一种聚合物。

[0008] 并且,在专利文献2中记载了一种平版印刷版原版,其特征在于,在支承体上依次具有能够通过水或水性成分去除的图像记录层及外涂层,该平版印刷版原版中,上述外涂层中所包含的所有聚合物成分中的50质量%以上的聚合物成分是质均分子量为11万以上的聚合物。

[0009] 专利文献1:日本特表2018-508385号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2013-199130号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 本发明的实施方式欲解决的课题在于提供一种机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性优异的平版印刷版原版。

[0013] 本发明的另一实施方式欲解决的课题在于提供一种使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 在用于解决上述课题的方式中包括以下方式。

[0016] <1>一种平版印刷版原版,其具有铝支承体及在上述铝支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂,在上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t<12\text{秒}$ 。

[0017] 另外,上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在 25°C 条件下使上述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值, t 表示从上述测定部分被上述氯化钠水溶液覆盖的状态起经过的时间, $C_p(t)$ 表示 t 秒后的测定值。

[0018] <2>根据<1>所述的平版印刷版原版,其中,

[0019] 上述加成聚合型树脂为粘合剂聚合物。

[0020] <3>根据<1>所述的平版印刷版原版,其中,

[0021] 上述加成聚合型树脂包含粒子。

[0022] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0023] 在上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t<6.5\text{秒}$ 。

[0024] <5>一种平版印刷版原版,其具有铝支承体及在上述铝支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂,上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒})>400\text{nF}$ 。

[0025] 另外,上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在 25°C 条件下使上述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值, $C_p(0\text{秒})$ 表示上述测定部分刚被上述氯化钠水溶液覆盖之后的测定值。

[0026] <6>根据<5>所述的平版印刷版原版,其中,

[0027] 上述加成聚合型树脂为粘合剂聚合物。

[0028] <7>根据<5>所述的平版印刷版原版,其中,

[0029] 上述加成聚合型树脂包含粒子。

[0030] <8>根据<5>至<7>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0031] 上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒})>600\text{nF}$ 。

[0032] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0033] 上述图像记录层为最外层。

[0034] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0035] 上述加成聚合型树脂包含具有由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元及由丙烯酸腈化合物形成的构成单元的树脂。

[0036] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0037] 上述图像记录层包含汉森溶解度参数中的 δ_p 值为 $2.4\sim 14$ 的化合物。

- [0038] <12>根据<11>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0039] 上述 δp 值为2.4~14的化合物的分子量为5,000以下。
- [0040] <13>根据<11>或<12>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0041] 上述 δp 值为2.4~14的化合物具有亲水性基团。
- [0042] <14>根据<13>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0043] 上述亲水性基团为选自两性离子结构、聚环氧烷结构、磺酸基、磺酸盐基、羧酸基、羧酸盐基、磷酸基及磷酸盐基中的至少一种结构。
- [0044] <15>根据<1>至<14>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0045] 上述分散性基团包含由下述式Z表示的基团。
- [0046] *-Q-W-Y式Z
- [0047] 式Z中,Q表示二价的连接基团,W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,W及Y中的任意个具有亲水性结构,*表示与其他结构的键合部位。
- [0048] <16>根据<1>至<15>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0049] 上述分散性基团包含聚环氧烷结构。
- [0050] <17>根据<16>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0051] 上述聚环氧烷结构包含聚环氧丙烷结构。
- [0052] <18>根据<16>或<17>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0053] 上述聚环氧烷结构包括聚环氧乙烷结构和聚环氧丙烷结构。
- [0054] <19>根据<1>至<18>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0055] 上述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 110° 以下。
- [0056] <20>根据<19>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0057] 上述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 80° 以下。
- [0058] <21>根据<20>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0059] 上述铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角为 50° 以下。
- [0060] <22>根据<1>至<21>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0061] 上述铝支承体上的层包含羟基羧酸或其盐。
- [0062] <23>根据<22>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0063] 上述羟基羧酸或其盐包含具有2个以上的羟基的化合物。
- [0064] <24>根据<22>或<23>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0065] 上述羟基羧酸或其盐包含具有3个以上的羟基的化合物。
- [0066] <25>根据<1>至<24>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
- [0067] 上述聚合引发剂包含给电子型聚合引发剂。
- [0068] <26>根据<25>所述的平版印刷版原版,其中,
- [0069] 上述红外线吸收剂的HOMO-上述给电子型聚合引发剂的HOMO值为0.70eV以下。
- [0070] <27>根据<1>至<26>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0071] 上述图像记录层还包含成色剂。

[0072] <28>根据<27>所述的平版印刷版原版,其中,

[0073] 上述成色剂为酸成色剂。

[0074] <29>根据<28>所述的平版印刷版原版,其中,

[0075] 上述酸成色剂为隐色色素。

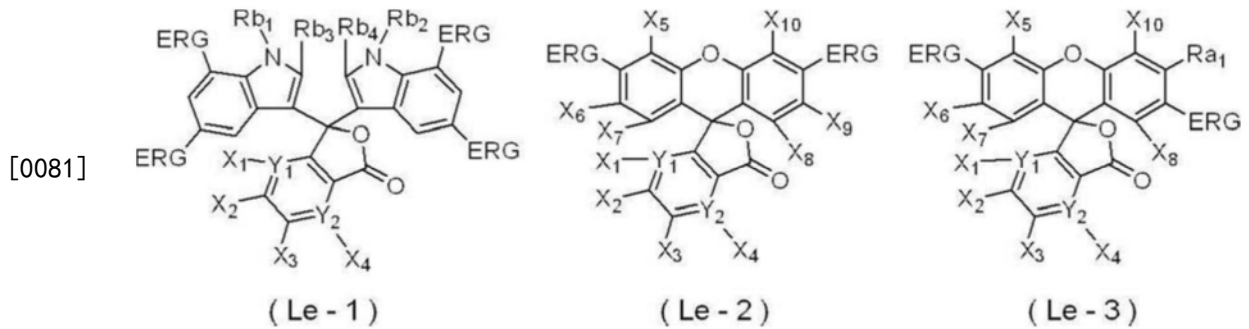
[0076] <30>根据<29>所述的平版印刷版原版,其中,

[0077] 上述隐色色素为具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素。

[0078] <31>根据<30>所述的平版印刷版原版,其中,

[0079] 上述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的任意个表示的化合物。

[0080] [化学式1]

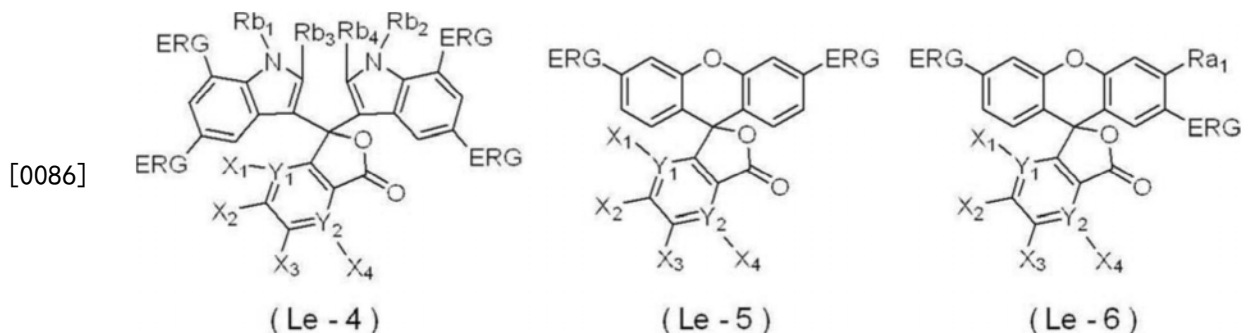


[0082] 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中, ERG 分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或一价的有机基团, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示 C 或 N, 在 Y_1 为 N 的情况下, X_1 不存在, 在 Y_2 为 N 的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0083] <32>根据<30>或<31>所述的平版印刷版原版,其中,

[0084] 上述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) 中的任意个表示的化合物。

[0085] [化学式2]

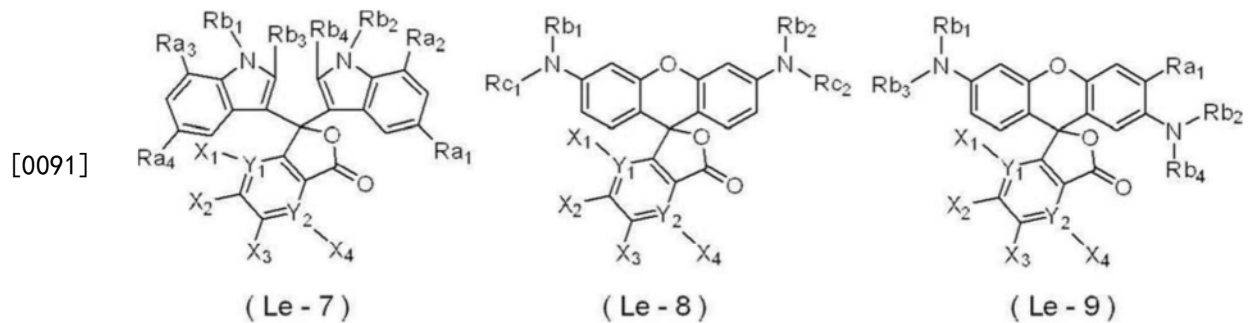


[0087] 式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) 中, ERG 分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示 C 或 N, 在 Y_1 为 N 的情况下, X_1 不存在, 在 Y_2 为 N 的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0088] <33>根据<30>至<32>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

[0089] 上述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由下述式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) 中的任意个表示的化合物。

[0090] [化学式3]



[0092] 式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) 中, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示 C 或 N, 在 Y_1 为 N 的情况下, X_1 不存在, 在 Y_2 为 N 的情况下, X_4 不存在, $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基, Rc_1 及 Rc_2 分别独立地表示芳基。

[0093] <34> 根据 <33> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0094] $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地为烷氧基。

[0095] <35> 根据 <33> 或 <34> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0096] 上述具有苯酞结构或茚烷结构的隐色色素为由上述式 (Le-8) 表示的化合物。

[0097] <36> 根据 <35> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0098] $X_1 \sim X_4$ 为氢原子, Y_1 及 Y_2 为 C。

[0099] <37> 根据 <35> 或 <36> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0100] Rb_1 及 Rb_2 分别独立地为烷基。

[0101] <38> 根据 <1> 至 <37> 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中,

[0102] 上述红外线吸收剂具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为 16 以上、 δ_p 为 16 以上且 32 以下、并且 δ_h 为 δ_p 的 60% 以下的有机阴离子。

[0103] <39> 根据 <1> 至 <38> 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中,

[0104] 上述聚合引发剂包含受电子型聚合引发剂。

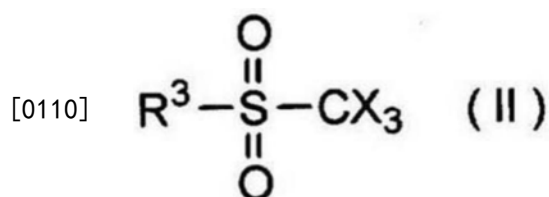
[0105] <40> 根据 <39> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0106] 上述受电子型聚合引发剂具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为 16 以上、 δ_p 为 16 以上且 32 以下、并且 δ_h 为 δ_p 的 60% 以下的有机阴离子。

[0107] <41> 根据 <39> 或 <40> 所述的平版印刷版原版, 其中,

[0108] 上述受电子型聚合引发剂包含由下述式 (II) 表示的化合物。

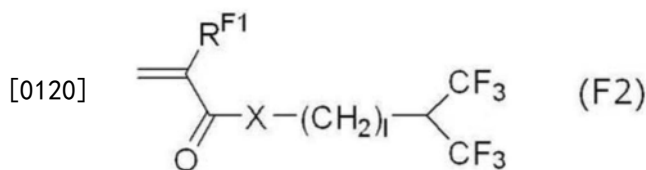
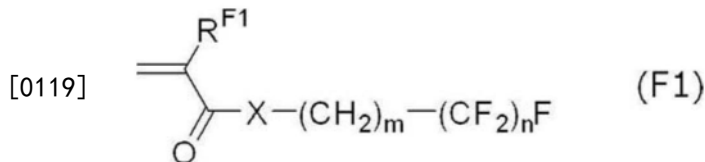
[0109] [化学式4]



[0111] 式 (II) 中, X 表示卤原子, R^3 表示芳基。

- [0112] <42>根据<1>至<41>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
 [0113] 上述图像记录层还含有聚乙烯醇缩醛作为粘合剂聚合物。
 [0114] <43>根据<1>至<42>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
 [0115] 上述图像记录层还包含含有氟代脂肪族基团的共聚物。
 [0116] <44>根据<43>所述的平版印刷版原版,其中,
 [0117] 上述含有氟代脂肪族基团的共聚物具有由下述式(F1)及下述式(F2)中的任意个所表示的化合物形成的构成单元。

[0118] [化学式5]



[0121] 式(F1)及(F2)中, R^{F1} 分别独立地表示氢原子或甲基, X 分别独立地表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{F2})-$, m 表示1~6的整数, n 表示1~10的整数, l 表示0~10的整数, R^{F2} 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

- [0122] <45>根据<44>所述的平版印刷版原版,其中,
 [0123] 上述含有氟代脂肪族基团的共聚物还具有由选自包括聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯的组中的至少一种化合物形成的构成单元。
 [0124] <46>根据<1>至<45>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
 [0125] 上述聚合性化合物包含烯属不饱和键值为5.0mmol/g以上的化合物。
 [0126] <47>根据<46>所述的平版印刷版原版,其中,
 [0127] 上述烯属不饱和键值为5.0mmol/g以上的化合物是由下述式(I)表示的化合物。
 [0128] 式(I): $X-(Y)_n$

[0129] 式(I)中, X 表示具有氢键性基团的 n 价的有机基团, Y 表示具有2个以上的烯属不饱和基团的1价的基团, n 表示2以上的整数, X 的分子量/(Y 的分子量 $\times n$)为1以下。

- [0130] <48>根据<46>或<47>所述的平版印刷版原版,其中,
 [0131] 上述烯属不饱和键值为5.0mmol/g以上的化合物具有选自包括加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构。

- [0132] <49>根据<1>至<48>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
 [0133] 上述聚合性化合物包含具有1个或2个烯属不饱和基团的化合物。
 [0134] <50>根据<1>至<49>中任一项所述的平版印刷版原版,其中,
 [0135] 上述铝支承体具有铝板及配置于上述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,微孔的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过10nm且100nm以下,上述阳极氧化皮膜的上述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为70~100。

- [0136] <51>根据<50>所述的平版印刷版原版,其中,

[0137] 上述微孔由大径孔部和小径孔部构成,上述大径孔部从上述阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1,000nm的位置,上述小径孔部与上述大径孔部的底部连通,且从连通位置延伸至深度20nm~2,000nm的位置,上述大径孔部的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~100nm,上述小径孔部的上述连通位置处的平均直径为13nm以下。

[0138] <52>根据<1>至<51>中任一项所述的平版印刷版原版,其为机上显影型平版印刷版原版。

[0139] <53>一种平版印刷版的制作方法,其包括:将<1>至<52>中任一项所述的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;及在印刷机上供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者来去除非图像部的图像记录层的工序。

[0140] <54>根据<53>所述的平版印刷版的制作方法,其中,

[0141] 相比于上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角更大。

[0142] <55>根据<53>或<54>所述的平版印刷版的制作方法,其中,

[0143] 相比于上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角大10°以上。

[0144] <56>一种平版印刷方法,其包括:将<1>至<52>中任一项所述的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序;及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

[0145] <57>根据<56>所述的平版印刷方法,其中,

[0146] 相比于上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角更大。

[0147] <58>根据<56>或<57>所述的平版印刷方法,其中,

[0148] 相比于上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角,上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角大10°以上。

[0149] 发明效果

[0150] 根据本发明的实施方式,能够提供一种机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性优异的平版印刷版原版。

[0151] 并且,根据本发明的另一实施方式,能够提供一种使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法。

附图说明

[0152] 图1是铝支承体的一实施方式的示意性剖视图。

[0153] 图2是铝支承体的另一实施方式的示意性剖视图。

[0154] 图3是表示铝支承体的制造方法中的电化学粗糙化处理中所使用的交变波形电流

波形图的一例的曲线图。

[0155] 图4是表示铝支承体的制造方法中的使用了交流电的电化学粗糙化处理中的径向型单元的一例的侧视图。

[0156] 图5是表示具有阳极氧化皮膜的铝支承体的制造方法中的使用了交流电的电化学粗糙化处理中的径向型单元的一例的侧视图。

具体实施方式

[0157] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明是基于本发明的代表性实施方式来进行的,但本发明并不限于这种实施方式。

[0158] 另外,本说明书中,表示数值范围的“~”以将其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含的含义进行使用。

[0159] 在本发明中阶段性记载的数值范围中,在一个数值范围内记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围内,该数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0160] 并且,本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有取代及未取代的标记不仅包含不具有取代基的基团,而且还包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未取代烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0161] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”为用作包含丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的含义的术语,“(甲基)丙烯酰基”为用作包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的含义的术语。

[0162] 并且,本说明书中的“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的预期目的,则也包括在本术语中。并且,本发明中,“质量%”与“重量%”的定义相同,且“质量份”与“重量份”的定义相同。

[0163] 而且,本发明中,两种以上的优选方式的组合为更优选方式。

[0164] 并且,只要无特别说明,则本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)为通过使用了TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(均为TOSOH CORPORATION制造的商品名称)的管柱的凝胶渗透色谱(GPC)分析装置,并通过溶剂THF(四氢呋喃)、差示折射计检测,并作为标准物质而使用聚苯乙烯换算的分子量。

[0165] 本说明书中,“平版印刷版原版”这一术语不仅包含平版印刷版原版,而且包含废弃版原版。并且,“平版印刷版”这一术语不仅包含根据需要需将平版印刷版原版经由曝光、显影等的操作而制作的平版印刷版,而且包含废弃版。在废弃版原版的情况下,未必需要曝光、显影的操作。另外,废弃版是指例如在彩色报纸印刷中以单色或双色对一部分版面进行印刷的情况下,用于安装于未使用的印版滚筒上的平版印刷版原版。

[0166] 以下,对本发明进行详细说明。

[0167] (平版印刷版原版)

[0168] 本发明所涉及的平版印刷版原版的实施方式具有铝支承体及在上述铝支承体上形成的图像记录层,上述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂,在上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,满足 $t<12\text{秒}$ 。

[0169] 另外,上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在25°C条件下使上述图像记录层的

至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值, t 表示从上述测定部分被上述氯化钠水溶液覆盖的状态起经过的时间, $C_p(t)$ 表示 t 秒后的测定值。

[0170] 本发明所涉及的平版印刷版原版的第二实施方式具有铝支承体及在上述铝支承体上形成的图像记录层, 上述图像记录层包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂, 上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒}) > 400\text{nF}$ 。

[0171] 另外, 上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为在 25°C 条件下使上述图像记录层的至少测定部分与2质量%氯化钠水溶液接触来测定的值, $C_p(0\text{秒})$ 表示上述测定部分刚被上述氯化钠水溶液覆盖之后的测定值。

[0172] 另外, 本说明书中, 只要无特别说明, 则在简称为“本实施方式所涉及的平版印刷版原版”的情况下, 对上述第一实施方式及上述第二实施方式这两者进行叙述。并且, 只要无特别说明, 则在简称为“图像记录层”等的情况下, 对上述第一实施方式及上述第二实施方式这两者的图像记录层等进行叙述。

[0173] 并且, 本发明所涉及的平版印刷版原版为负型平版印刷版原版, 并且能够优选用作机上显影用平版印刷版原版。

[0174] 本发明人进行深入研究的结果, 发现了通过采用上述结构, 能够提供一种机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性优异的平版印刷版原版。

[0175] 可获得上述效果的详细机理虽然不明确, 但推测如下。

[0176] 推断为, 上述图像记录层包含具有分散性基团的加成聚合型树脂, 在上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒}) = 0.95$ 的情况下, 满足 $t < 12\text{秒}$ 或满足 $C_p(0\text{秒}) > 400\text{nF}$, 由此对上述图像记录层的水的渗透性优异, 机上显影性优异, 并且在图像部中, 具有分散性基团的加成聚合型树脂通过由曝光引起的红外线吸收剂等的发热而使分散性基团向上述图像记录层的表面侧移动, 表面侧变得更疏水性, 所获得的平版印刷版的着墨性优异。

[0177] 本发明中, 关于上述平版印刷版原版的静电电容 C_p , 使用HIOKI E.E.CO RPORATION制造的3522-50LCR HiTESTER按下述步骤进行测定。

[0178] 在曝光之前的平版印刷版原版中的上述图像记录层侧的表面粘贴 $1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的空窗的密封件, 以免水从除窗部以外渗入。在 25°C 条件下, 将上述平版印刷版原版从窗部(测定部分)完全浸渍于2质量%氯化钠水溶液中的状态开始测定静电电容。并且, 除了窗部以外, 上述平版印刷版原版设为未浸渍于氯化钠水溶液中的状态。测定电极分别设置在浸渍于上述氯化钠水溶液中的图像记录层未被涂布的铝支承体及未与2质量%氯化钠水溶液接触的上述平版印刷版原版的铝支承体侧的背面。另外, 关于上述图像记录层未被涂布的铝支承体, 使用与上述平版印刷版原版中所使用的铝支承体相同的铝支承体。 $C_p(t)$ 表示从上述测定部分刚被上述氯化钠水溶液覆盖起经 t 秒之后的静电电容的值。

[0179] 关于本发明所涉及的平版印刷版原版的第二实施方式中的上述平版印刷版原版的静电电容 C_p , 在设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒}) = 0.95$ 的情况下, 满足 $t < 12\text{秒}$, 从机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性的观点出发, 上述 t 优选为10秒以下, 更优选为9秒以下, 进一步优选为7秒以下, 尤其优选为6.5秒以下。

[0180] 关于本发明所涉及的平版印刷版原版的第二实施方式中的上述平版印刷版原版

的静电电容 C_p ,在设为 $C_p(t)/C_p(20\text{秒})=0.95$ 的情况下,从机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性的观点出发,优选满足 $t<12\text{秒}$,上述 t 更优选为 10秒 以下,进一步优选为 9秒 以下,尤其优选为 7秒 以下,最优选小于 6.5秒 。

[0181] 并且,本发明所涉及的平版印刷版原版中的上述图像记录层中的上述 t 优选为 1秒 以上,更优选为 2秒 以上。

[0182] 本发明所涉及的平版印刷版原版的第二实施方式中的上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 满足 $C_p(0\text{秒})>400\text{nF}$,从机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性的观点出发,上述 $C_p(0\text{秒})$ 优选为超过 500nF 的值,更优选为 550nF 以上,进一步优选为超过 600nF 的值,尤其优选为 650nF 以上且 $1,000\text{nF}$ 以下。

[0183] 从机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性的观点出发,本发明所涉及的平版印刷版原版的第二实施方式中的上述平版印刷版原版的静电电容 C_p 优选满足 $C_p(0\text{秒})>400\text{nF}$,上述 $C_p(0\text{秒})$ 更优选为超过 500nF 的值,进一步优选为 550nF 以上,尤其优选为超过 600nF 的值,最优选为 650nF 以上且 $1,000\text{nF}$ 以下。

[0184] 作为满足上述静电电容 C_p 的的方法,并无特别限制,但优选举出以下所示的各方面。

[0185] 上述图像记录层优选包含加成聚合型树脂的粒子。

[0186] 并且,作为上述图像记录层中所包含的加成聚合型树脂,优选包含具有由丙烯腈化合物形成的构成单元的树脂,更优选包含具有由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元及由丙烯腈化合物形成的构成单元的树脂。

[0187] 而且,上述分散性基团优选为酸基或具有聚环氧烷结构的基团,更优选为磺基或具有聚环氧烷结构的基团,尤其优选为具有聚环氧烷结构的基团。

[0188] 并且,上述图像记录层优选包含后述的汉森溶解度参数中的 δ_p 值为 $12.3\sim 26.0$ 的化合物。

[0189] 而且,上述 δ_p 值为 $2.4\sim 14$ 的化合物优选为具有亲水性基团的化合物,更优选为具有酸基的化合物,进一步优选为具有磺基的化合物。

[0190] <图像记录层>

[0191] 本发明所涉及的平版印刷版原版具有形成于铝支承体上的图像记录层,并且包含红外线吸收剂、聚合引发剂、聚合性化合物及具有分散性基团的加成聚合型树脂。

[0192] 从印刷耐久性及感光性的观点出发,本发明中所使用的图像记录层优选还包含受电子型聚合引发剂作为上述聚合引发剂。

[0193] 本发明中所使用的图像记录层还可以包含酸成色剂以在显影之前确认曝光部。

[0194] 关于本发明所涉及的平版印刷版原版,从机上显影性的观点出发,优选图像记录层的未曝光部能够通过选自包括润版液及印刷墨液的组中的至少1个来去除。

[0195] 并且,从着墨性的观点出发,本发明所涉及的平版印刷版原版中的上述图像记录层优选为最外层。

[0196] 以下,对图像记录层中所包含的各成分的详细内容进行说明。

[0197] -具有分散性基团的加成聚合型树脂-

[0198] 本发明中的图像记录层包含具有分散性基团的加成聚合型树脂(以下,还简称为“加成聚合型树脂”)。

[0199] 本发明中的加成聚合型树脂可以为不是粒子形状的粘结树脂(粘合剂聚合物),也可以为粒子,但从着墨性的观点出发,优选为粒子,并且从通过涂布制成图像记录层时的涂布液稳定性的观点出发,优选为粘合剂聚合物(非粒子)。

[0200] (分散性基团)

[0201] 上述加成聚合型树脂具有分散性基团,优选具备具有分散性基团的构成单元。

[0202] 作为上述分散性基团,例如,可举出羧基、磺基等酸基、羟基、氨基、碳原子数为8以上的长链烷基、具有聚环氧烷结构等的基团。

[0203] 其中,优选酸基或具有聚环氧烷结构的基团,更优选磺基或具有聚环氧烷结构的基团,尤其优选具有聚环氧烷结构的基团。

[0204] 并且,从机上显影性及机上显影时的显影残渣抑制性的观点出发,作为上述聚环氧烷结构,优选具有聚环氧丙烷结构,更优选具有聚环氧乙烷结构及聚环氧丙烷结构。

[0205] 并且,作为上述分散性基团,从印刷耐久性、着墨性及机上显影性的观点出发,优选包含由下述式Z表示的基团。

[0206] * -Q-W-Y式Z

[0207] 式Z中,Q表示二价的连接基团,W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,W及Y中的任意个具有亲水性结构,*表示与其他结构的键合部位。

[0208] 上述式Z中的Q优选为碳原子数1~20的二价的连接基团,更优选为碳原子数1~10的二价的连接基团。

[0209] 并且,上述式Z中的Q优选为亚烷基、亚芳基、酯键、酰胺键或将它们组合2个以上而得的基团,更优选为亚苯基、酯键或酰胺键。

[0210] 上述式Z的W中的具有亲水性结构的二价的基团优选聚亚烷氧基或在聚亚烷氧基的一个末端键合有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^{\text{W}}$ -的基团。另外, R^{W} 表示氢原子或烷基。

[0211] 上述式Z的W中的具有疏水性结构的二价的基团优选为 $-\text{R}^{\text{WA}}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{\text{WN}}-\text{R}^{\text{WA}}-\text{NR}^{\text{W}}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 或 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}^{\text{WA}}-\text{O}-$ 。另外, R^{WA} 分别独立地表示碳原子数6~120的直链、支链或环状亚烷基、碳原子数6~120的卤代亚烷基、碳原子数6~120的亚芳基、碳原子数6~120的亚烷基芳基(alkarylenegroup)(从烷基芳基除去1个氢原子而得的二价的基团)或碳原子数6~120的亚芳烷基。

[0212] 上述式Z的Y中的具有亲水性结构的一价的基团优选为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、在末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基或者末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基的另一个末端键合有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{\text{W}})-$ 的基团。

[0213] 上述式Z的Y中的具有疏水性结构的一价的基团优选为碳原子数6~120的直链、支链或环状烷基、碳原子数6~120的卤代烷基、碳原子数6~120的芳基、碳原子数6~120的烷芳基(烷基芳基)、碳原子数6~120的芳烷基、 $-\text{OR}^{\text{WB}}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{\text{WB}}$ 或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{\text{WB}}$ 。 R^{WB} 表示具有6~20个碳原子数的烷基。

[0214] 由上述式Z表示的基团中,从印刷耐久性、着墨性及机上显影性的观点出发,更优选W为具有亲水性结构的二价的基团,更优选Q为亚苯基、酯键或酰胺键,W为聚亚烷氧基,Y为末端是氢原子或烷基的聚亚烷氧基。

[0215] 从着墨性及机上显影性的观点出发,加成聚合型树脂优选具有由芳香族乙烯基化

合物形成的构成单元及由丙烯腈化合物形成的构成单元。

[0216] (由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元)

[0217] 加成聚合型树脂具有由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元。

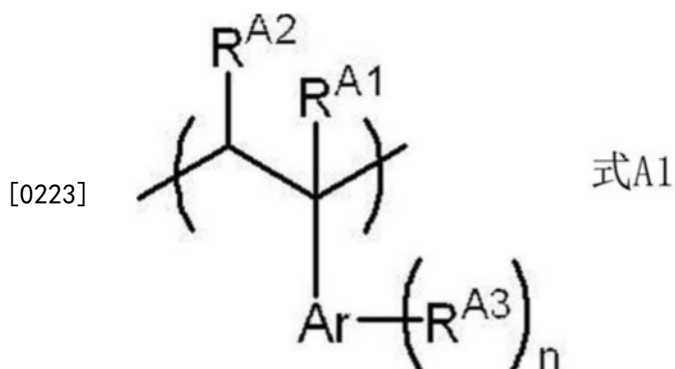
[0218] 作为芳香族乙烯基化合物,只要是具有在芳香环键合有乙烯基的结构化合物即可,但可举出苯乙烯化合物、乙烯基萘化合物等,优选苯乙烯化合物,更优选苯乙烯。

[0219] 作为苯乙烯化合物,可举出苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基- β -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及对甲氧基- β -甲基苯乙烯等,优选举出苯乙烯。

[0220] 作为乙烯基萘化合物,可举出1-乙烯基萘、甲基-1-乙烯基萘、 β -甲基-1-乙烯基萘、4-甲基-1-乙烯基萘、4-甲氧基-1-乙烯基萘等,优选举出1-乙烯基萘。

[0221] 并且,作为由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元,优选举出由下述式A1表示的构成单元。

[0222] [化学式6]



[0224] 式A1中, R^{A1} 及 R^{A2} 分别独立地表示氢原子或烷基,Ar表示芳香环基, R^{A3} 表示取代基,n表示Ar的最大取代基数以下的整数。

[0225] 式A1中, R^{A1} 及 R^{A2} 分别独立地优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选均为氢原子。

[0226] 式A1中,Ar优选为苯环或萘环,更优选为苯环。

[0227] 式A1中, R^{A3} 优选为烷基或烷氧基,更优选为碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的烷氧基,进一步优选为甲基或甲氧基。

[0228] 式A1中,在存在多个 R^{A3} 的情况下,多个 R^{A3} 可以相同,也可以分别不同。

[0229] 式A1中,n优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0230] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的由芳香族乙烯基化合物形成的构成单元的含量优选为15质量%~85质量%,更优选为30质量%~70质量%。

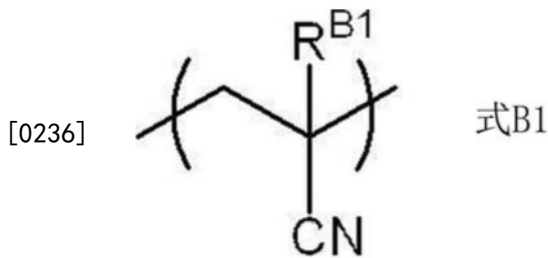
[0231] (由丙烯腈化合物形成的构成单元)

[0232] 加成聚合型树脂具有由丙烯腈化合物形成的构成单元。

[0233] 作为丙烯腈化合物,可举出(甲基)丙烯腈等,优选举出丙烯腈。

[0234] 并且,作为由丙烯腈化合物形成的构成单元,优选举出由下述式B1表示的构成单元。

[0235] [化学式7]



[0237] 式B1中, R^{B1} 表示氢原子或烷基。

[0238] 式B1中, R^{B1} 优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0239] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的由丙烯腈化合物形成的构成单元的含量优选为15质量%~85质量%,更优选为30质量%~70质量%。

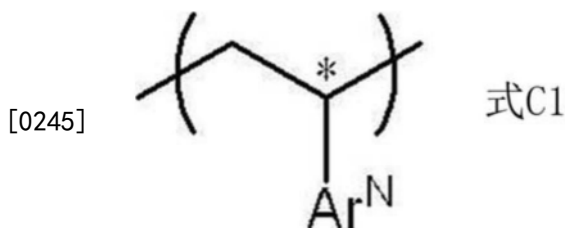
[0240] (由N-乙烯基杂环化合物形成的构成单元)

[0241] 从印刷耐久性及耐化学性的观点出发,加成聚合型树脂优选还具有由N-乙烯基杂环化合物形成的构成单元。

[0242] 作为N-乙烯基杂环化合物,例如,可举出N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基呋唑、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吩噻嗪、N-乙烯基琥珀酸酐亚胺、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基己内酰胺及N-乙烯基咪唑,优选N-乙烯基吡咯烷酮。

[0243] 并且,作为由N-乙烯基杂环化合物形成的构成单元,优选举出由下述式C1表示的构成单元。

[0244] [化学式8]



[0246] 式C1中, Ar^N 表示包含氮原子的杂环结构, Ar^N 中的氮原子与由*表示的碳原子键合。

[0247] 式C1中,由 Ar^N 表示的杂环结构优选为吡咯烷酮环、呋唑环、吡咯环、吩噻嗪环、琥珀酸酐亚胺环、邻苯二甲酰亚胺环、己内酰胺环及咪唑环,更优选为吡咯烷酮环。

[0248] 并且,由 Ar^N 表示的杂环结构可以具有公知的取代基。

[0249] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的由N-乙烯基杂环化合物形成的构成单元的含量优选为5质量%~50质量%,更优选为10质量%~40质量%。

[0250] (具有烯属不饱和基团的构成单元)

[0251] 加成聚合型树脂还可以具备具有烯属不饱和基团的构成单元。

[0252] 作为烯属不饱和基团,并无特别限定,但可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰胺基或(甲基)丙烯酰氧基等,从反应性的观点出发,优选为(甲基)丙烯酰氧基。

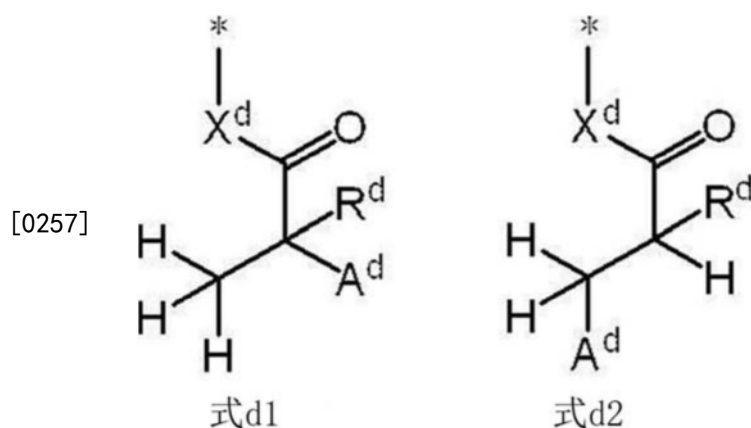
[0253] 具有烯属不饱和基团的构成单元能够通过高分子反应或共聚导入到加成聚合型树脂中。具体而言,例如,能够通过使具有环氧基及烯属不饱和基团的化合物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯等)与甲基丙烯酸等导入了具有羧基的构成单元的聚合物进行反应的方法、使具有异氰酸酯基及烯属不饱和基团的化合物(甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯等)与

导入了具有羟基等具有活性氢的基团的构成单元的聚合物进行反应的方法等来导入。

[0254] 并且,具有烯属不饱和基团的构成单元可以通过使具有羧基及烯属不饱和基团的化合物与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等导入了具有环氧基的构成单元的聚合物进行反应等的方法来导入到加成聚合型树脂中。

[0255] 而且,具有烯属不饱和基团的构成单元例如可以通过使用包含由下述式d1或下述式d2表示的部分结构的单体来导入到加成聚合型树脂中。具体而言,例如,在至少使用了上述单体的聚合之后,对于由下述式d1或下述式d2表示的部分结构,通过使用了碱化合物的脱离反应形成烯属不饱和基团,由此具有烯属不饱和基团的构成单元被导入到加成聚合型树脂中。

[0256] [化学式9]



[0258] 式d1及式d2中, R^d 表示氢原子或烷基, A^d 表示卤原子, X^d 表示-O-或 $-NR^N-$, R^N 表示氢原子或烷基,*表示与其他结构的键合部位。

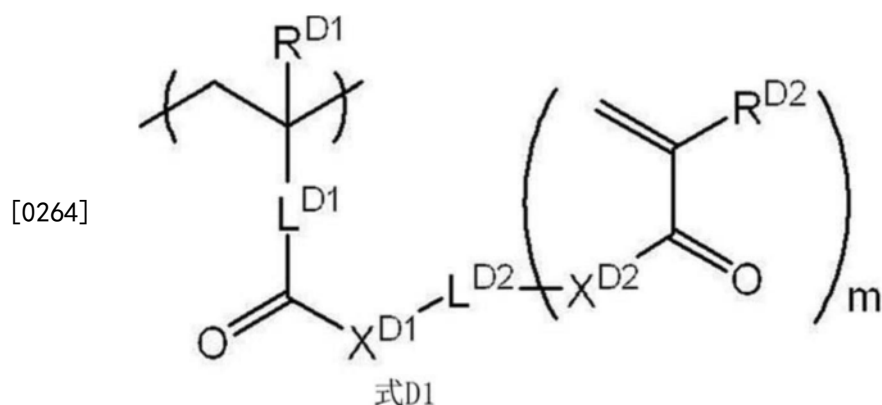
[0259] 式d1及式d2中, R^d 优选为氢原子或甲基。

[0260] 式d1及式d2中, A^d 优选为氯原子、溴原子或碘原子。

[0261] 式d1及式d2中, X^d 优选为-O-。在 X^d 表示 $-NR^N-$ 的情况下, R^N 优选氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选氢原子。

[0262] 作为具有烯属不饱和基团的构成单元,例如,可举出由下述式D1表示的构成单元。

[0263] [化学式10]



[0265] 式D1中, L^{D1} 表示单键或二价的连接基团, L^{D2} 表示 $m+1$ 价的连接基团, X^{D1} 及 X^{D2} 分别独立地表示-O-或 $-NR^N-$, R^N 表示氢原子或烷基, R^{D1} 及 R^{D2} 分别独立地表示氢原子或甲基, m 表示1以上的整数。

[0266] 式D1中, L^{D1} 优选为单键。在 L^{D1} 表示二价的连接基团的情况下, 优选亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的二价的基团, 更优选碳原子数2~10的亚烷基或亚苯基。

[0267] 式D1中, L^{D2} 优选由下述式D2~下述式D6中的任意个表示的基团。

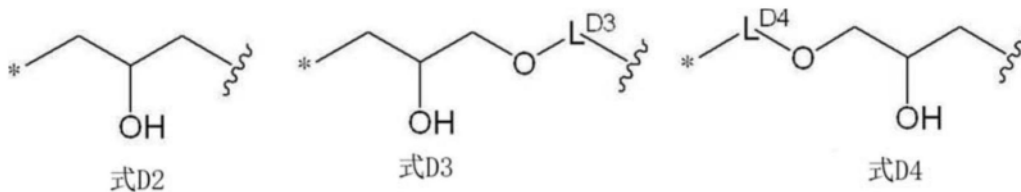
[0268] 式D1中, X^{D1} 及 X^{D2} 均优选为 -O-。并且, 在 X^{D1} 及 X^{D2} 中的至少一个表示 -NR^N- 的情况下, R^N 优选氢原子或碳原子数1~4的烷基, 更优选氢原子。

[0269] 式D1中, R^{D1} 优选为甲基。

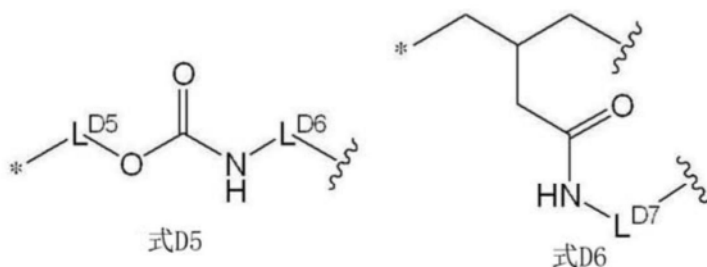
[0270] 式D1中, m个R^{D2}中的至少一个优选为甲基。

[0271] 式D1中, m优选为1~4的整数, 更优选为1或2, 进一步优选为1。

[0272] [化学式11]



[0273]



[0274] 式D2~式D6中, $L^{D3} \sim L^{D7}$ 表示二价的连接基团, L^{D5} 与 L^{D6} 可以不同, *表示与式D1中的 X^{D1} 的键合部位, 波浪线部表示与式D1中的 X^{D2} 的键合部位。

[0275] 式D3中, L^{D3} 优选为亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的基团, 更优选为碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基或它们中的2个以上键合而成的基团。

[0276] 式D4中, L^{D4} 优选为亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的基团, 更优选为碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基或它们中的2个以上键合而成的基团。

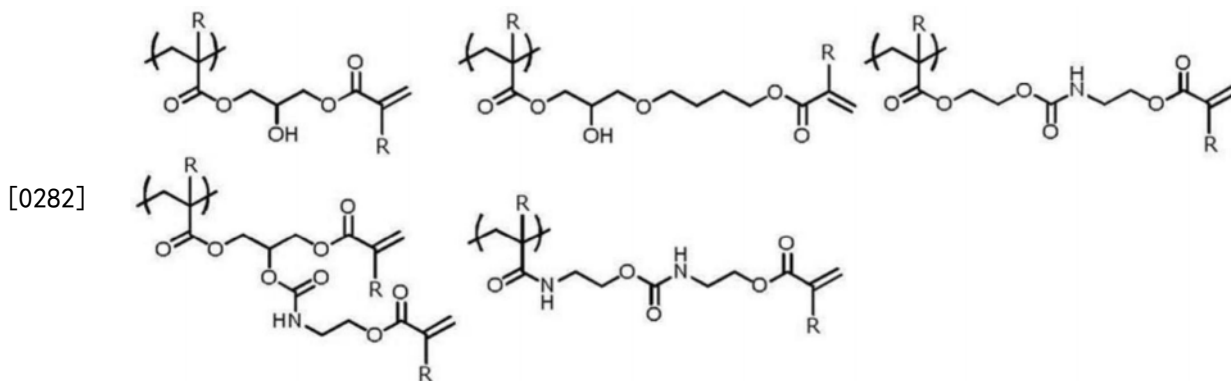
[0277] 式D5中, L^{D5} 优选为亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的基团, 更优选为碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基或它们中的2个以上键合而成的基团。

[0278] 式D6中, L^{D6} 优选为亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的基团, 更优选为碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基或它们中的2个以上键合而成的基团。

[0279] 式D7中, L^{D7} 优选为亚烷基、亚芳基或它们中的2个以上键合而成的基团, 更优选为碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基或它们中的2个以上键合而成的基团。

[0280] 下述示出具有烯属不饱和基团的构成单元的具体例, 但本发明所涉及的粘合剂聚合物中所包含的具有烯属不饱和基团的构成单元并不限于此。下述具体例中, R分别独立地表示氢原子或甲基。

[0281] [化学式12]



[0283] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的具有烯属不饱和基团的构成单元的含量优选为5质量%~60质量%,更优选为10质量%~30质量%。

[0284] (具有酸基的构成单元)

[0285] 加成聚合型树脂可以含有具有酸基的构成单元,但从机上显影性及墨液着墨性的观点出发,优选不含具有酸基的构成单元。

[0286] 具体而言,加成聚合型树脂中的具有酸基的构成单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。上述含量的下限并无特别限定,可以是0质量%。

[0287] 并且,加成聚合型树脂的酸值优选为160mgKOH/g以下,更优选为80mgKOH/g以下,进一步优选为40mgKOH/g以下。上述酸价的下限并无特别限定,可以是0mgKOH/g。

[0288] 本发明中,酸值通过遵照了JIS K0070:1992的测定法来求出。

[0289] (具有疏水性基团的构成单元)

[0290] 从墨液着墨性的观点出发,加成聚合型树脂可以含有包含疏水性基团的构成单元。

[0291] 作为上述疏水性基团,可举出烷基、芳基、芳烷基等。

[0292] 作为包含疏水性基团的构成单元,优选由(甲基)丙烯酸烷基酯化合物、(甲基)丙烯酸芳基酯化合物或(甲基)丙烯酸芳烷基酯化合物形成的构成单元,更优选由(甲基)丙烯酸烷基酯化合物形成的构成单元。

[0293] 上述(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的烷基的碳原子数优选为1~10。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状,还可以具有环状结构。作为(甲基)丙烯酸烷基酯化合物,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等。

[0294] 上述(甲基)丙烯酸芳基酯化合物中的芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为苯基。并且,上述芳基可以具有公知的取代基。作为(甲基)丙烯酸芳基酯化合物,优选举出(甲基)丙烯酸苯酯。

[0295] 上述(甲基)丙烯酸芳烷基酯化合物中的烷基的碳原子数优选为1~10。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状,还可以具有环状结构。并且,上述(甲基)丙烯酸芳烷基酯化合物中的芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为苯基。作为(甲基)丙烯酸芳烷基酯化合物,优选举出(甲基)丙烯酸苄酯。

[0296] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的具有疏水性基团的构成单元的含量优选为5质量%~50质量%,更优选为10质量%~30质量%。

[0297] (其他构成单元)

[0298] 加成聚合型树脂还可以含有其他构成单元。作为其他构成单元,能够没有特别限定地含有除了上述各构成单元以外的构成单元,例如,可举出由丙烯酰胺化合物、乙烯基醚化合物等形成的构成单元。

[0299] 作为丙烯酰胺化合物,例如,可举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟丁基(甲基)丙烯酰胺等。

[0300] 作为乙烯基醚化合物,例如,可举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、正壬基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、环己基甲基乙烯基醚、4-甲基环己基甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、二环戊烯基乙烯基醚、2-二环戊烯氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、丁氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基聚乙二醇乙烯基醚、四氢糠基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、2-羟丙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、4-羟甲基环己基甲基乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、聚乙二醇乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、氯丁基乙烯基醚、氯乙氧基乙基乙烯基醚、苯基乙基乙烯基醚、苯氧基聚乙二醇乙烯基醚等。

[0301] 相对于加成聚合型树脂的总质量,加成聚合型树脂中的其他构成单元的含量优选为5质量%~50质量%,更优选为10质量%~30质量%。

[0302] 加成聚合型树脂的制造方法并无特别限定,能够通过公知的方法来制造。

[0303] 例如,通过利用公知的方法对苯乙烯化合物、丙烯腈化合物、具有分散性基团的烯属不饱和化合物、以及根据需要选自包括上述N-乙烯基杂环化合物、上述具有烯属不饱和基团的构成单元的形成中所使用的化合物、上述具有酸基的构成单元的形成中所使用的化合物、上述具有疏水性基团的构成单元的形成中所使用的化合物及上述其他构成单元的形成中所使用的化合物的组中的至少一种化合物进行聚合来获得。

[0304] 在加成聚合型树脂为粒子的情况下,上述粒子的平均粒径优选为0.01 μm ~3.0 μm ,更优选为0.03 μm ~2.0 μm ,进一步优选为0.10 μm ~1.0 μm 。在该范围内可获得良好的分辨率和经时稳定性。

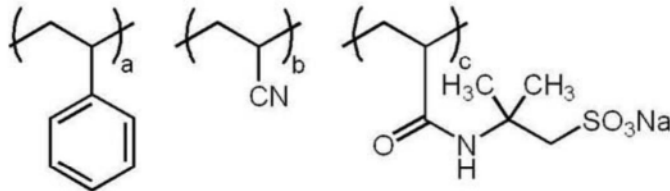
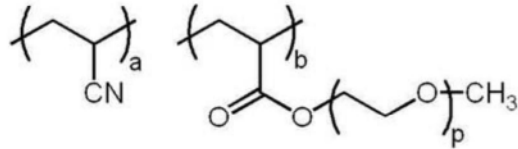
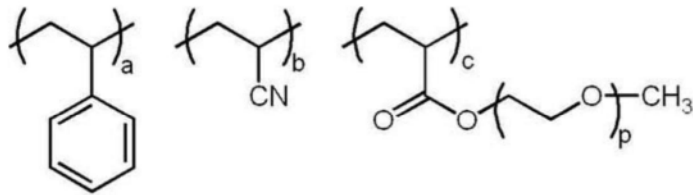
[0305] 关于本发明中的上述粒子的平均一次粒径,通过光散射法进行测定、或者拍摄粒子的电子显微照片,在照片上测定总计5,000个粒子的粒径,并计算平均值。另外,关于非球形粒子,将具有与照片上的粒子面积相同的粒子面积的球形粒子的粒径值作为粒径。

[0306] 并且,关于本发明中的平均粒径,只要无特别说明,则为体积平均粒径。

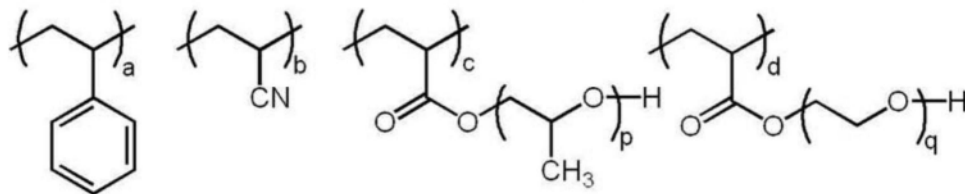
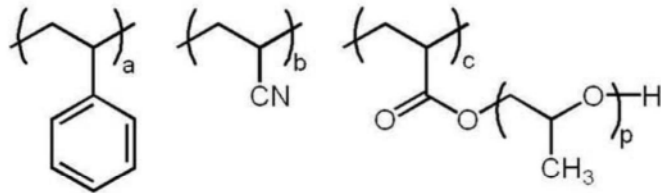
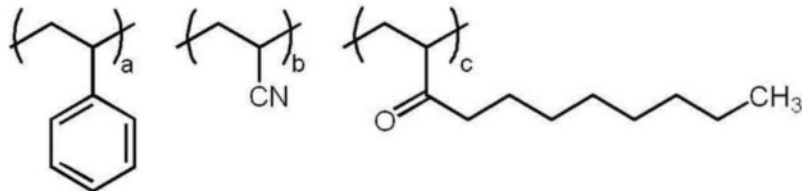
[0307] 加成聚合型树脂的重均分子量优选为3,000~300,000,更优选为5,000~100,000。

[0308] 下述示出加成聚合型树脂的具体例,但本发明中所使用的加成聚合型树脂并不限定于此。

[0309] [化学式13]



[0310]



[0311] 上述具体例中,各构成单元的含有比能够根据上述各构成单元的含量的优选范围适当变更。

[0312] 另外,a~d表示摩尔比,可以是任意数,但优选满足a=50~99、b=0~45、c=1~10、d=1~10。并且,p及q分别独立地表示乙烯氧基结构或丙烯氧基结构的重复数,优选为2~200,更优选为4~100。

[0313] 并且,上述具体例所示的各化合物的重均分子量能够根据上述加成聚合型树脂的重均分子量的优选范围适当变更。

[0314] 图像记录层可以单独含有一种加成聚合型树脂,也可以同时使用两种以上。

[0315] 相对于图像记录层的总质量的加成聚合型树脂的含量优选为5质量%以上且95质量%以下,更优选7质量%以上且80质量%以下,更优选10质量%以上且60质量%以下。

[0316] -红外线吸收剂-

[0317] 上述图像记录层包含红外线吸收剂。

[0318] 作为红外线吸收剂,可举出颜料及染料。

[0319] 作为可用作红外线吸收剂的染料,能够利用市售的染料及例如“染料便览”(The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan. 编辑,昭和45年刊)等文献中所记载的公知的染料。具体而言,可举出偶氮染料、金属络合盐偶氮染料、吡唑酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗(carbonium)染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方酸菁色素、吡喃鎗盐、金属硫醇络合物等染料。

[0320] 作为这些染料中尤其优选的染料,可举出花青色素、方鎗菁色素、吡喃鎗盐、镍硫醇络合物、吡啶菁色素。而且,可举出花青色素、吡啶菁色素。其中,尤其优选花青色素。

[0321] 作为花青色素的具体例,可举出日本特开2001-133969号公报的0017~0019段中所记载的化合物、日本特开2002-023360号公报的0016~0021段、日本特开2002-040638号公报的0012~0037段中所记载的化合物,优选举出日本特开2002-278057号公报的0034~0041段、日本特开2008-195018号公报的0080~0086段中所记载的化合物,尤其优选举出日本特开2007-90850号公报的0035~0043段中所记载的化合物、日本特开2012-206495号公报的0105~0113段中所记载的化合物。

[0322] 并且,还能够优选使用日本特开平5-5005号公报的0008~0009段、日本特开2001-222101号公报的0022~0025段中所记载的化合物。

[0323] 作为颜料,优选日本特开2008-195018号公报的0072~0076段中所记载的化合物。

[0324] 并且,还能够优选使用通过红外线曝光而分解的红外线吸收剂(还称为“分解性红外线吸收剂”)。

[0325] 作为通过红外线曝光而分解的红外线吸收剂,能够优选使用日本特表2008-544322号公报、国际公开第2016/027886号、国际公开第2017/141882号或国际公开第2018/043259号中所记载的红外线吸收剂。

[0326] 红外线吸收剂可以仅使用一种,也可以同时使用两种以上。并且,作为红外线吸收剂,可以同时使用颜料和染料。

[0327] 上述图像记录层中的红外线吸收剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.1质量%~10.0质量%,更优选为0.5质量%~5.0质量%。

[0328] -聚合引发剂-

[0329] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层包含聚合引发剂。

[0330] 并且,作为聚合引发剂,从灵敏度、印刷耐久性、机上显影性及着墨性的观点出发,优选包含受电子型聚合引发剂,更优选包含受电子型聚合引发剂及给电子型聚合引发剂。

[0331] <<受电子型聚合引发剂>>

[0332] 上述图像记录层优选包含受电子型聚合引发剂作为聚合引发剂。

[0333] 受电子型聚合引发剂为在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子被激励时,通过分子间电子移动接受一电子而产生自由基等聚合引发种的化合物。

[0334] 本发明中所使用的受电子型聚合引发剂为通过光、热或该两者的能量而产生自由基或阳离子等聚合引发种的化合物,且能够适当选择并使用公知的热聚合引发剂、具有键离解能小的键的化合物、光聚合引发剂等。

[0335] 作为受电子型聚合引发剂,优选自由基聚合引发剂,更优选鎗盐化合物。

[0336] 并且,作为受电子型聚合引发剂,优选为红外线感光性聚合引发剂。

[0337] 作为受电子型自由基聚合引发剂,例如,可举出(a)有机卤化物、(b)羰基化合物、

(c) 偶氮化合物、(d) 有机过氧化物、(e) 茂金属化合物、(f) 叠氮化合物、(g) 六芳基联咪唑化合物、(i) 二砷化合物、(j) 脲酯化合物、(k) 镱盐化合物。

[0338] (a) 作为有机卤化物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0022~0023段中所记载的化合物。

[0339] (b) 作为羰基化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0024段中所记载的化合物。

[0340] (c) 作为偶氮化合物,例如,能够使用日本特开平8-108621号公报中所记载的偶氮化合物等。

[0341] (d) 作为有机过氧化物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0025段中所记载的化合物。

[0342] (e) 作为茂金属化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0026段中所记载的化合物。

[0343] 作为(f) 叠氮化合物,例如能够举出2,6-双(4-叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮等化合物。

[0344] (g) 作为六芳基联咪唑化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0027段中所记载的化合物。

[0345] 作为(i) 二砷化合物,例如可举出日本特开昭61-166544号、日本特开2002-328465号的各公报中所记载的化合物。

[0346] 作为(j) 脲酯化合物,例如优选日本特开2008-195018号公报的0028~0030段中所记载的化合物。

[0347] 在上述受电子型聚合引发剂中,作为优选的受电子型聚合引发剂,从固化性的观点出发,可举出脲酯化合物及镱盐化合物。其中,从印刷耐久性的观点出发,优选碘镱盐化合物、铊盐化合物或吡嗪镱盐化合物,更优选碘镱盐化合物或铊盐化合物,尤其优选碘镱盐化合物。

[0348] 以下示出这些化合物的具体例,但本发明并不限于此。

[0349] 作为碘镱盐化合物的例子,优选二芳基碘镱盐化合物,尤其,更优选被给电子基团、例如烷基或烷氧基取代而得的二苯基碘镱盐化合物,并且,优选非对称的二苯基碘镱盐化合物。作为具体例,可举出二苯基碘镱=六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基碘镱=六氟磷酸盐、4-(2-甲基丙基)苯基-对-甲苯基碘镱=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镱=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4-二乙氧基苯基碘镱=四氟硼酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镱=1-全氟丁基磺酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镱=六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱=四苯硼酸盐。

[0350] 作为铊盐化合物的例子,优选三芳基铊盐化合物,尤其优选吸电子基团、例如芳香环上的基团的至少一部分被卤原子取代而得的三芳基铊盐化合物,进一步优选芳香环上的卤原子的总取代数为4个以上的三芳基铊盐化合物。作为具体例,可举出三苯基铊=六氟磷酸盐、三苯基铊=苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)苯基铊=苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)-4-甲基苯基铊=四氟硼酸盐、三(4-氯苯基)铊=3,5-双(甲氧基羰基)苯磺酸盐、三(4-氯苯基)铊=六氟磷酸盐、三(2,4-二氯苯基)铊=六氟磷酸盐。

[0351] 并且,作为碘镱盐化合物及铊盐化合物的抗衡阴离子,优选磺酰胺阴离子或磺酰

亚胺阴离子,更优选磺酰亚胺阴离子。

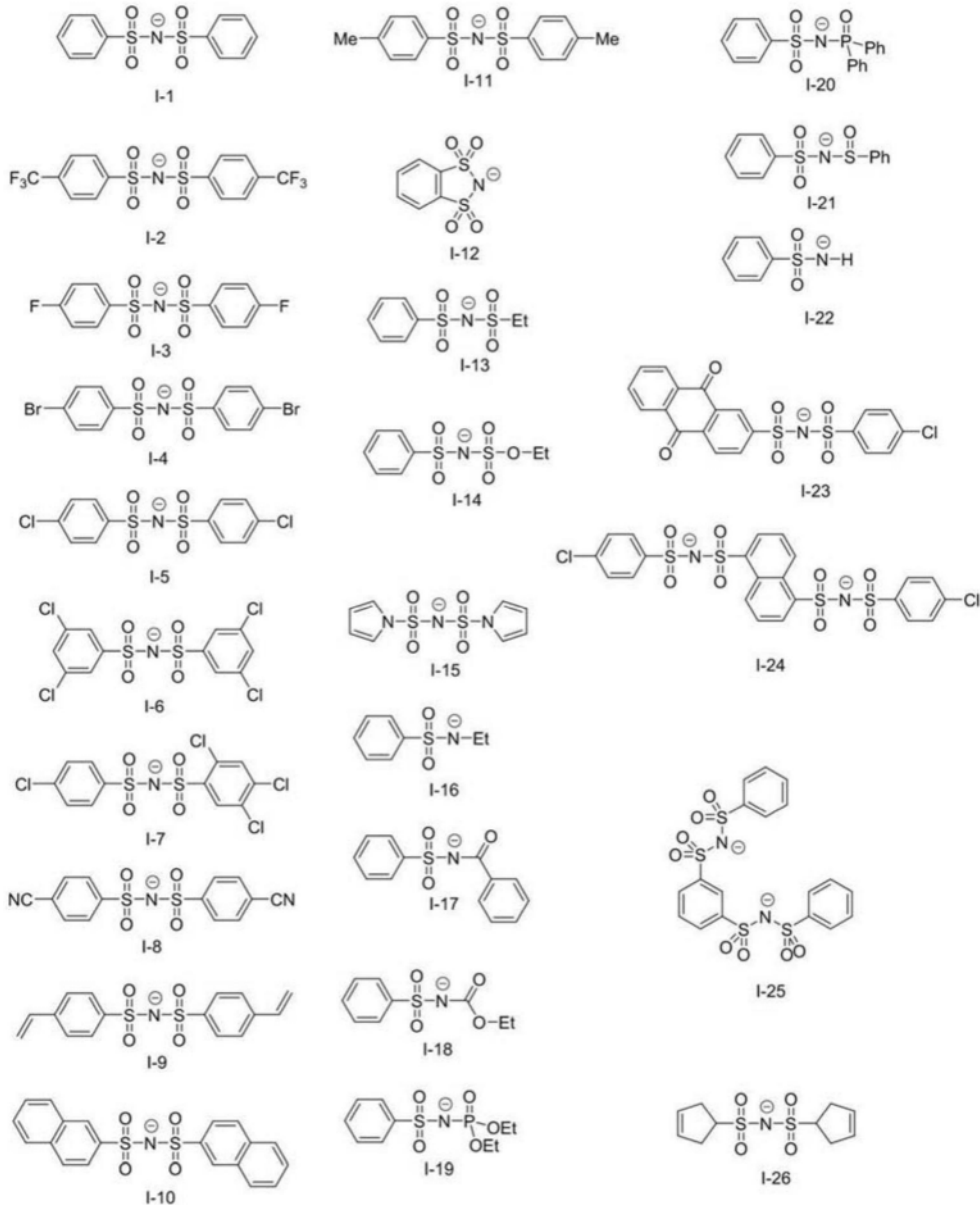
[0352] 作为磺酰亚胺阴离子,优选芳基磺酰亚胺阴离子。

[0353] 并且,作为磺酰亚胺阴离子,优选双芳基磺酰亚胺阴离子。

[0354] 以下示出磺酰亚胺阴离子或磺酰亚胺阴离子的具体例,但本发明并不限于这些。

下述具体例中,Ph表示苯基,Me表示甲基,Et表示乙基。

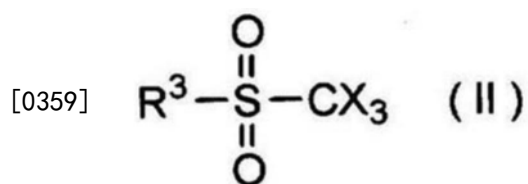
[0355] [化学式14]



[0356]

[0357] 并且,从显影性及所获得的平版印刷版中的UV印刷耐久性的观点出发,上述受电子型聚合引发剂可以包含由下述式(II)表示的化合物。

[0358] [化学式15]



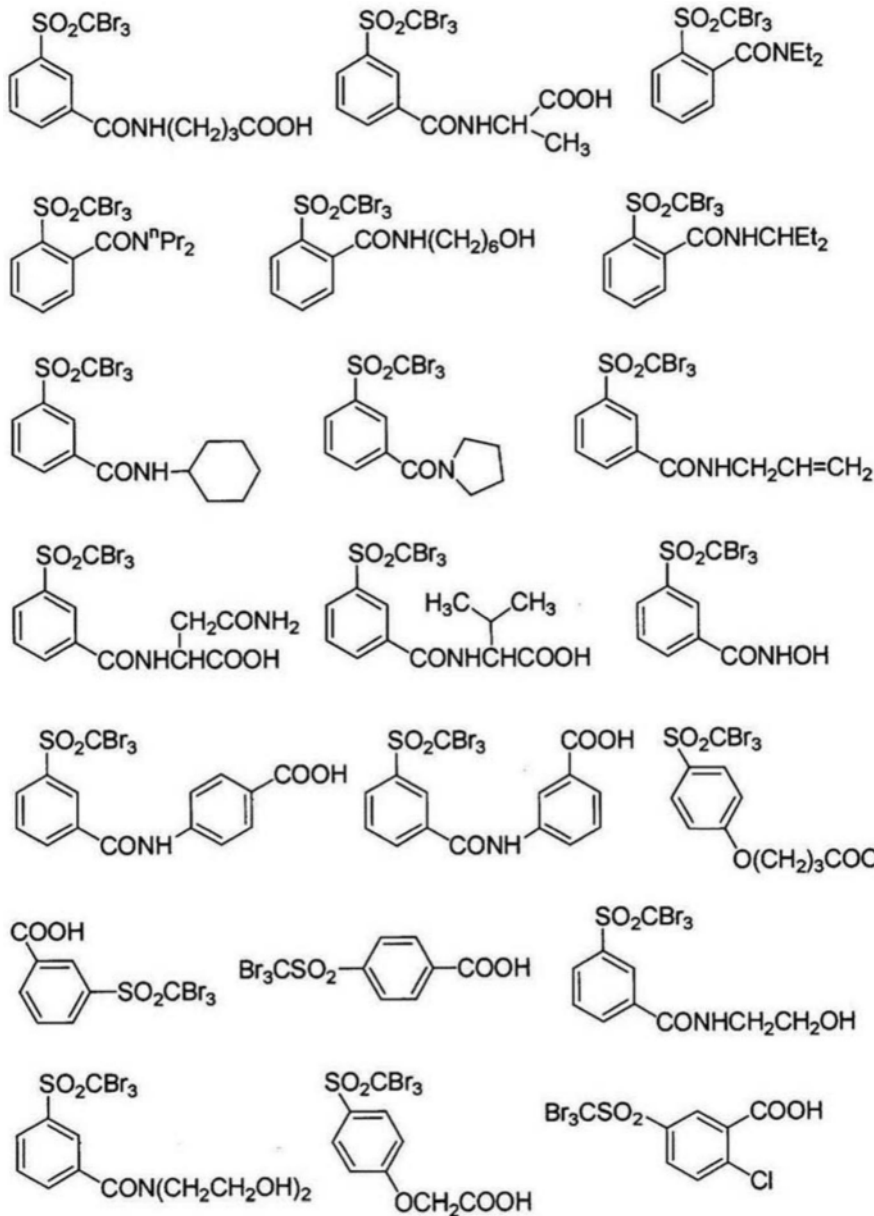
[0360] 式(II)中,X表示卤原子, R^3 表示芳基。

[0361] 作为式(II)中的X,具体而言,可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。这些中,关于氯原子或溴原子,由于灵敏度优异,因此优选,尤其优选溴原子。

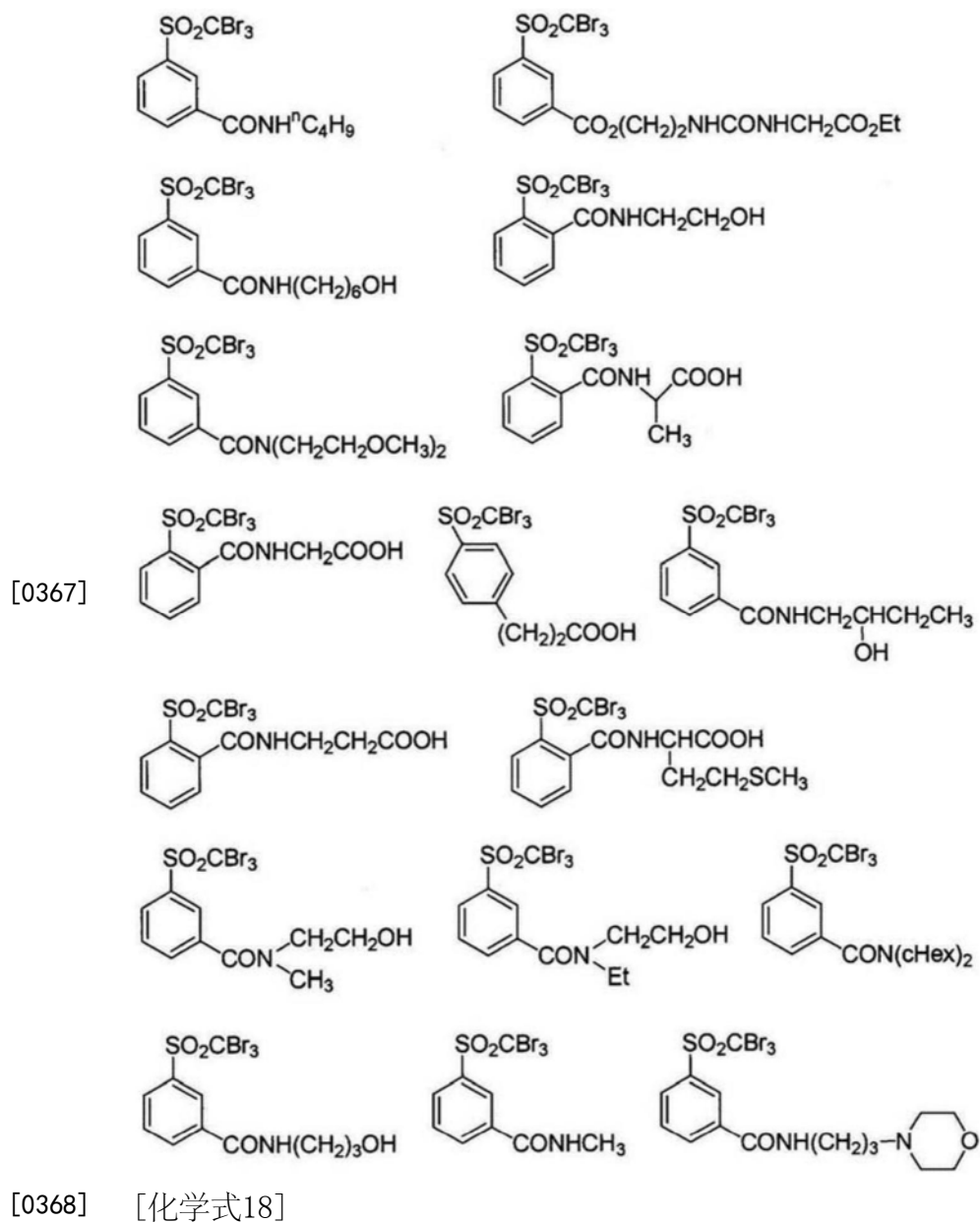
[0362] 并且,在式(II)中,作为 R^3 ,从灵敏度与保存稳定性的均衡优异的观点出发,优选被酰胺基取代的芳基。

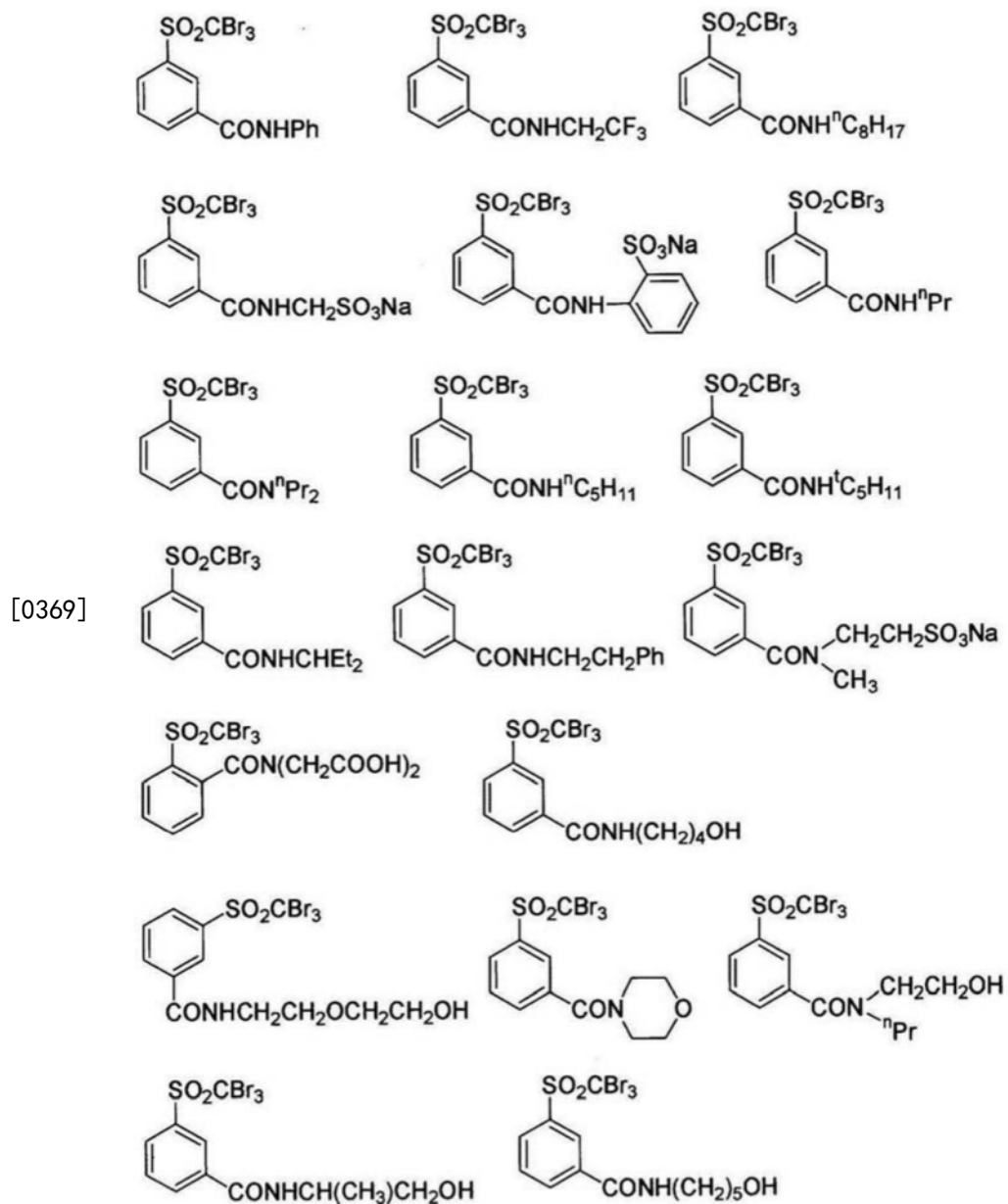
[0363] 作为由上述式(II)表示的受电子型聚合引发剂的具体例,可举出下述式所示的化合物等,但本发明并不限于这些。

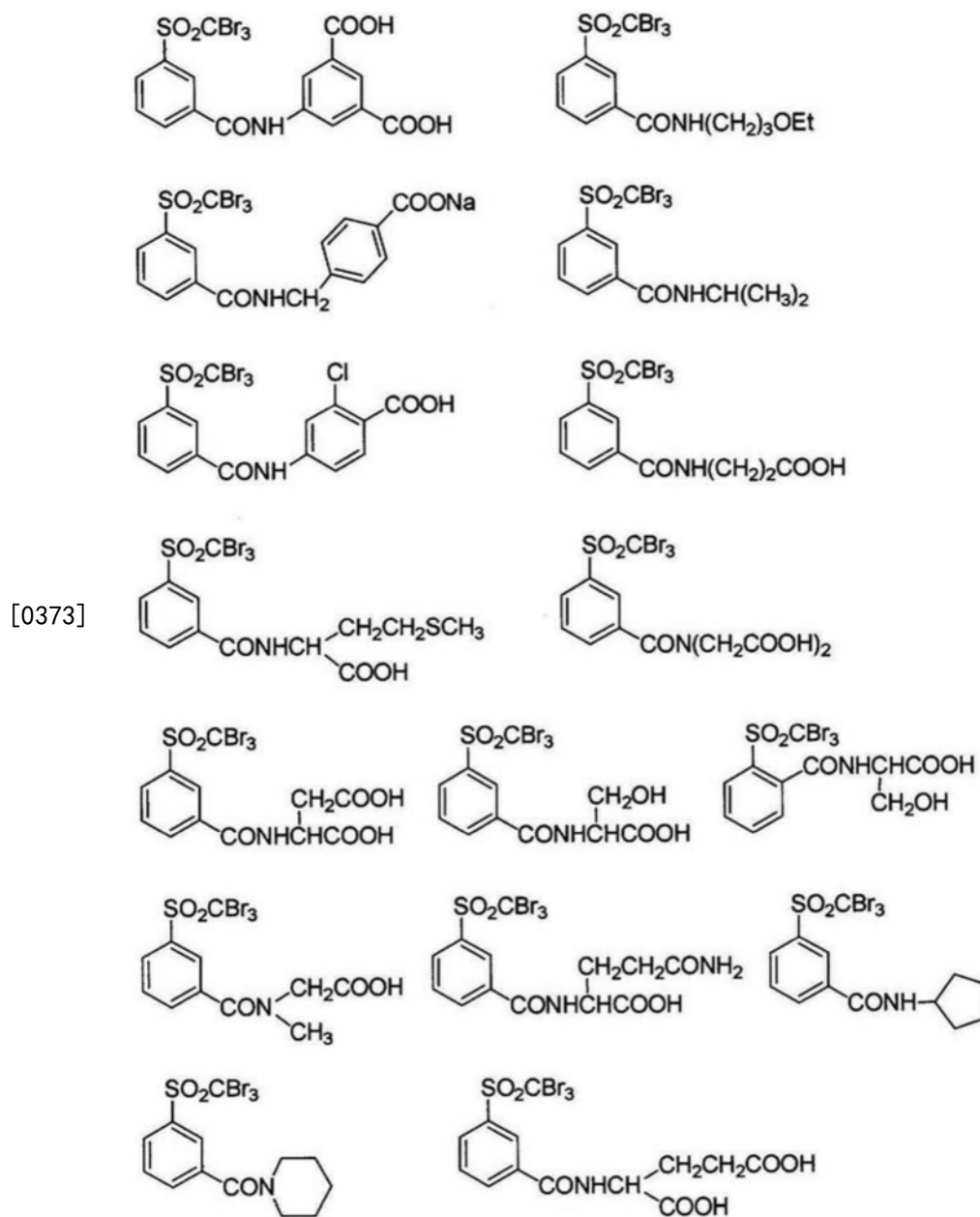
[0364] [化学式16]



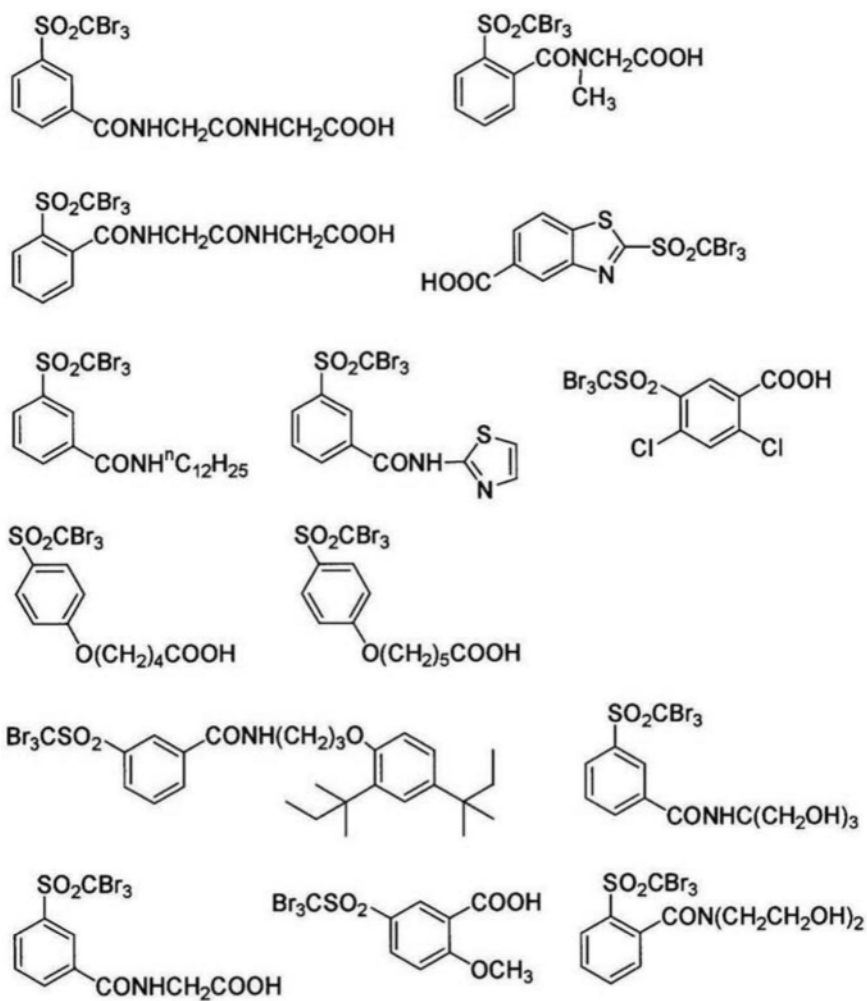
[0366] [化学式17]



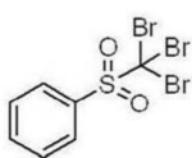




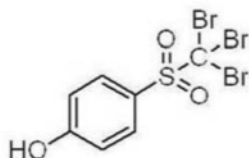
[0375]



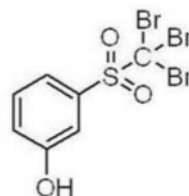
[0376] [化学式22]



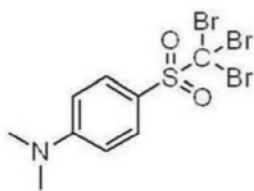
(IS-1)



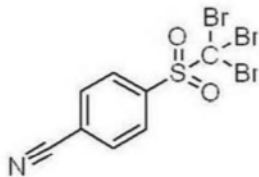
(IS-2)



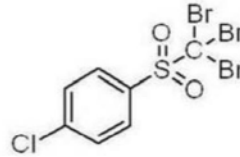
(IS-3)



(IS-4)

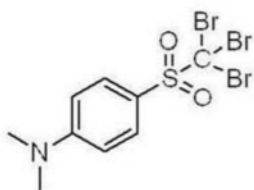


(IS-5)

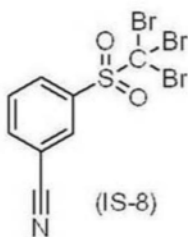


(IS-6)

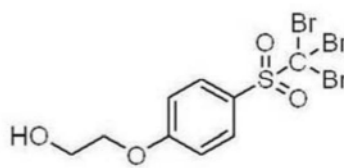
[0377]



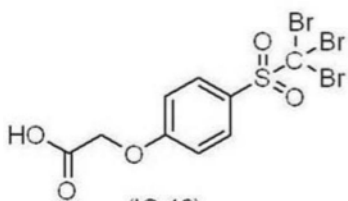
(IS-7)



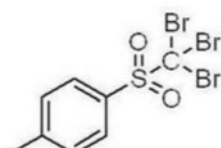
(IS-8)



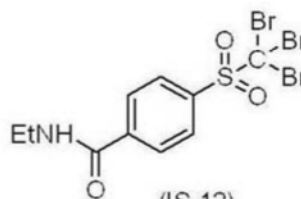
(IS-9)



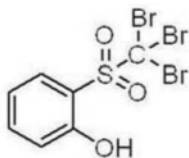
(IS-10)



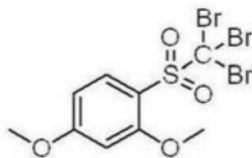
(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

[0378] 从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,受电子型聚合引发剂的最低未占分子轨道(LUMO)优选为-3.00eV以下,更优选为-3.02eV以下。

[0379] 并且,作为下限,优选为-3.80eV以上,更优选为-3.60eV以上。

[0380] 本发明中,通过以下方法来计算最高占据轨道(HOMO)及最低未占分子轨道(LUMO)的MO(分子轨道)能量计算。

[0381] 首先,作为计算对象的化合物中的游离的抗衡离子从计算对象中排除。例如,在阳离子性的一受电子型聚合引发剂、阳离子性的红外线吸收剂中从计算对象中排除抗衡阴离子,在阴离子性的一给电子型聚合引发剂中从计算对象中排除抗衡阳离子。在此所说的游离是指作为对象的化合物与其抗衡离子未通过共价键连结。

[0382] 使用量子化学计算软件Gaussian09,在DFT(B3LYP/6-31G(d))下进行结构最优化。

[0383] 关于MO(分子轨道)能量计算,以通过上述结构最优化获得的结构在DFT(B3LYP/6-

31+G(d,p)/CPCM(solvent=methanol))下进行。

[0384] 根据以下公式,将通过上述MO能量计算获得的MO能量Ebare(单位:哈特里)转换为本公开中用作HOMO及LUMO的值的Escaled(单位:eV)。

[0385] $E_{scaled} = 0.823168 \times 27.2114 \times E_{bare} - 1.07634$

[0386] 另外,27.2114为只用于将哈特里转换为eV的系数,0.823168和-1.07634为调节系数,确定成为计算对象的化合物的HOMO和LUMO,以使计算与实测值匹配。

[0387] 受电子型聚合引发剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0388] 相对于图像记录层的总质量,受电子型聚合引发剂的含量优选为0.1质量%~50质量%,更优选为0.5质量%~30质量%,尤其优选为0.8质量%~20质量%。

[0389] -受电子型聚合引发剂与红外线吸收剂的关系-

[0390] 从提高灵敏度及UV版磨损抑制性的观点出发,本发明中的图像记录层含有上述受电子型聚合引发剂及红外线吸收剂,红外线吸收剂的LUMO-上述受电子型聚合引发剂的LUMO的值优选为1.00eV以下,更优选为0.70eV以下,尤其优选为0.70eV~-0.10eV。

[0391] 另外,负值是指上述受电子型聚合引发剂的LUMO比红外线吸收剂的LUMO高。

[0392] <<给电子型聚合引发剂(聚合助剂)>>

[0393] 上述图像记录层优选包含给电子型聚合引发剂(还称为“聚合助剂”)作为聚合引发剂,更优选包含受电子型聚合引发剂及给电子型聚合引发剂。

[0394] 本发明中的给电子型聚合引发剂为在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子被激励或在分子内移动时,在红外线吸收剂的一电子脱离的轨道上通过分子间电子移动供给一电子而产生自由基等聚合引发种的化合物。

[0395] 作为给电子型聚合引发剂,优选为给电子型自由基聚合引发剂。

[0396] 从提高平版印刷版中的印刷耐久性的观点出发,更优选上述图像记录层含有在以下说明的给电子型聚合引发剂,作为其例可举出以下5种。

[0397] (i) 烷基或芳基酸根型络合物:认为碳-杂键氧化性断裂,并生成活性自由基。具体而言,优选硼酸盐化合物。

[0398] (ii) N-芳基烷基胺化合物:认为因氧化而与氮相邻的碳上的C-X键裂解而生成活性自由基。作为X,优选氢原子、羧基、三甲基甲硅烷基或苄基。具体而言,例如,可举出N-苯基甘氨酸类(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)、N-苯基亚氨基二乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)

[0399] (iii) 含硫化合物:将上述胺类的氮原子取代为硫原子而成的化合物看通过相同的作用而生成活性自由基。例如,可举出苯硫基乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有取代基。)

[0400] (iv) 含锡化合物:将上述胺类的氮原子取代为锡原子而成的化合物可通过相同的作用而生成活性自由基。

[0401] (v) 亚磺酸盐类:可通过氧化而生成活性自由基。具体而言,能够举出芳基亚磺酸钠等。

[0402] 这些中,从印刷耐久性的观点出发,上述图像记录层优选含有硼酸盐化合物。

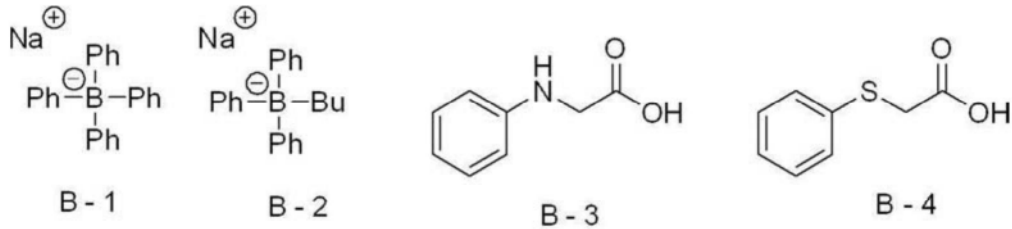
[0403] 作为硼酸盐化合物,从印刷耐久性及显色性的观点出发,优选为四芳基硼酸盐化合物或单烷基三芳基硼酸盐化合物,更优选为四芳基硼酸盐化合物。

[0404] 作为硼酸盐化合物所具有的抗衡阳离子,并无特别限制,但优选为碱金属离子或四烷基铵离子,更优选为钠离子、钾离子或四丁基铵离子。

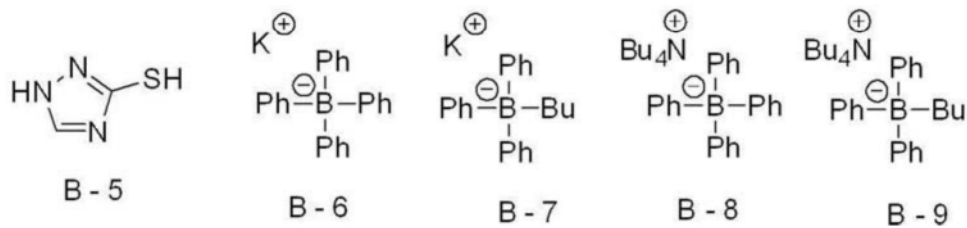
[0405] 作为硼酸盐化合物,具体而言,优选举出四苯基硼酸钠。

[0406] 以下示出B-1~B-9作为给电子型聚合引发剂的优选的具体例,理所当然,并不限定于这些。并且,下述化学式中,Ph表示苯基,Bu表示正丁基。

[0407] [化学式23]



[0408]



[0409] 并且,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,本发明中所使用的给电子型聚合引发剂的最高占据轨道(HOMO)优选为-6.00eV以上,更优选为-5.95eV以上,进一步优选为-5.93eV以上。

[0410] 并且,作为上限,优选为-5.00eV以下,更优选为-5.40eV以下。

[0411] 给电子型聚合引发剂可以仅添加一种,也可以同时使用两种以上。

[0412] 作为给电子型聚合引发剂的含量,从灵敏度及印刷耐久性的观点出发,相对于图像记录层的总质量,优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.05质量%~25质量%,进一步优选为0.1质量%~20质量%。

[0413] 本发明中,在图像记录层包含铯离子和上述给电子型聚合引发剂中的阴离子的情况下,图像记录层包含受电子型聚合引发剂及上述给电子型聚合引发剂。

[0414] -给电子型聚合引发剂与红外线吸收剂的关系-

[0415] 从提高灵敏度及UV版磨损抑制性的观点出发,本发明中的图像记录层含有上述给电子型聚合引发剂及红外线吸收剂,红外线吸收剂的HOMO-上述给电子型聚合引发剂的HOMO值优选为0.70eV以下,更优选为0.70eV~-0.10eV。

[0416] 另外,负值是指上述给电子型聚合引发剂的HOMO比红外线吸收剂的HOMO高。

[0417] -红外线吸收剂及受电子型聚合引发剂的优选方式-

[0418] 作为本发明中的红外线吸收剂,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,优选方式为具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32、并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子。

[0419] 作为本发明中的受电子型聚合引发剂,从提高灵敏度及不易发生版磨损的观点出发,优选方式为具有汉森溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32、并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子。

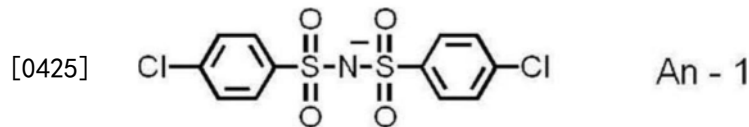
[0420] 在此,本发明中的汉森溶解度参数中的 δ_d 、 δ_p 及 δ_h 使用汉森(Hansen)的溶解度参数中的分散项 δ_d [单位: $\text{MPa}^{0.5}$]、极性项 δ_p [单位: $\text{MPa}^{0.5}$]及氢键项 δ_h [单位: $\text{MPa}^{0.5}$]。在此,关于汉森(Hansen)的溶解度参数,将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数分为分散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 这3个成分,并示于三维空间中。

[0421] 关于汉森(Hansen)的溶解度参数的详细内容,在Charles M.Hansen编著的文献“Hansen Solubility Parameters (汉森溶解度参数); A Users Handbook (用户手册) (CRC出版社,2007)”中进行了记载。

[0422] 本发明中,上述有机阴离子的汉森溶解度参数中的 δ_d 、 δ_p 及 δ_h 为通过使用计算机软件“Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP ver.4.1.07)”,根据其化学结构推算出的值。

[0423] 作为汉森溶解度参数中的 δ_d 为16以上、 δ_p 为16~32、并且 δ_h 为 δ_p 的60%以下的有机阴离子的具体例,优选举出以下所示的阴离子,但理所当然不限于于这些。

[0424] [化学式24]



[0426] -聚合性化合物-

[0427] 上述图像记录层包含聚合性化合物。

[0428] 本发明中所使用的聚合性化合物例如可以是自由基聚合性化合物,也可以是阳离子聚合性化合物,优选为具有至少1个烯属不饱和键的加成聚合性化合物(烯属不饱和化合物)。作为烯属不饱和化合物,优选为至少具有1个末端烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上的末端烯属不饱和键的化合物。聚合性化合物例如具有单体、预聚物即二聚体、三聚体或低聚物或它们的混合物等化学形态。

[0429] 作为单体的例子,可举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、其酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸和多元醇化合物的酯类、不饱和羧酸和多元胺化合物的酰胺类。并且,还优选使用羟基、氨基、巯基等具有亲核性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物及与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应物等。并且,还优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、更优选具有卤原子、甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为另一例,还可使用以不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等取代上述不饱和羧酸的化合物组。它们记载于日本特表2006-508380号公报、日本特开2002-287344号公报、日本特开2008-256850号公报、日本特开2001-342222号公报、日本特开平9-179296号公报、日本特开平9-179297号公报、日本特开平9-179298号公报、日本特开2004-294935号公报、日本特开2006-243493号公报、日本特开2002-275129号公报、日本特开2003-64130号公报、日本特开2003-280187号公报、日本特开平10-333321号公报等。

[0430] 作为多元醇化合物和不饱和羧酸的酯单体的具体例,作为丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲

基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷 (EO) 改性三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。作为甲基丙烯酸酯,有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、双[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、双[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。并且,作为多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺单体的具体例,有亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二乙烯三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二苯基双甲基丙烯酰胺等。

[0431] 并且,利用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯系加成聚合性化合物也为较佳,作为其具体例,例如可举出对日本特公昭48-41708号公报中所记载的使在1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物与由下述式(M)表示的含有羟基的乙烯基单体加成而成的在1分子中含有2个以上的聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。

[0432] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{\text{M}4})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{\text{M}5})\text{OH}$ (M)

[0433] 式(M)中, $\text{R}^{\text{M}4}$ 及 $\text{R}^{\text{M}5}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

[0434] 并且,还优选日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报、日本特开2003-344997号公报、日本特开2006-65210号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-49860号公报、日本特公昭56-17654号公报、日本特公昭62-39417号公报、日本特公昭62-39418号公报、日本特开2000-250211号公报、日本特开2007-94138号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类、美国专利第7153632号说明书、日本特表平8-505958号公报、日本特开2007-293221号公报、日本特开2007-293223号公报中所记载的具有亲水性基团的氨基甲酸酯化合物类。

[0435] -特定化合物B1-

[0436] 从提高印刷耐久性的观点出发,聚合性化合物优选包含烯属不饱和键值(还称为“C=C值”)为5.0mmol/g以上的化合物(以下,还称为特定化合物B1)。

[0437] 特定化合物B1的烯属不饱和键值优选为5.5mmol/g以上,更优选为6.0mmol/g以上。关于特定化合物B1的烯属不饱和键值的上限,例如,可举出10.0mmol/g以下,更优选为8.5mmol/g以下。

[0438] 在此,本发明中的化合物的烯属不饱和键值通过以下方法来求出。首先,关于规定的样品量(例如,0.2g)的化合物,例如,使用热解GC/MS、FT-IR、NMR、TOF-SIMS等来确定化合物的结构,求出烯属不饱和基团的总量(mmol)。通过将所求出的烯属不饱和基团的总量(mmol)除以化合物的样品量(g)来计算化合物中的烯属不饱和键值。

[0439] 从满足上述C=C值的观点出发,特定化合物B1优选为由下述式(I)表示的化合物。

[0440] 式(I): $\text{X}-(\text{Y})_n$

[0441] 式(I)中,X表示具有氢键性基团的n价的有机基团,Y表示具有2个以上的烯属不饱和基团的1价的基团,n表示2以上的整数,X的分子量/(Y的分子量×n)为1以下。

[0442] 作为式(I)的X中的氢键性基团,并无特别限制,只要是能够氢键合的基团即可,可以是氢键供给性基团,也可以是氢键接受型基团,还可以是该两者。作为上述氢键性基团,可举出羟基、羧基、氨基、羰基、磺酰基、氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基、磺酰胺基等。其中,作为上述氢键性基团,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选包含选自包

[0454] 而且,优选式(I)中的n个Y均为相同的基团。

[0455] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,式(I)中的Y的分子量优选为200以上且1,000以下,更优选为250以上且800以下。

[0456] 式(I)中的n为2以上的整数,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,更优选为2~3。

[0457] X的分子量/(Y的分子量×n)为1以下,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选为0.01~0.8,更优选为0.1~0.5。

[0458] 如上所述,特定化合物B1的结构优选举出用具有烯属不饱和基团的化合物密封多官能异氰酸酯化合物的多聚物(包含加合物。)的末端异氰酸酯基而成的结构。其中,作为多官能异氰酸酯化合物的多聚物,优选2官能异氰酸酯化合物的多聚物。

[0459] 并且,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,特定化合物B1优选为使在末端具有羟基(还称为氢氧基)的多官能烯属不饱和化合物与多官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物的末端异氰酸酯基进行反应而成的化合物。并且,从与上述相同的观点出发,特定化合物B1更优选为使具有羟基的多官能烯属不饱和化合物与2官能异氰酸酯化合物进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物)的末端异氰酸酯基进行反应而成的化合物。而且,从与上述相同的观点出发,特定化合物B1尤其优选为使具有羟基的多官能烯属不饱和化合物与六亚甲基二异氰酸酯进行多聚化而得的多聚物(包含多官能醇化合物的加合物)的末端异氰酸酯基进行反应而成的化合物。

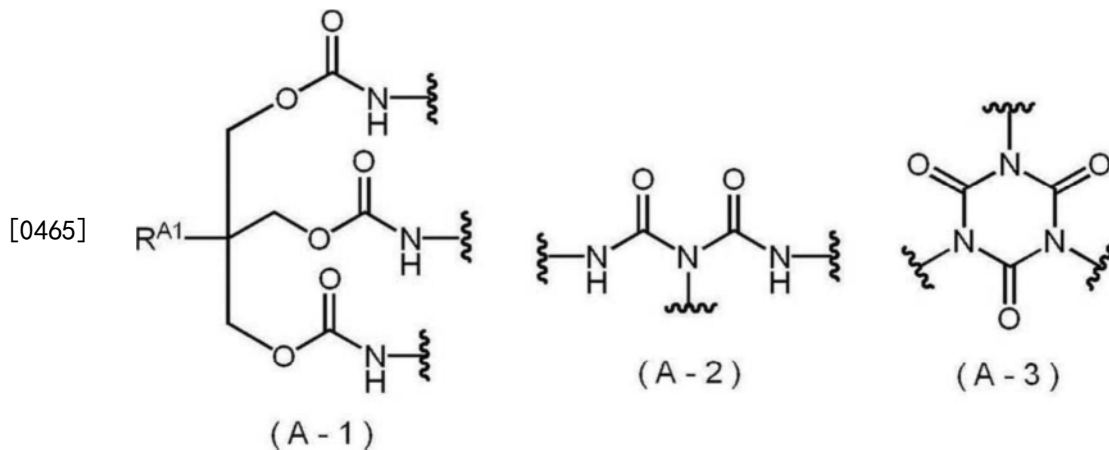
[0460] 作为上述多官能异氰酸酯化合物,并无特别限制,能够使用公知的多官能异氰酸酯化合物,可以是脂肪族多官能异氰酸酯化合物,也可以是芳香族多官能异氰酸酯化合物。作为上述多官能异氰酸酯化合物,具体而言,例如,优选举出1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、9H-芴-2,7-二异氰酸酯、9H-芴-9-酮-2,7-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、2,2-双(4-异氰酸苯基)六氟丙烷、1,5-二异氰酸萘、这些聚异氰酸酯的二聚物、三聚物(异氰脲酸酯键)等。并且,可以使用使上述聚异氰酸酯化合物与公知的胺化合物进行反应而得的缩二脲体。

[0461] 并且,上述具有羟基的多官能烯属不饱和化合物优选为具有羟基的3官能以上的烯属不饱和化合物,更优选为具有羟基的5官能以上的烯属不饱和化合物。上述具有羟基的多官能烯属不饱和化合物优选为具有羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0462] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,特定化合物B1优选具有选自包括加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构。从与上述相同的观点出发,特定化合物B1更优选具有选自包括三羟甲基丙烷加合物结构、缩二脲结构及异氰脲酸酯结构的组中的至少一种结构,尤其优选具有三羟甲基丙烷加合物结构。

[0463] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,特定化合物B1优选具有由下述式(A-1)~式(A-3)中的任意个表示的结构,更优选具有由下述式(A-1)表示的结构

[0464] [化学式26]



[0466] 式(A-1)中, R^{A1} 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基,波浪线部分表示与其他结构的键合位置。

[0467] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,式(A-1)中的 R^{A1} 优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基或乙基,尤其优选为乙基。

[0468] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,特定化合物B1优选为具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物、即氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0469] 关于特定化合物B1,只要烯属不饱和键值为5.0mmol/g以上,则可以是具有聚酯键的低聚物(以下,还称为聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物),也可以是具有环氧残基的低聚物(以下,还称为环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物)。

[0470] 在此,环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物中的环氧残基如上所述。

[0471] 特定化合物B1即聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物中的烯属不饱和基团的数量优选为3个以上,进一步优选为6个以上。

[0472] 作为特定化合物B1即环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物,优选在化合物内包含羟基的化合物。并且,环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物中的烯属不饱和基团的数量优选为2~6个,更优选为2~3个。作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物,例如,能够通过使丙烯酸与具有环氧基的化合物进行反应而获得。

[0473] 作为特定化合物B1的分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量),优选超过1,000,更优选1,100~10,000,进一步优选1,100~5,000。

[0474] 特定化合物B1可以使用合成品,也可以使用市售品。

[0475] 作为特定化合物B1的具体例,例如,可举出以下举出的市售品,但本发明中所使用的特定化合物B1并不限于这些。另外,在括号内示出烯属不饱和基团的官能团数(或平均官能团数)及C=C值。

[0476] 作为特定化合物B1的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造的U-10HA(官能团数:10,C=C值:8mmol/g)、U-15HA(官能团数:15,C=C值:6mmol/g)、KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制造的UA-510H(官能团数:10,C=C值:8mmol/g)、DAICEL-ALLNEX LTD.制造的KRM8452(官能团数:10,C=C值:7mmol/g)、Sartomer Company,Inc制造的CN8885NS(官能团数:9,C=C值:6mmol/g)、CN9013NS(官能团数:9,C=C值:6mmol/g)等氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0477] 并且,作为特定化合物B1的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造的NK Oligo EA-7420/PGMAc(官能团数:10~15,C=C值:5mmol/g)、Sartomer Company, Inc制造的CN153(C=C值:5mmol/g)等环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0478] 而且,作为特定化合物B1的具体例,可举出Sartomer Company, Inc制造的CN2267(C=C值:5mmol/g)等聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0479] 在使用特定化合物B1的情况下,图像记录层中的相对于聚合性化合物的总质量的上述特定化合物B1的含量优选为10质量%~100质量%,更优选为50质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0480] -特定化合物B2-

[0481] 作为聚合性化合物,可以包含具有1个或2个烯属不饱和键基的化合物(以下,还称为特定化合物B2。)作为低分子化合物。

[0482] 特定化合物B2所具有的烯属不饱和基团的优选方式与特定化合物B1中的烯属不饱和基团相同。

[0483] 并且,从抑制机上显影性的下降的观点出发,特定化合物B2优选为具有2个烯属不饱和键基的化合物(即,2官能的聚合性化合物)。

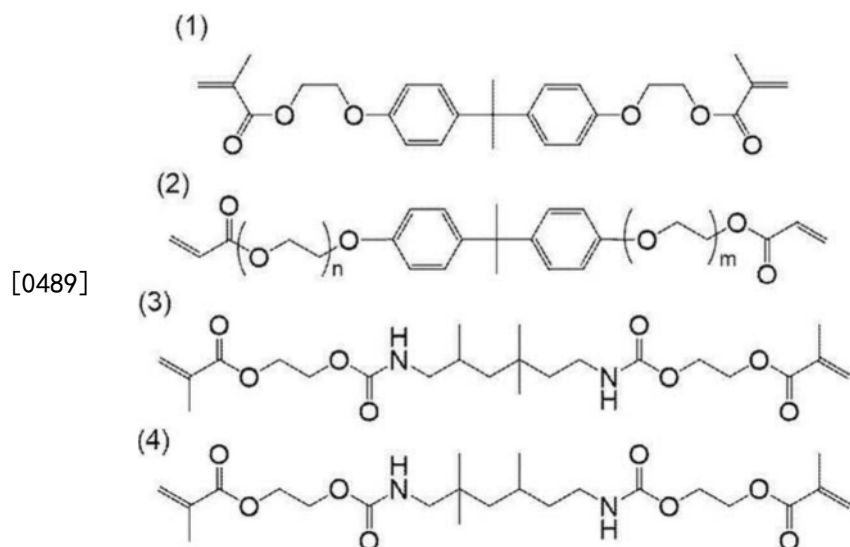
[0484] 作为特定化合物B2,从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选为甲基丙烯酸酯化合物、即具有甲基丙烯酰氧基的化合物。

[0485] 作为特定化合物B2,从机上显影性的观点出发,优选包含亚烷氧基结构或氨基甲酸酯键。

[0486] 作为特定化合物B2的分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量),优选为50以上且小于1,000,更优选为200~900,进一步优选为250~800。

[0487] 以下举出特定化合物B2的具体例,但本发明中所使用的特定化合物B2并不限定于这些。另外,下述(2)的化合物中,例如为 $n+m=10$ 。

[0488] [化学式27]



[0490] 作为特定化合物B2,可以使用以下所示的市售品,但本发明中所使用的特定化合物B2并不限定于这些。

[0491] 作为特定化合物B2的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造的

BPE-80N(上述(1)的化合物)、BPE-100、BPE-200、BPE-500、Sartomer Company, Inc制造的CN104(上述(1)的化合物)等乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯。

[0492] 并且,作为特定化合物B2的具体例,可举出Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.制造的A-BPE-10(上述(2)的化合物)、A-BPE-4等乙氧基化双酚A二丙烯酸酯。

[0493] 而且,作为特定化合物B2的具体例,可举出AZ Electronics公司制造的FST 510等2官能甲基丙烯酸酯。

[0494] 在此,上述“FST 510”为1摩尔的2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与2摩尔的甲基丙烯酸羟乙酯的反应产物,并且为上述(3)的化合物的甲基乙基酮82质量%溶液。

[0495] 从机上显影性及印刷耐久性的观点出发,相对于图像记录层的总质量,特定化合物B2的含量优选为1质量%~60质量%,更优选为5质量%~55质量%,进一步优选为5质量%~50质量%。

[0496] 在使用特定化合物B2的情况下,图像记录层中的相对于聚合性化合物的总质量的上述特定化合物B2的含量优选为10质量%~100质量%,更优选为50质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0497] 聚合性化合物的结构、单独使用或同时使用、添加量等使用方法的详细内容,能够任意设定。

[0498] 相对于图像记录层的总质量,聚合性化合物的含量优选为5质量%~75质量%,更优选为10质量%~70质量%,尤其优选为15质量%~60质量%。

[0499] -汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物-

[0500] 从着墨性及机上显影性的观点出发,本发明中的图像记录层优选包含汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物。另外,如上所述,汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物中的 δ_p 的单位为 $\text{MPa}^{0.5}$ 。

[0501] 本发明中,从机上显影性及着墨性的观点出发,汉森溶解度参数(SP值)中的 δ_p (极性项)的值为2.4~14的化合物中的上述 δ_p 值优选为2.8~11.7,更优选为2.9~11.5,进一步优选为3.2~10.8。

[0502] 关于本发明中的上述 δ_p 值为2.4~14的化合物的汉森溶解度参数(单位: $\text{MPa}^{0.5}$),将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数分为分散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 这三个成分,并示于三维空间中,但在本发明中使用上述极性项 δ_p 。

[0503] $\delta_p[\text{MPa}^{0.5}]$ 为汉森(Hansen)溶解度参数的偶极力项, V 为摩尔体积, μ 为偶极矩。作为 δ_p ,通常使用了由Hansen和Beerbower简化的下述式。

[0504] [数式1]

$$[0505] \quad \delta_p = \frac{37.4\mu}{V^{1/2}}$$

[0506] 作为汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,只要上述 δ_p 值在上述范围内,则并无特别限定,优选为亲水性高分子化合物或亲水性低分子化合物。

[0507] 本发明中,亲水性是指上述 δ_p 值为2.4~14,亲水性高分子化合物是指分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量)为3,000以上的化合物,亲水性低分子化合物是指分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量)小于3,000的化合物。

[0508] 并且,关于汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,从机上显影性及着墨性的观点出发,分子量优选为5,000以下,分子量更优选为3,000以下,分子量进一步优选为1,000以下,分子量尤其优选为200以上且500以下。

[0509] 从机上显影性及着墨性的观点出发,汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物优选具有亲水性基团。

[0510] 从机上显影性及着墨性的观点出发,上述亲水性基团优选为选自包括两性离子结构、聚环氧烷结构、磺酸基(磺基)、磺酸盐基、羧酸基(羧基)、羧酸盐基、磷酸基及磷酸盐基的组中的至少一种结构,更优选为选自包括磺酸基、磺酸盐基、羧酸基、羧酸盐基、磷酸基及磷酸盐基的组中的至少一种结构,尤其优选为选自包括磺酸基及磺酸盐基的组中的至少一种结构。

[0511] (亲水性高分子化合物)

[0512] 作为亲水性高分子化合物,可举出纤维素化合物等,优选纤维素化合物。

[0513] 作为纤维素化合物,可举出纤维素或纤维素的至少一部分被改性的化合物(改性纤维素化合物),优选改性纤维素化合物。

[0514] 作为改性纤维素化合物,优选举出纤维素的羟基的至少一部分被选自包括烷基及羟烷基的组中的至少一种基团取代而得的化合物。

[0515] 上述纤维素的羟基的至少一部分被选自包括烷基及羟烷基的组中的至少一种基团取代而得的化合物的取代度优选为0.1~6.0,更优选为1~4。

[0516] 作为改性纤维素化合物,优选烷基纤维素化合物或羟烷基纤维素化合物,更优选羟烷基纤维素化合物。

[0517] 作为烷基纤维素化合物,优选举出甲基纤维素。

[0518] 作为羟烷基纤维素化合物,优选举出羟丙基纤维素。

[0519] 亲水性高分子化合物的分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量)优选为3,000~5,000,000,更优选为5,000~200,000。

[0520] (亲水性低分子化合物)

[0521] 作为亲水性低分子化合物,可举出二醇化合物、多元醇化合物、有机胺化合物、有机磺酸化合物、有机氨磺酰化合物、有机硫酸化合物、有机磷酸化合物、有机羧酸化合物、甜菜碱化合物等,优选多元醇化合物、有机磺酸化合物或甜菜碱化合物。

[0522] 作为二醇化合物,可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇类及这些化合物的醚或酯衍生物类。

[0523] 作为多元醇化合物,可举出甘油、季戊四醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等。

[0524] 作为有机胺化合物,可举出三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺等及其盐。

[0525] 作为有机磺酸化合物,可举出烷基磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸等及其盐,优选举出烷基的碳原子数为1~10的烷基磺酸。

[0526] 作为有机氨磺酰化合物,可举出烷基氨基磺酸等及其盐。

[0527] 作为有机硫酸化合物,可举出烷基硫酸、烷基醚硫酸等及其盐。

[0528] 作为有机磷酸化合物,可举出苯基磷酸等及其盐。

[0529] 作为有机羧酸化合物,可举出酒石酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、葡萄糖酸等及其盐。

[0530] 作为甜菜碱化合物,可举出磷酸甜菜碱化合物、磺基甜菜碱化合物及羧基甜菜碱化合物等,优选举出三甲基甘氨酸。

[0531] 亲水性低分子化合物的分子量(在具有分子量分布的情况下为重均分子量)优选为100以上且小于3,000,更优选为300~2,500。

[0532] (环状结构)

[0533] 汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物优选为具有环状结构的化合物。

[0534] 作为环状结构,并无特别限定,但优选举出羟基的至少一部分可以被取代的葡萄糖环、异氰脲环、可以具有杂原子的芳香环、可以具有杂原子的脂肪族环等,优选举出葡萄糖环或异氰脲环。

[0535] 作为具有葡萄糖环的化合物,可举出上述纤维素化合物。

[0536] 作为具有异氰脲环的化合物,可举出上述三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等。

[0537] 作为具有芳香环的化合物,可举出上述甲苯磺酸、苯磺酸等。

[0538] 作为具有脂肪族环的化合物,可举出上述烷基硫酸且烷基具有环结构的化合物等。

[0539] 并且,上述具有环状结构的化合物优选具有羟基。

[0540] 作为具有羟基且具有环状结构的化合物,优选举出上述纤维素化合物及上述三(2-羟乙基)异氰脲酸酯。

[0541] (镧化合物)

[0542] 并且,汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物优选为镧化合物。

[0543] 作为镧化合物,可举出铵化合物、铈化合物等,优选铵化合物。

[0544] 作为镧化合物即汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,可举出三甲基甘氨酸等。

[0545] 并且,上述的受电子型聚合引发剂中的镧化合物为上述 δ_p 值不是2.4~14的化合物,不包含在汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物中。

[0546] 上述图像记录层可以单独含有一种汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物,也可以同时使用两种以上。

[0547] 从机上显影性及着墨性的观点出发,相对于上述图像记录层的总质量的汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物的含量优选为0.1质量%以上且20质量%以下,更优选0.5质量%以上且15质量%以下,更优选1质量%以上且10质量%以下。

[0548] -成色剂-

[0549] 上述图像记录层优选包含成色剂,更优选包含酸成色剂。

[0550] 本发明中所使用的“成色剂”是指具有通过光、酸等刺激显色或脱色并使图像记录层的颜色改变的性质的化合物,并且,“酸成色剂”是指具有通过在接受了受电子性化合物(例如,酸等质子)的状态下进行加热而显色或脱色并使图像记录层的颜色改变的性质的化合物。作为酸成色剂,尤其具有内酯、内酰胺、磺内酯、螺吡喃、酯、酰胺等部分骨架,优选为与受电子性化合物接触时,这些部分骨架快速开环或裂解的无色化合物。

[0551] 作为这种酸成色剂的例,可举出3,3-双(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐(称为“结晶紫内酯”)、3,3-双(4-二甲氨基苯基)苯酐、3-(4-二甲氨基)-3-(4-二乙氨基-2-甲基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二甲氨基)-3-(1,2-二甲基吡啶-3-基)苯酐、3-(4-二甲氨基

基)-3-(2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-5-二甲氨基苯酐、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3,3-双(9-乙咪唑-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3,3-双(2-苯基吡啶-3-基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二甲氨基苯基)-3-(1-甲基吡咯-3-基)-6-二甲氨基苯酐、

[0552] 3,3-双[1,1-双(4-二甲氨基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3,3-双[1,1-双(4-吡咯烷并苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴苯酐、3,3-双[1-(4-二甲氨基苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3,3-双[1-(4-吡咯烷并苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯-2-基]-3-(4-二乙氨基苯基)苯酐、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯-2-基]-3-(4-N-乙基-N-苯氨基苯基)苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐、3-(2-甲基-4-二乙氨基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐等苯酐类、

[0553] 4,4-双-二甲氨基苯并丙醇苄醚、N-卤苯基-无色金黄氨基(leuco-auramine)、N-2,4,5-三氯苯基无色金黄氨基、罗丹明-B-苯胺基内酰氨基、罗丹明-(4-硝苯胺基)内酰氨基、罗丹明-B-(4-氯苯胺基)内酰氨基、3,7-双(二乙氨基)-10-苯甲酰基啡啉、苯甲酰基无色亚甲蓝、4-硝基苯甲酰基亚甲蓝、

[0554] 3,6-二甲氧荧烷、3-二甲氨基-7-甲氧荧烷、3-二乙氨基-6-甲氧荧烷、3-二乙氨基-7-甲氧荧烷、3-二乙氨基-7-氯荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-二乙氨基-6,7-二甲氧荧烷、3-N-己基-N-正丁氨基-7-甲基荧烷、3-二乙氨基-7-二苄氨基荧烷、3-二乙氨基-7-辛氨基荧烷、3-二乙氨基-7-二-正己氨基荧烷、3-二乙氨基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(3'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(2',3'-二氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-7-(3'-三氟甲基苯氨基)荧烷、3-二-正丁氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧烷、3-二-正丁氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-N-异戊基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、

[0555] 3-N-正己基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-甲氧基-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-乙氧基-7-苯氨基荧烷、3-吡咯烷并-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-氢吡啶基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-吗啉基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二-正戊氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-乙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丙基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正丁基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-异丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-异丁基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-异戊基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-正己基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-环己基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-环己基-N-正丙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-环己基-N-正丁基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-环己基-N-正己氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-环己基-N-正辛氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、

[0556] 3-N-(2'-甲氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-异丁氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯

胺基荧烷、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(3'-乙氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(2'-四氢糠基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-N-(4'-甲苯基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-乙基-7-苯氨基荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-(3'-甲苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)荧烷、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)荧烷、2,2-双[4'-(3-N-环己基-N-氨基-6-甲基荧烷)-7基氨基]丙烷、3-[4'-(4-苯氨基)氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-[4'-(二甲氨基)]氨基-5,7-二甲氨基]等的荧烷类、

[0557] 3-(2-甲基-4-二乙氨基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-正丙氧羰氨基-4-二-正丙氨基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-甲氨基-4-二-正丙氨基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-甲基-4-二-正己氨基)-3-(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4,7-二氮杂苯酐、3,3-双(2-乙氧基-4-二乙氨基)-4-氮杂苯酐、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基)-3-(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-乙氧基-4-二乙氨基)-3-(1-乙基-2-苯基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-(2-丁氧基-4-二乙氨基)-3-(1-乙基-2-苯基吡啶-3-基)-4或7-氮杂苯酐、3-甲基-螺-二萘并吡喃、3-乙基-螺-二萘并吡喃、3-苯基-螺-二萘并吡喃、3-苄基-螺-二萘并吡喃、3-甲基-萘并-(3-甲氧苯并)螺吡喃、3-丙基-螺-二萘并吡喃、3,6-双(二甲氨基)苄-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)苯酐、3,6-双(二乙氨基)苄-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)苯酐等的苯酐类、

[0558] 除此之外,2'-苯胺基-6'-(N-乙基-N-异戊基)氨基-3'-甲基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、2'-苯胺基-6'-(N-乙-N-(4-甲苯基))氨基-3'-甲基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、3'-N,N-二苄氨基-6'-N,N-二乙氨基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮、2'-(N-甲基-N-苯基)氨基-6'-(N-乙基-N-(4-甲苯基))氨基螺[异苯并吡喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]-3-酮等。

[0559] 其中,从显色性的观点出发,本发明中所使用的成色剂优选选自包括螺吡喃化合物、螺噁嗪化合物、螺内酯化合物及螺内酰胺化合物的组中的至少一种化合物。

[0560] 从可见性的观点出发,作为显色后的色素的色相,优选为绿、蓝或黑。

[0561] 并且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述酸成色剂优选为隐色色素。

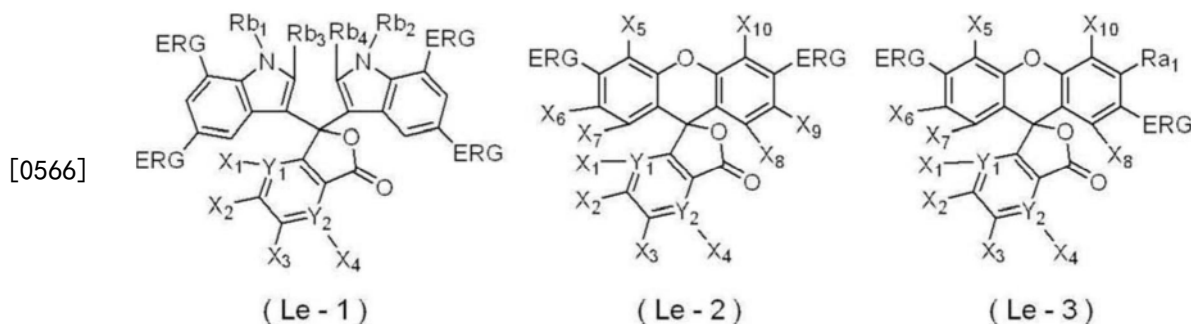
[0562] 作为上述隐色色素,只要是具有无色结构的色素,则并无特别限制,但优选具有螺结构,更优选具有螺内酯环结构。

[0563] 并且,作为上述隐色色素,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选为具有苯酐结构或荧烷结构的隐色色素。

[0564] 而且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述具有苯酐结构或荧烷结构的隐色色素优选为由下述式(Le-1)~式(Le-3)中的任意个表示的化合物,更优选为由下

述式 (Le-2) 表示的化合物。

[0565] [化学式28]



[0567] 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中, ERG 分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或一价的有机基团, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示 C 或 N, 在 Y_1 为 N 的情况下, X_1 不存在, 在 Y_2 为 N 的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0568] 作为式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 的 ERG 中的给电子基团, 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 优选为氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、烷氧基、芳氧基或烷基, 更优选为氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、烷氧基或芳氧基, 进一步优选为单烷基单芳基氨基或二芳基氨基, 尤其优选为单烷基单芳基氨基。

[0569] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的 $X_1 \sim X_4$ 分别独立地优选为氢原子或氯原子, 更优选为氢原子。

[0570] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 式 (Le-2) 或式 (Le-3) 中的 $X_5 \sim X_{10}$ 分别独立地优选为氢原子、卤原子、烷基、芳基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基或氰基, 更优选为氢原子、卤原子、烷基、芳基、烷氧基或芳氧基, 进一步优选为氢原子、卤原子、烷基或芳基, 尤其优选为氢原子。

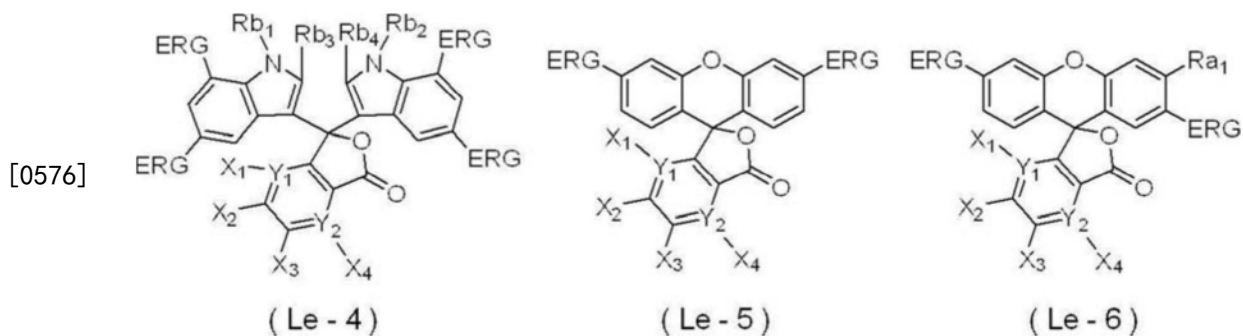
[0571] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的 Y_1 及 Y_2 优选至少一者为 C, 更优选 Y_1 及 Y_2 这两者为 C。

[0572] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的 Ra_1 优选为烷基或烷氧基, 更优选为烷氧基, 尤其优选为甲氧基。

[0573] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中的 $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地优选为氢原子或烷基, 更优选为烷基, 尤其优选为甲基。

[0574] 并且, 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, 上述具有苯醌结构或茚烷结构的隐色色素更优选为由下述式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) 中的任意个表示的化合物, 进一步优选为由下述式 (Le-5) 表示的化合物。

[0575] [化学式29]

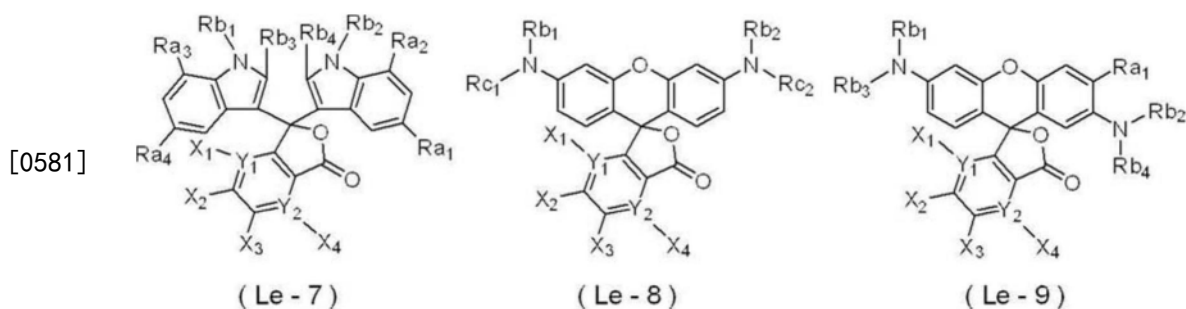


[0577] 式(Le-4)~式(Le-6)中,ERG分别独立地表示给电子基团, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示C或N,在 Y_1 为N的情况下, X_1 不存在,在 Y_2 为N的情况下, X_4 不存在, Ra_1 表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0578] 式(Le-4)~式(Le-6)中的ERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 及 $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别与式(Le-1)~式(Le-3)中的ERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 及 $Rb_1 \sim Rb_4$ 含义相同,优选方式也相同。

[0579] 而且,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,上述具有苯酞结构或荧烷结构的隐色色素进一步优选为由下述式(Le-7)~式(Le-9)中的任意个表示的化合物,尤其优选为由下述式(Le-8)表示的化合物。

[0580] [化学式30]



[0582] 式(Le-7)~式(Le-9)中, $X_1 \sim X_4$ 分别独立地表示氢原子、卤原子或二烷基苯胺基, Y_1 及 Y_2 分别独立地表示C或N,在 Y_1 为N的情况下, X_1 不存在,在 Y_2 为N的情况下, X_4 不存在, $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基, $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地表示烷基或芳基, Rc_1 及 Rc_2 分别独立地表示芳基。

[0583] 式(Le-7)~式(Le-9)中的 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及 Y_2 与式(Le-1)~式(Le-3)中的 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及 Y_2 含义相同,优选方式也相同。

[0584] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-7)~式(Le-9)中的 $Ra_1 \sim Ra_4$ 分别独立地优选为烷基或烷氧基,更优选为烷氧基,尤其优选为甲氧基。

[0585] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-7)~式(Le-9)中的 $Rb_1 \sim Rb_4$ 分别独立地优选为氢原子、烷基或烷氧基所取代的芳基,更优选为烷基,尤其优选为甲基。

[0586] 从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,式(Le-8)中的 Rc_1 及 Rc_2 分别独立地优选为苯基或烷基苯基,更优选为苯基。

[0587] 并且,在式(Le-8)中,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选 $X_1 \sim X_4$ 为氢原子, Y_1 及 Y_2 为C。

[0588] 而且,在式(Le-8)中,从显色性及曝光部的视觉辨认性的观点出发, Rb_1 及 Rb_2 分别

独立地优选为烷基或烷氧基所取代的芳基。

[0589] 式 (Le-1) ~ 式 (Le-9) 中的烷基可以是直链,也可以具有支链,还可以具有环结构。

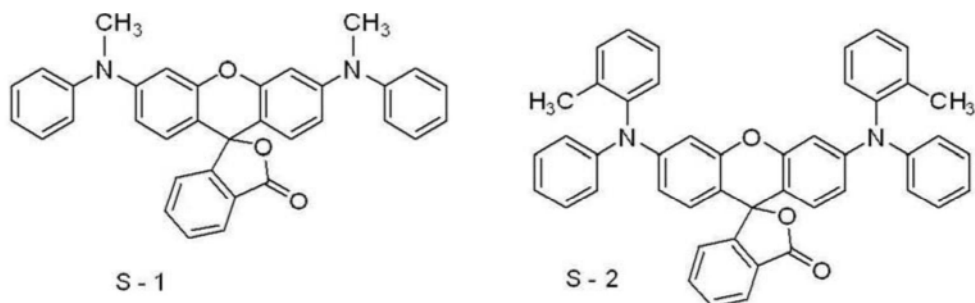
[0590] 并且,式 (Le-1) ~ 式 (Le-9) 中的烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~8,进一步优选为1~4,尤其优选为1或2。

[0591] 式 (Le-1) ~ 式 (Le-9) 中的芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~10,尤其优选为6~8。

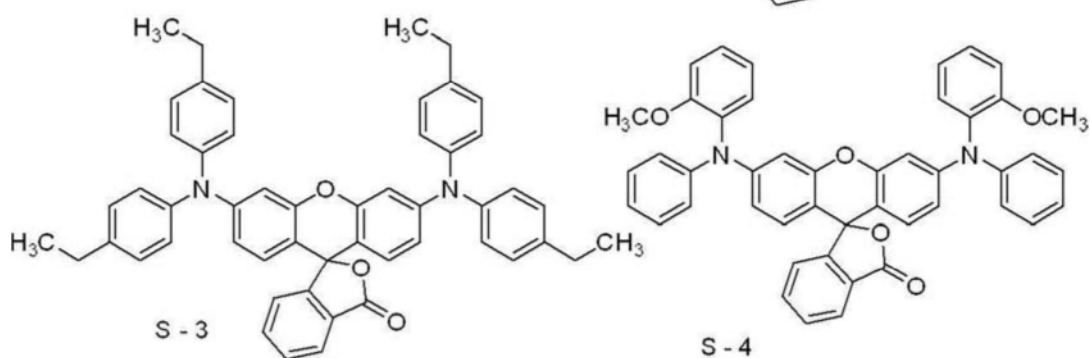
[0592] 并且,式 (Le-1) ~ 式 (Le-9) 中的一价的有机基团、烷基、芳基、二烷基苯胺基、烷基氨基、烷氧基等各基团可以具有取代基。作为取代基,可举出烷基、芳基、卤原子、氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、单烷基单芳基氨基、二芳基氨基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基等。并且,这些取代基可以进一步被这些取代基取代。

[0593] 作为可优选使用的上述具有苯酞结构或荧烷结构的隐色色素,可举出以下化合物。另外,Me表示甲基。

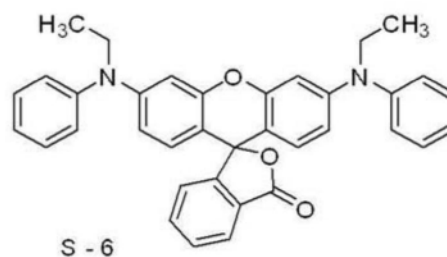
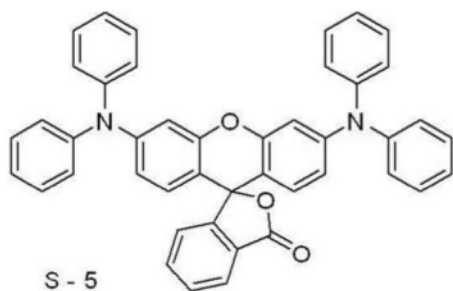
[0594] [化学式31]



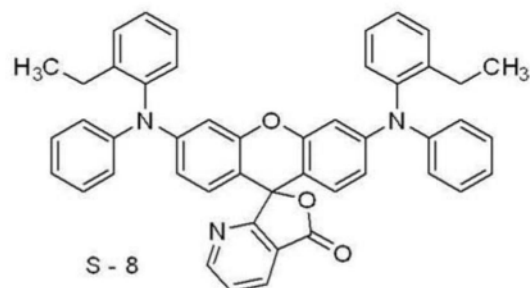
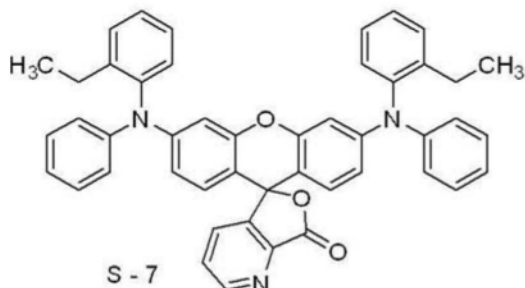
[0595]



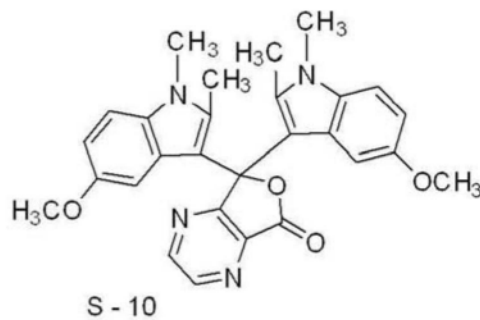
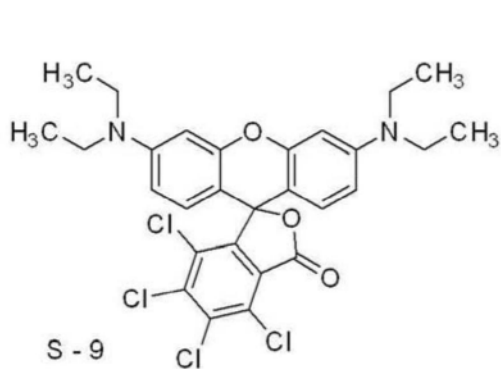
[0596] [化学式32]



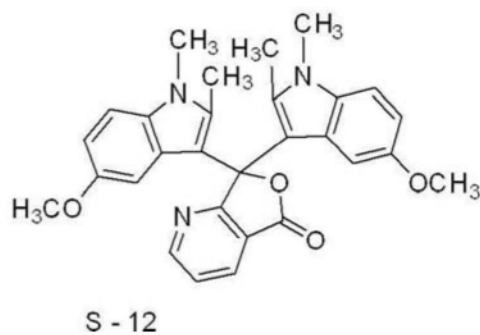
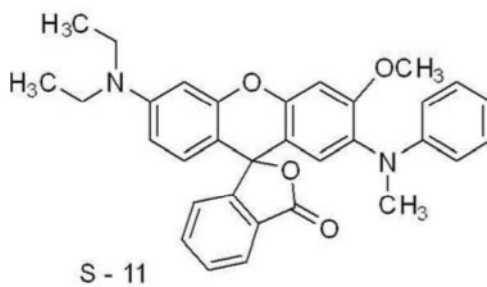
[0597]



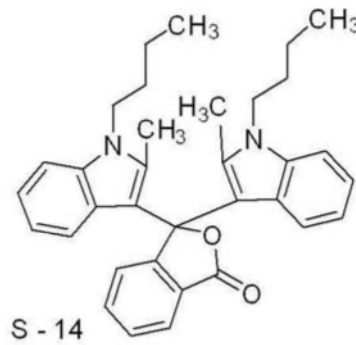
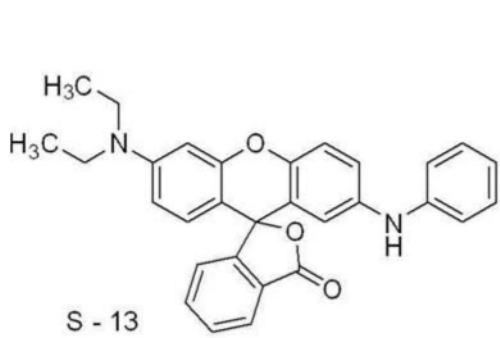
[0598] [化学式33]



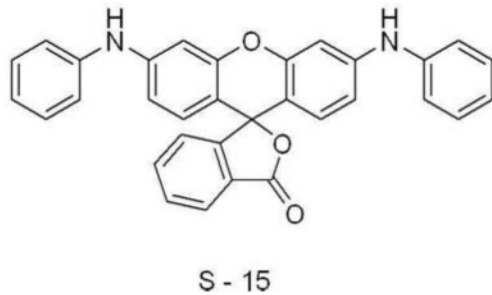
[0599]



[0600] [化学式34]



[0601]



[0602] 也可以使用已上市的产品作为成色剂,可举出ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114(以上为Fukui Yamada Chemical Co.,Ltd.制造)、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107(以上为HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8(以上为YAMAMOTO CHEMICALS INC.制造)、结晶紫内酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)等。这些市售品中,ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、结晶紫内酯的所形成的膜的可见光吸收率良好,因此优选。

[0603] 这些成色剂可以单独使用一种,还能够组合使用两种以上的成分。

[0604] 相对于图像记录层的总质量,成色剂的含量优选为0.5质量%~10质量%,更优选为1质量%~5质量%。

[0605] -其他粘合剂聚合物-

[0606] 并且,可以在上述图像记录层中包含本发明中所使用的除了上述以外的粘合剂聚合物(其他粘合剂聚合物)。

[0607] 关于其他粘合剂聚合物,例如,从抑制随时间而机上显影性下降的观点出发,玻璃化转变温度(Tg)优选为50°C以上,更优选为70°C以上,进一步优选为80°C以上,尤其优选为90°C以上。

[0608] 并且,作为粘合剂聚合物的玻璃化转变温度的上限,从容易使水渗入图像记录层的观点出发,优选200°C,更优选120°C以下。

[0609] 作为具有上述玻璃化转变温度的粘合剂聚合物,从进一步抑制随时间而机上显影性下降的观点出发,优选聚乙烯醇缩醛。另外,聚乙烯醇缩醛也相当于溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物。此时,作为溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物来处理。

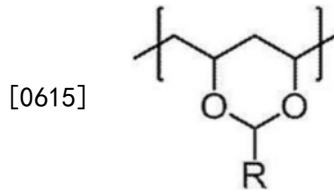
[0610] 聚乙烯醇缩醛为用醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化而获得的树脂。

[0611] 尤其,优选用丁醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化(即,缩丁醛化)而得的聚乙烯醇缩丁醛。

[0612] 聚乙烯醇缩醛优选通过用醛将聚乙烯醇的羟基进行缩醛化来包含由下述(a)表示的构成单元。

[0613] [化学式35]

[0614] (a)



[0616] 在此,作为R,表示用于缩醛化的醛的残基。

[0617] 作为R,除了氢原子、烷基等以外,还可举出后述的烯属不饱和基团。

[0618] 作为由上述(a)表示的构成单元的含量(还称为由上述(a)表示的构成单元中所包含的主链的亚乙基量。并且,还称为缩醛化度。),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元(主链的总亚乙基量),优选50mol%~90mol%,更优选55mol%~85mol%,进一步优选55mol%~80mol%。

[0619] 另外,缩醛化度是指将缩醛基所键合的亚乙基量(由上述(a)表示的构成单元中所包含的主链的亚乙基量)除以主链的总亚乙基量而求出的摩尔分数以百分比表示的值。

[0620] 并且,在后述聚乙烯醇缩醛的各构成单元的含量中也相同。

[0621] 从提高印刷耐久性的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选具有烯属不饱和基团。

[0622] 在此,作为聚乙烯醇缩醛所具有的烯属不饱和基团,并无特别限制,从反应性、机上显影性及印刷耐久性的观点出发,优选为选自包括乙烯基苯基(苯乙烯基)、乙烯基酯基、乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基及(甲基)丙烯酰胺基的组中的至少一种基团,更优选乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基等。

[0623] 从提高印刷耐久性的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选包含具有烯属不饱和基团的构成单元。

[0624] 作为具有烯属不饱和基团的构成单元,可以是具有上述缩醛环的构成单元,也可以是除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元。

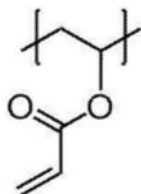
[0625] 其中,从曝光时的交联密度增加的观点出发,聚乙烯醇缩醛优选为在缩醛环导入了烯属不饱和基团的化合物。即,在由上述(a)表示的构成单元中,优选R具有烯属不饱和基团。

[0626] 在具有烯属不饱和基团的构成单元为除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元的情况下,例如,可以是具有丙烯酸酯基的构成单元,具体而言,可以是由下述(d)表示的构成单元。

[0627] [化学式36]

[0628] (d)

[0629]



[0630] 在具有烯属不饱和基团的构成单元为除了具有缩醛环的构成单元以外的构成单元的情况下,作为该构成单元的含量(还称为丙烯酸酯基量),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选1mol%~15mol%,更优选1mol%~10mol%。

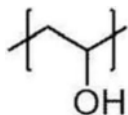
[0631] 作为聚乙烯醇缩醛,进而从机上显影性等的观点出发,优选包含具有羟基的构成单元。即,上述聚乙烯醇缩醛优选包含源自乙烯醇的构成单元。

[0632] 作为具有羟基的构成单元,可举出由下述(b)表示的构成单元。

[0633] [化学式37]

[0634] (b)

[0635]



[0636] 作为由上述(b)表示的构成单元的含量(还称为氢氧基量),从机上显影性的观点出发,相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选5mol%~50mol%,更优选10mol%~40mol%,进一步优选20mol%~40mol%。

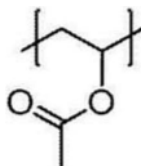
[0637] 作为上述聚乙烯醇缩醛,还可以包含其他构成单元。

[0638] 作为其他构成单元,例如,可举出具有乙酰基的构成单元,具体而言,可举出由以下(c)表示的构成单元。

[0639] [化学式38]

[0640] (c)

[0641]



[0642] 作为由上述(c)表示的构成单元的含量(还称为乙酰基量),相对于聚乙烯醇缩醛的所有构成单元,优选0.5mol%~10mol%,更优选0.5mol%~8mol%,进一步优选1mol%~3mol%。

[0643] 在此,上述缩醛化度、丙烯酸酯基量、氢氧基量及乙酰基量能够以下述方式求出。

[0644] 即,通过¹H NMR测定,根据缩醛的甲基或亚甲基部位、丙烯酸酯基的甲基部位、羟基及乙酰基的甲基部位的质子峰面积比计算mol含有率。

[0645] 作为上述聚乙烯醇缩醛的重均分子量,优选18,000~150,000。

[0646] 上述聚乙烯醇缩醛的溶解度参数(还称为SP值)优选为17.5MPa^{1/2}~20.0MPa^{1/2},更优选为18.0MPa^{1/2}~19.5MPa^{1/2}。

[0647] 在此,本发明中的“溶解度参数(单位:(MPa)^{1/2})”使用汉森(Hansen)溶解度参数。

[0648] 关于汉森(Hansen)溶解度参数,将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数分为分散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 这3个成分,并示于三维空间中,但在本发明中由 δ (单

位: (MPa)^{1/2}表示溶解度参数(以下,还称为SP值),并使用利用下述式计算的值。

$$[\text{0649}] \quad \delta \text{ (MPa)}^{1/2} = (\delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2)^{1/2}$$

[0650] 另外,由汉森或其研究继任者等求出大量该分散项 δd 、极性项 δp 及氢键项 δh ,且详细刊载于Polymer Handbook(聚合物手册)(fourth edition(第四版))、VII-698~711中。并且,关于汉森溶解度参数值的详细内容,在Charles M.Hansen编著的文献“Hansen Solubility Parameters(汉森溶解度参数);A Users Handbook(用户手册)(CRC出版社,2007)”中进行了记载。

[0651] 本发明中,关于化合物的部分结构中的汉森溶解度参数,还能够通过使用计算机软件“Hansen Solubility Parameters in Practice(实践中的汉森溶解度参数)(HSPiP ver.4.1.07)”来使用根据其化学结构推算出的值。

[0652] 并且,本发明中,在化合物为加成聚合型、缩聚型等的聚合物的情况下,由将每一个单体单元的SP值乘以摩尔分数而得的总量表示,在化合物为不具有单体单元的低分子化合物的情况下,作为化合物整体的SP值。

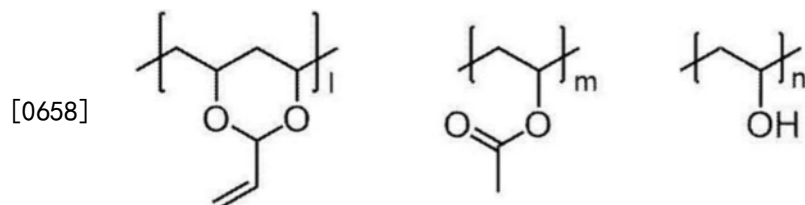
[0653] 另外,本发明中,关于聚合物的SP值,可以根据聚合物的分子结构通过Polymer Handbook(聚合物手册)(fourth edition(第四版))中所记载的Hoy法来计算。

[0654] 以下举出上述聚乙烯醇缩醛的具体例[P-1~P-3],但本发明中所使用的聚乙烯醇缩醛并不限于这些。

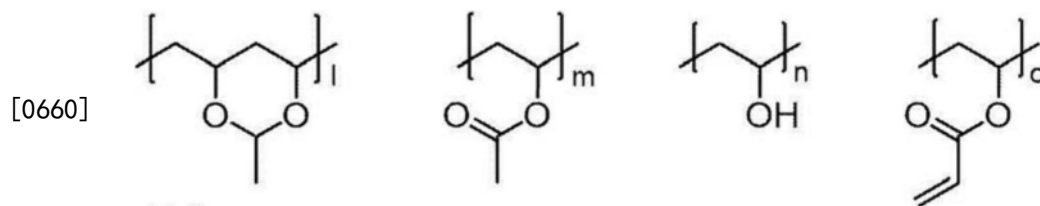
[0655] 下述结构中,“l”为50mol%~90mol%,”m”为0.5mol%~10mol%,”n”为5mol%~50mol%,”o”为1mol%~15mol%。

[0656] [化学式39]

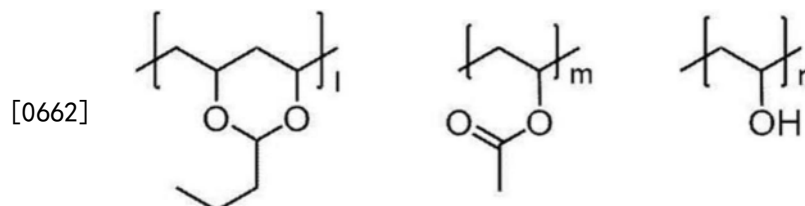
[0657] P-1



[0659] P-2



[0661] P-3



[0663] 作为上述聚乙烯醇缩醛,能够使用市售品。

[0664] 作为聚乙烯醇缩醛的市售品,可举出SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.的S-LEC系列

(具体而言,S-LEC BX-L,BX-1,BX-5,BL-7Z,BM-1,BM-5,BH-6,BH-3等)。

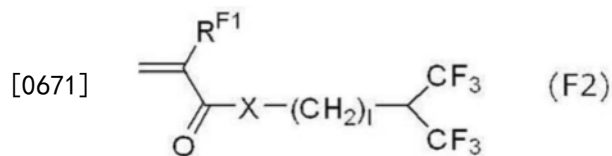
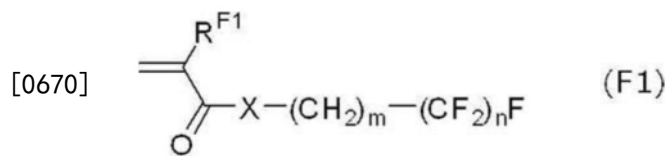
[0665] 在本发明中的图像记录层中,作为其他粘合剂聚合物,优选含有具有氟原子的树脂,更优选包含含有氟代脂肪族基团的共聚物。

[0666] 通过使用具有氟原子的树脂、特别是含有氟代脂肪族基团的共聚物,能够抑制由形成图像记录层时的起泡引起的表面质量异常,能够提高涂布面状,而且,可提高所形成的图像记录层的墨液的着墨性。

[0667] 并且,包含含有氟代脂肪族基团的共聚物的图像记录层的灰度变高,例如,对激光束具有高灵敏度,可获得由散射光、反射光等引起的灰雾性良好且印刷耐久性优异的平版印刷版。

[0668] 上述含有氟代脂肪族基团的共聚物优选具有由下述式(F1)及下述式(F2)中的任意个所表示的化合物形成的构成单元。

[0669] [化学式40]



[0672] 式(F1)及(F2)中, R^{F1} 分别独立地表示氢原子或甲基,X分别独立地表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{F2})-$,m表示1~6的整数,n表示1~10的整数,l表示0~10的整数, R^{F2} 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0673] 作为式(F1)及(F2)中的 R^{F2} 所表示的碳原子数1~4的烷基,优选甲基、乙基、正丙基或正丁基,更优选氢原子或甲基。

[0674] 式(F1)及(F2)中的X优选为氧原子。

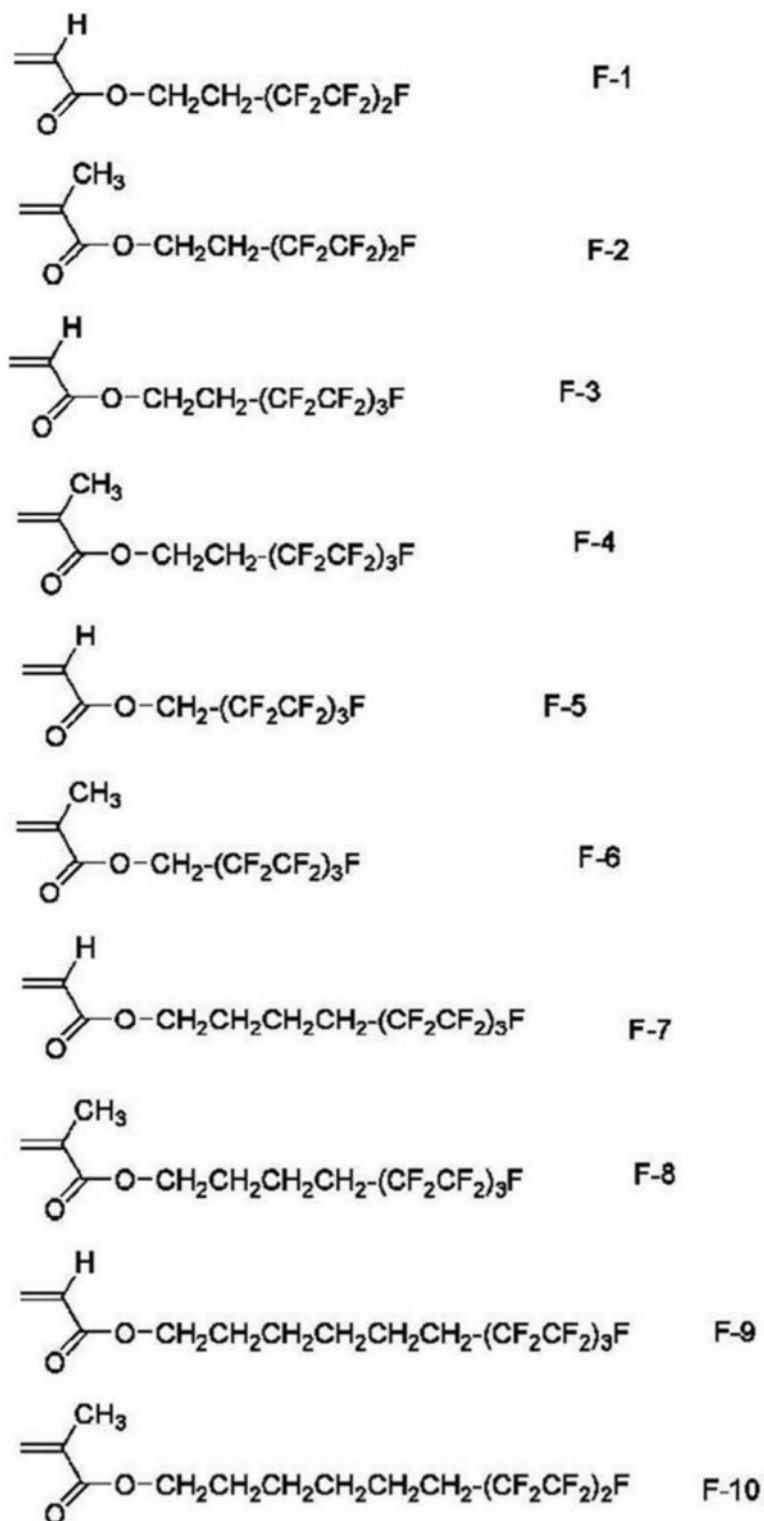
[0675] 式(F1)中的m优选1或2,更优选2。

[0676] 式(F1)中的n优选2、4、6、8、或10,更优选4或6。

[0677] 式(F1)中的l优选0。

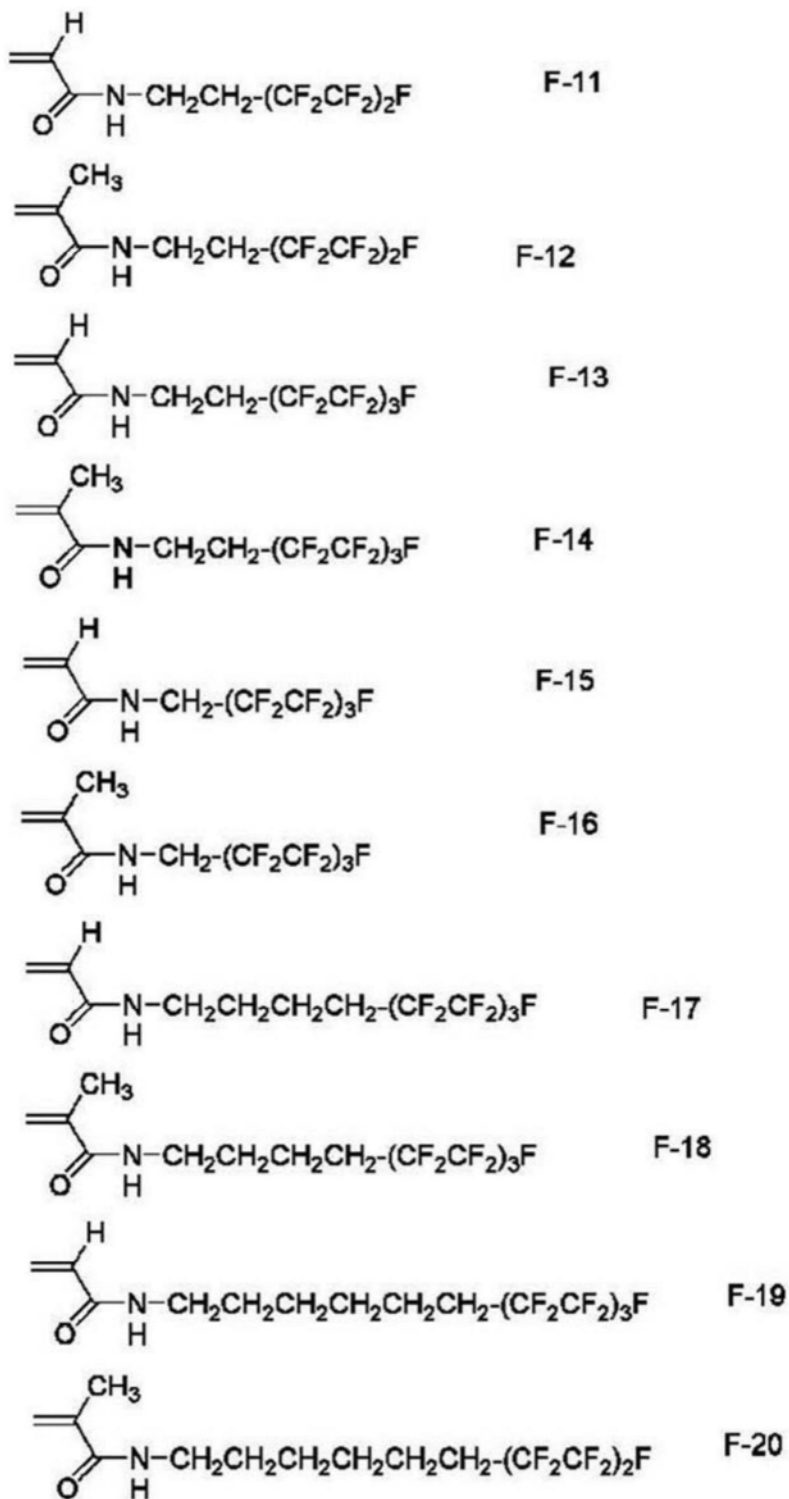
[0678] 以下示出具有氟原子的树脂中所使用的具有氟原子的单体的具体例,但并不限定于这些。

[0679] [化学式41]

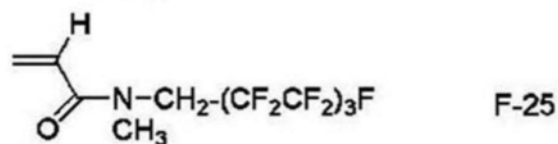
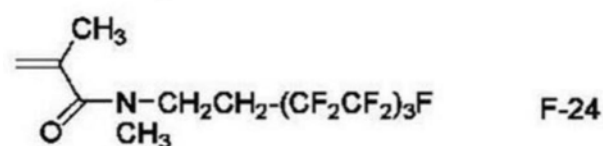
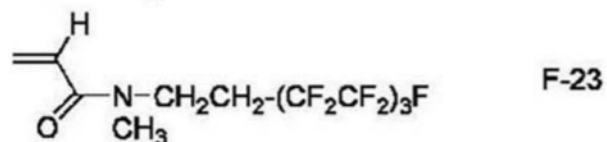
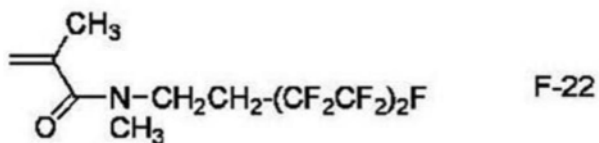
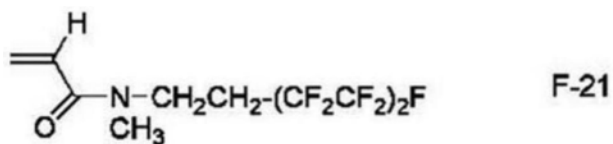


[0680]

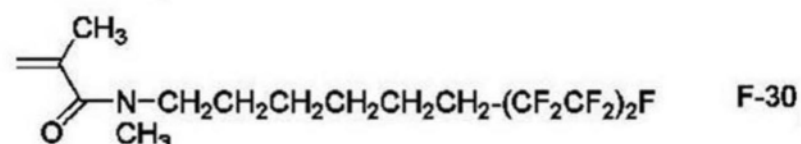
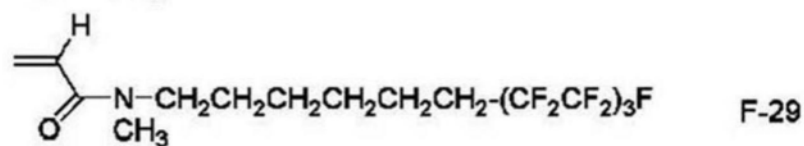
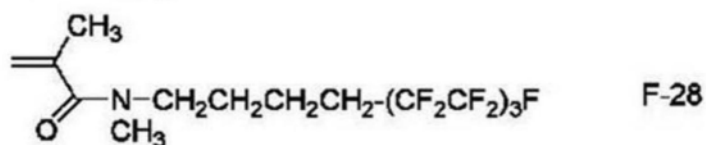
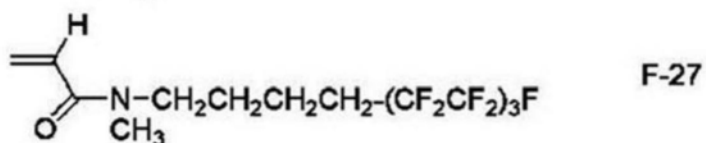
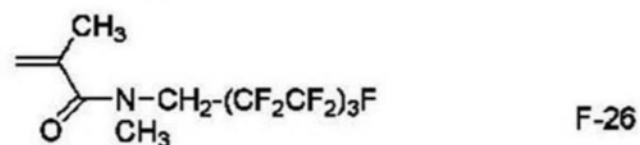
[0681] [化学式42]



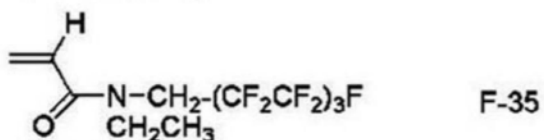
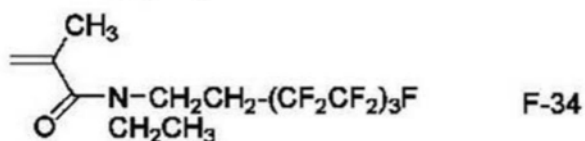
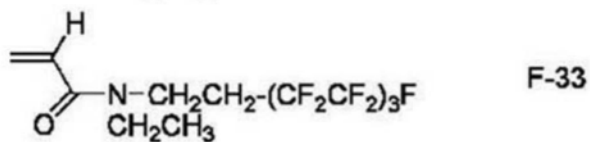
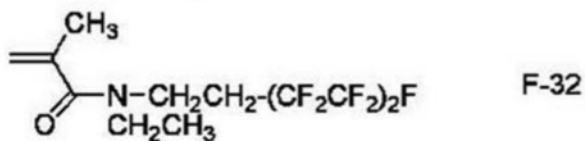
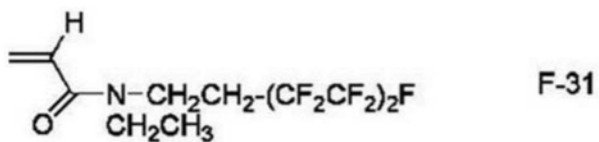
[0683] [化学式43]



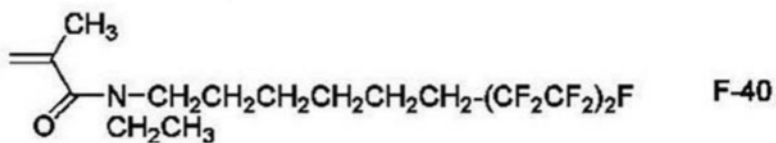
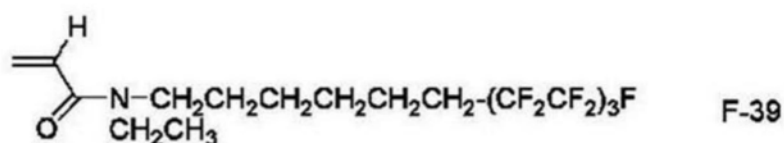
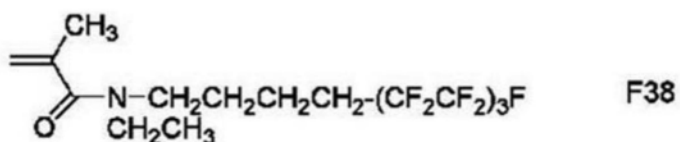
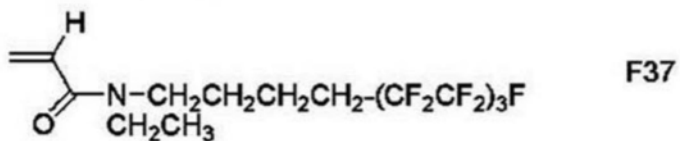
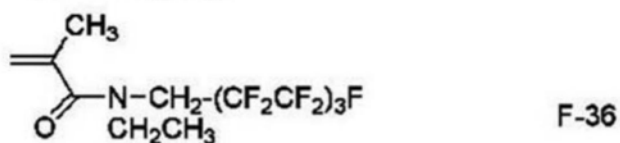
[0684]



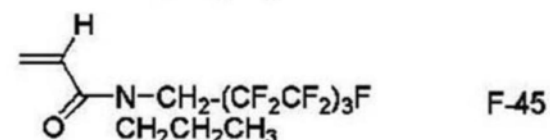
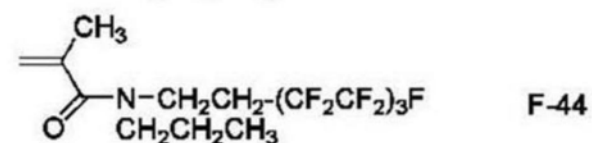
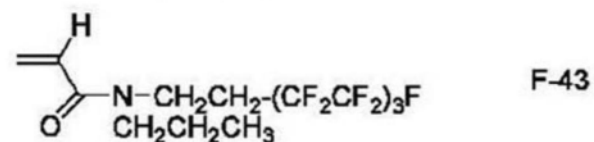
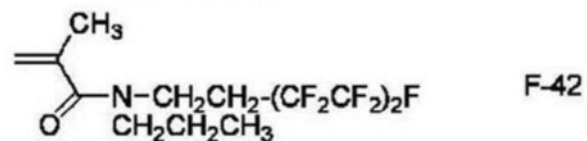
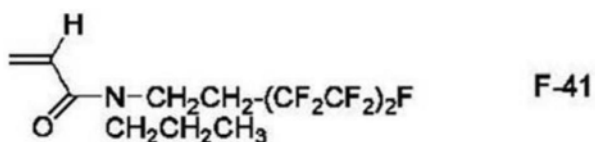
[0685] [化学式44]



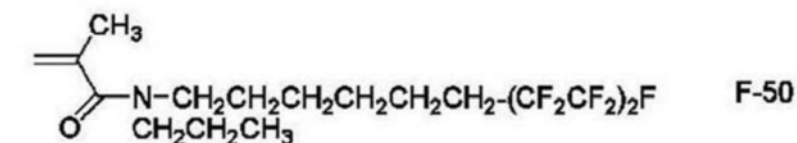
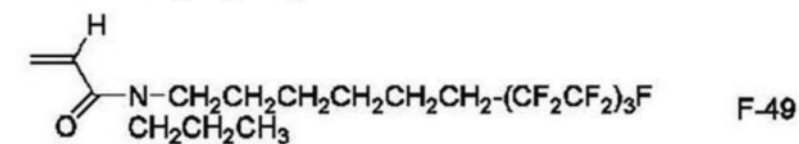
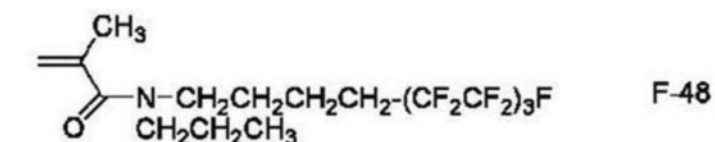
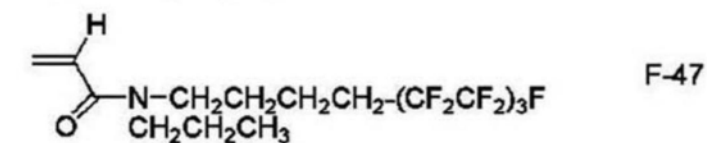
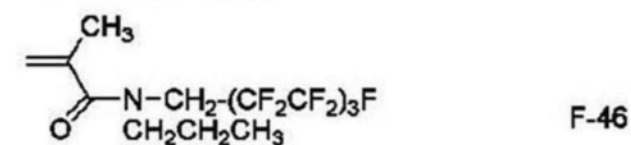
[0686]



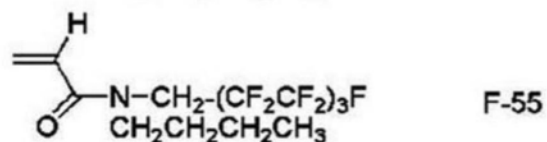
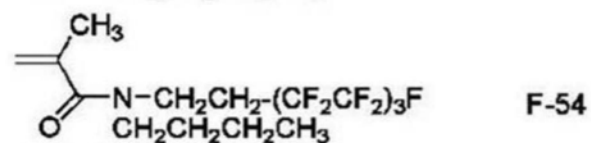
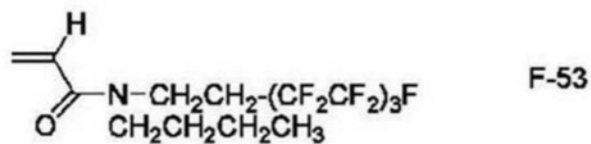
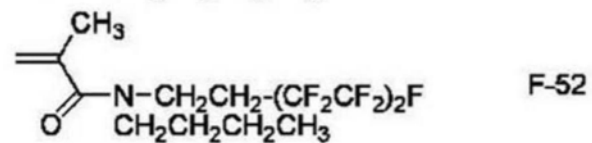
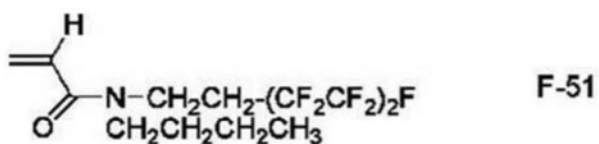
[0687] [化学式45]



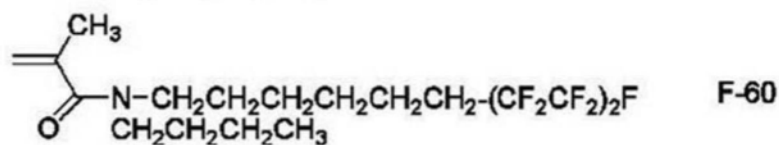
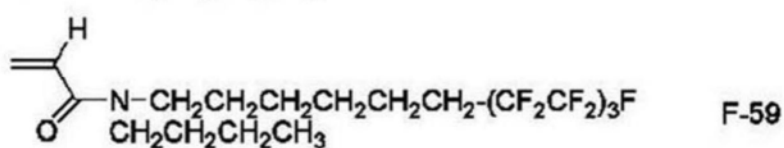
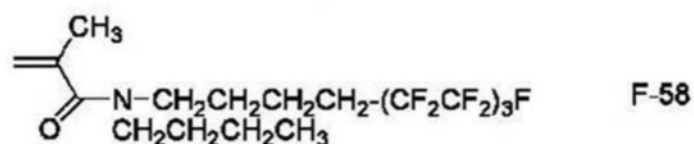
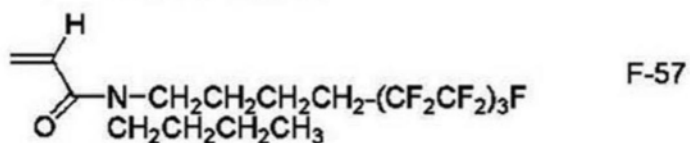
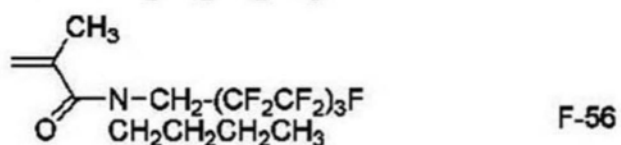
[0688]



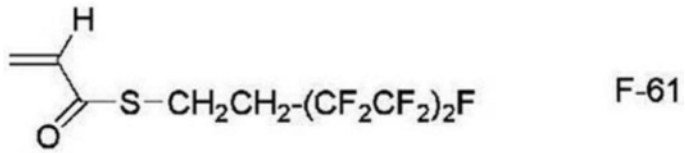
[0689] [化学式46]



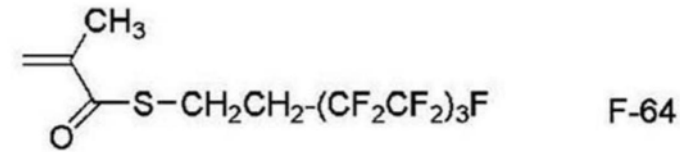
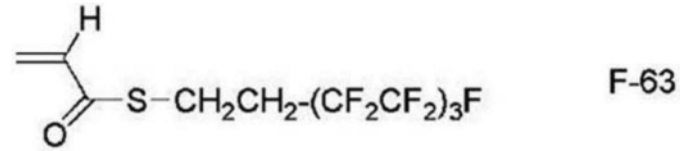
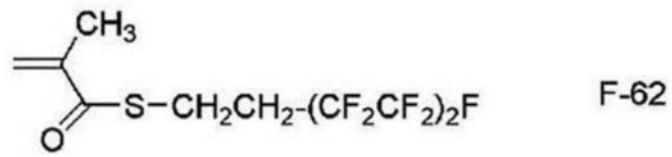
[0690]



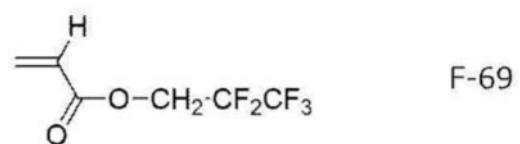
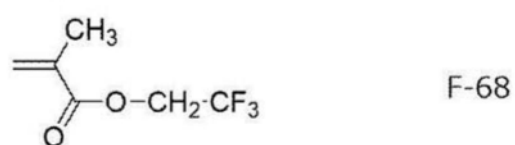
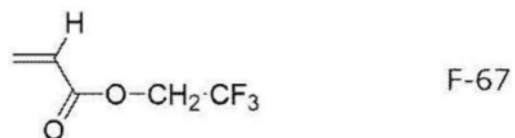
[0691] [化学式47]



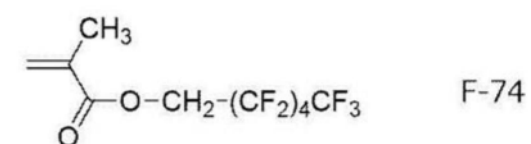
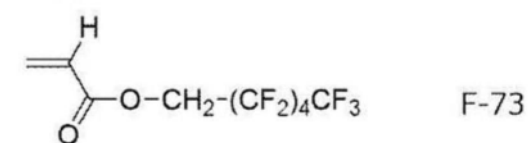
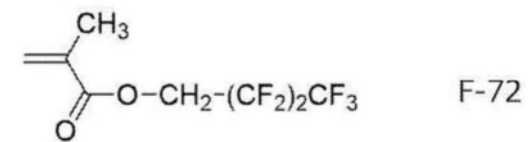
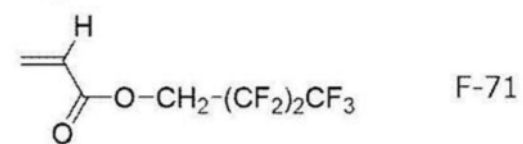
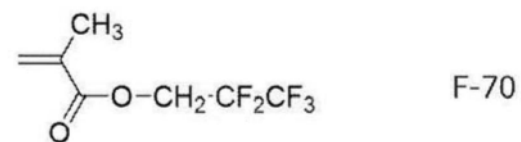
[0692]



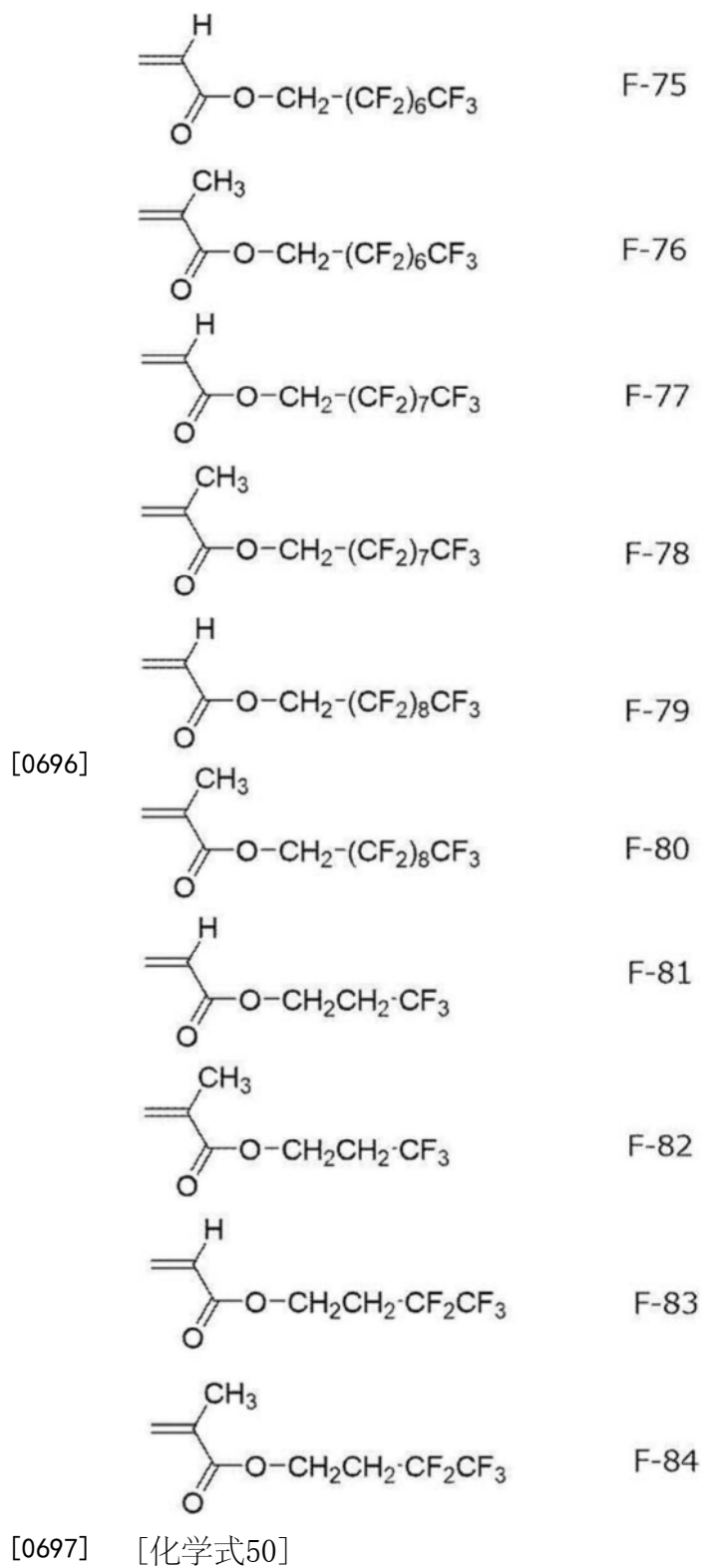
[0693] [化学式48]



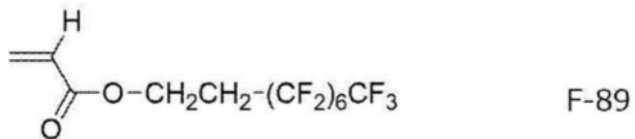
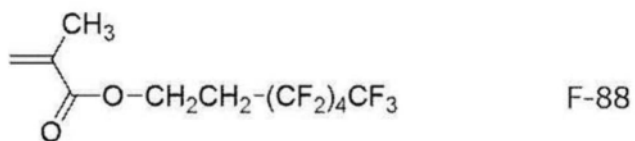
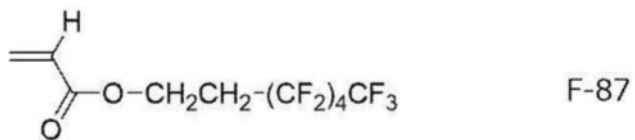
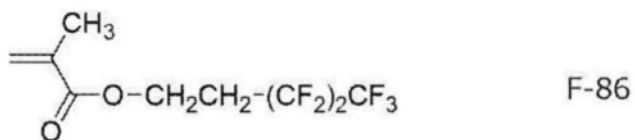
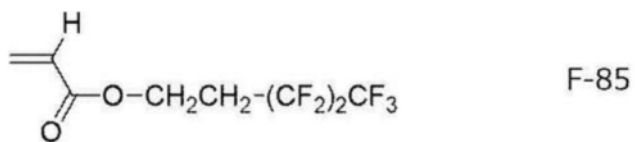
[0694]



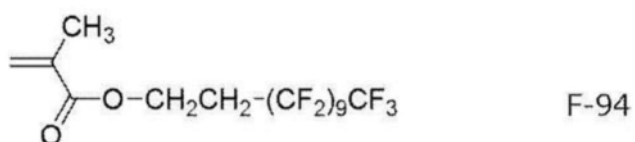
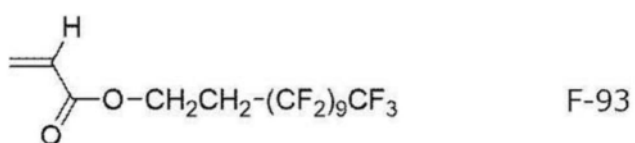
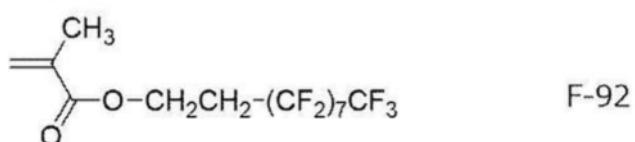
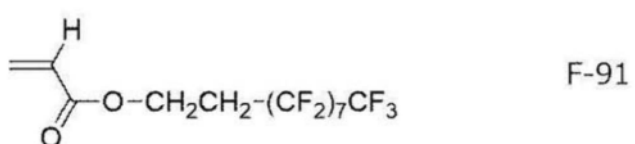
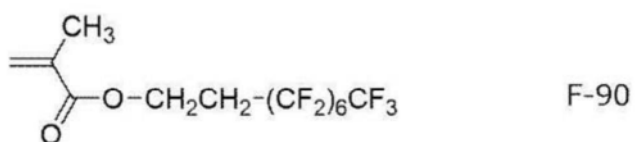
[0695] [化学式49]



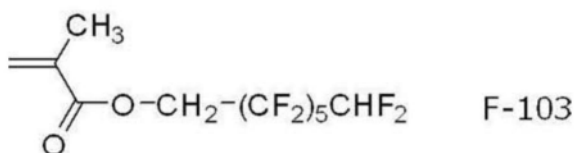
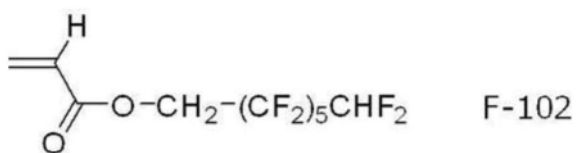
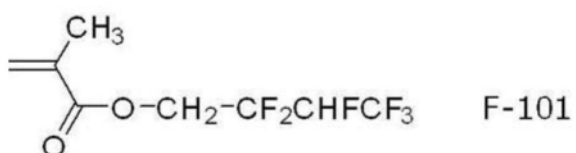
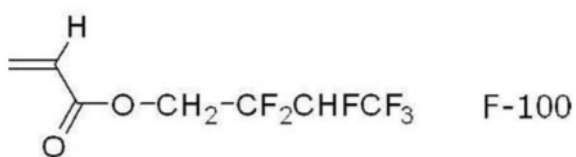
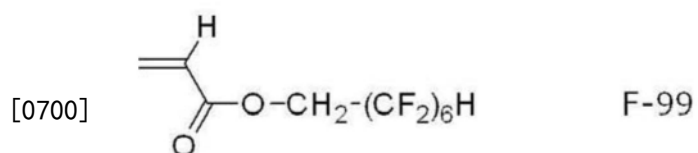
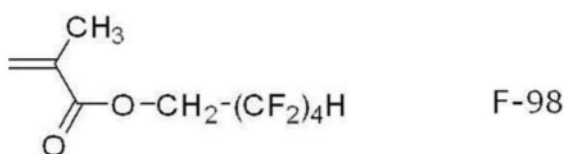
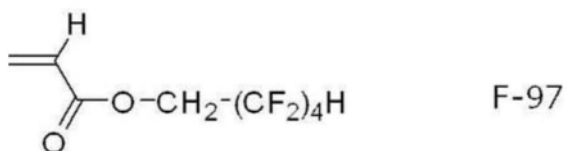
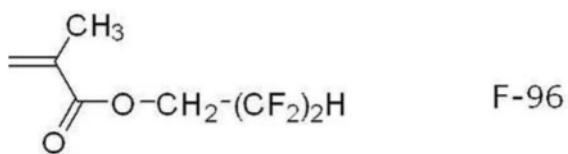
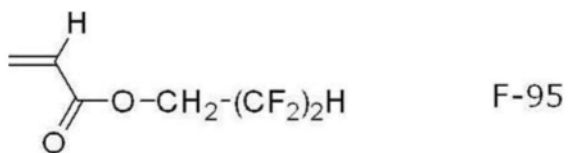
[0697] [化学式50]



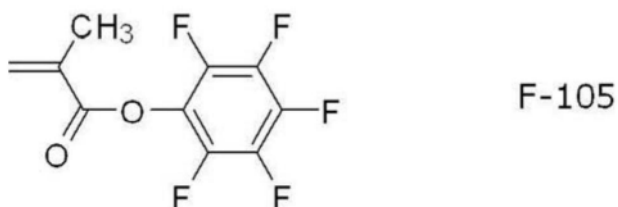
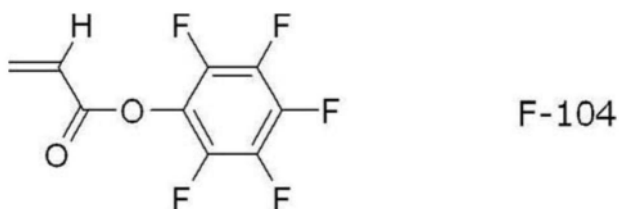
[0698]



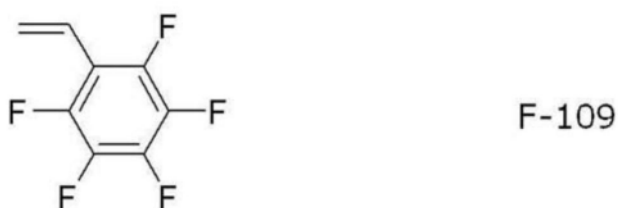
[0699] [化学式51]



[0701] [化学式52]



[0702]



[0703] 上述含有氟代脂肪族基团的共聚物优选除了由上述式(F1)及式(F2)中的任意个所表示的化合物形成的构成单元以外,还具有由选自包括聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯的组中的至少一种化合物形成的构成单元。

[0704] 上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯中的聚氧化烯基能够由 $-(OR^{F3})_x-$ 表示, R^{F3} 表示烷基,x表示2以上的整数。作为 R^{F3} ,优选为直链状或支链状的碳原子数2~4的亚烷基。作为直链状或支链状的碳原子数2~4的亚烷基,优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。x优选2~100的整数。

[0705] 上述聚氧化烯基中,x个“ OR^{F3} ”可以分别相同,也可以不同。即,上述聚氧化烯基可以是两种以上的“ OR^{F3} ”有规则地或不规则地键合的基团。例如,上述聚氧化烯基可以是直链

状或支链状的氧亚丙基单元与氧亚乙基单元有规则地或不规则地键合的基团。更具体而言,上述聚氧化烯基可以是直链或支链状的氧亚丙基单元的嵌段物与氧亚乙基单元的嵌段物键合的基团。

[0706] 另外,在聚氧化烯基中可以包含1个或多个连接基团(例如,-CONH-Ph-NHCO-、-S-等,其中,Ph表示亚苯基。)

[0707] 上述聚氧化烯基的分子量优选250~3,000。

[0708] 作为上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯,可以使用市售品,也可以使用合成品。

[0709] 上述聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯例如能够通过利用公知的方法使羟基聚(氧亚烷基)化合物与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、丙烯酸酐等进行反应来合成。

[0710] 作为上述羟基聚(氧亚烷基)化合物,可以使用市售品,例如,可举出AD EKA CORPORATION制造的Adeka(注册商标)Pluronic,ADEKA CORPORATION制造的Adeka Polyether、Union Carbide Corporation制造的Carbowax(注册商标)、The Dow Chemical Company制造的Triton)、DKS Co.Ltd.制造的PEG等。

[0711] 另外,作为聚(氧亚烷基)丙烯酸酯及聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯,可以使用通过公知的方法合成的聚(氧亚烷基)二丙烯酸酯等。

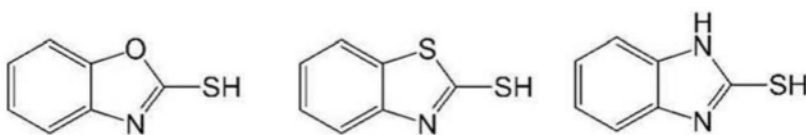
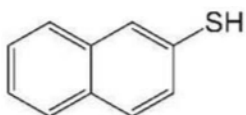
[0712] -链转移剂-

[0713] 本发明中所使用的图像记录层可含有链转移剂。链转移剂有助于改善平版印刷版中的印刷耐久性。

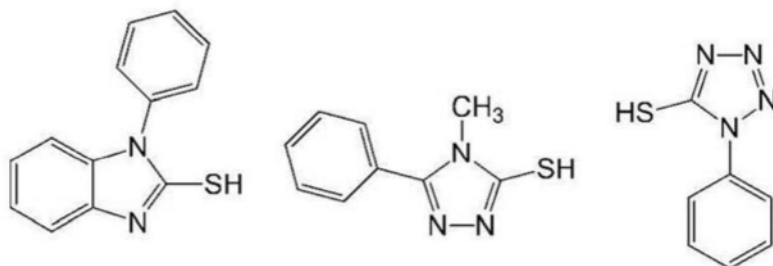
[0714] 作为链转移剂,优选硫醇化合物,从沸点(难挥发性)的观点出发,更优选碳原子数7以上的硫醇,进一步优选在芳香环上具有巯基的化合物(芳香族硫醇化合物)。上述硫醇化合物优选为单官能硫醇化合物。

[0715] 作为链转移剂,具体而言,可举出下述化合物。

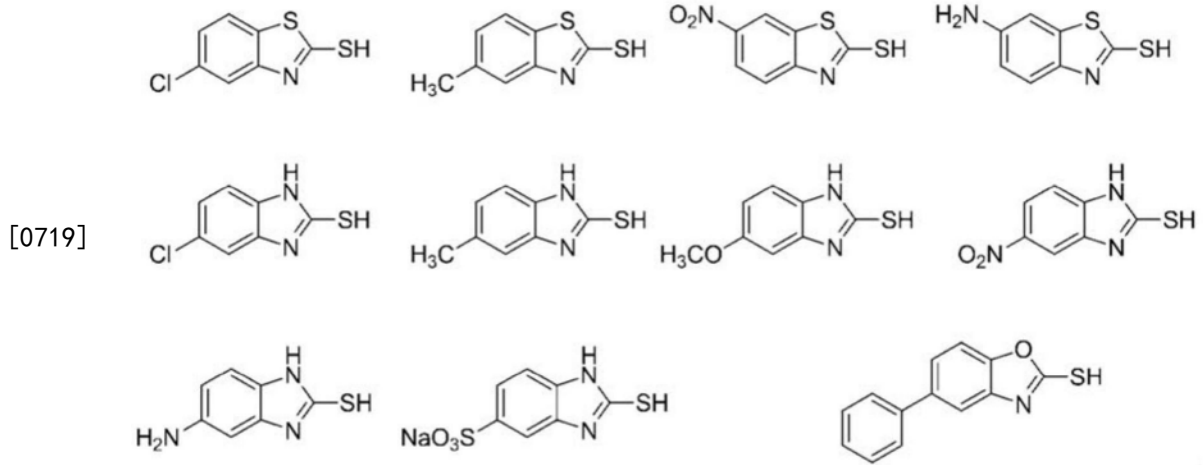
[0716] [化学式53]



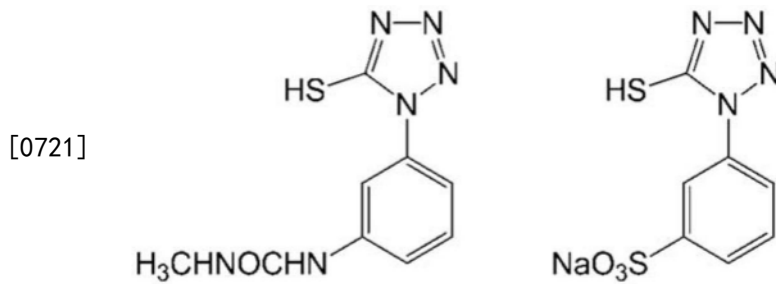
[0717]



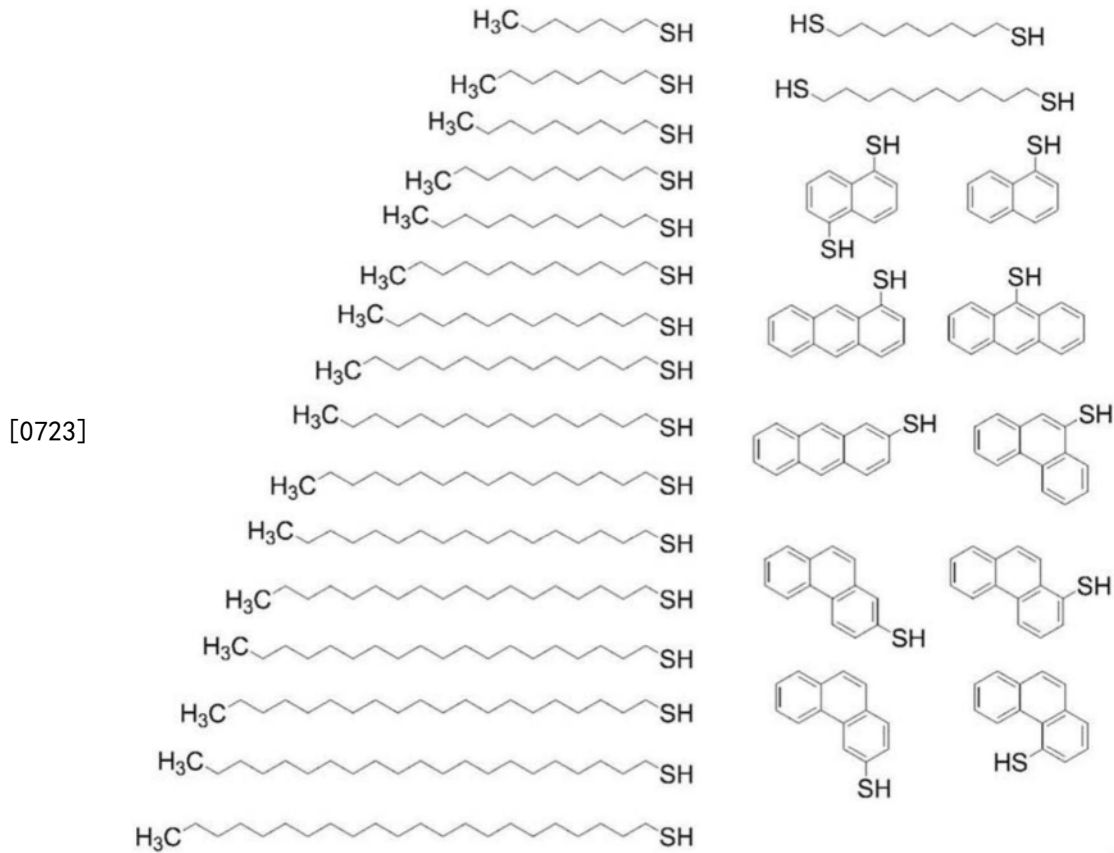
[0718] [化学式54]



[0720] [化学式55]



[0722] [化学式56]



[0724] 链转移剂可以仅添加一种,也可以同时使用两种以上。

[0725] 链转移剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%~50质量%,更优

选为0.05质量%~40质量%,进一步优选为0.1质量%~30质量%。

[0726] -低分子亲水性化合物-

[0727] 为了抑制印刷耐久性的下降并且提高机上显影性,图像记录层可以含有低分子亲水性化合物。低分子亲水性化合物优选分子量小于1,000的化合物,更优选分子量小于800的化合物,进一步优选分子量小于500的化合物。

[0728] 作为低分子亲水性化合物,例如作为水溶性有机化合物,可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇类及其醚或酯衍生物类、甘油、季戊四醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等多元醇类、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺等有机胺类及其盐、烷基磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸等有机磺酸类及其盐、烷基氨基磺酸等有机氨基磺酸类及其盐、烷基硫酸、烷基醚硫酸等有机硫酸类及其盐、苯基磷酸等有机磷酸类及其盐、酒石酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、葡萄糖酸、氨基酸类等有机羧酸类及其盐、甜菜碱类等。

[0729] 作为低分子亲水性化合物,优选含有选自包括多元醇类、有机硫酸盐类、有机磺酸盐类及甜菜碱类的组中的至少一种。

[0730] 作为有机磺酸盐类的具体例,可举出正丁基磺酸钠、正己基磺酸钠、2-乙基己基磺酸钠、环己基磺酸钠、正辛基磺酸钠等烷基磺酸盐;5,8,11-三氧杂十五烷-1-磺酸钠、5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、13-乙基-5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、5,8,11,14-四氧杂二十四烷-1-磺酸钠等包含聚乙烯氧基链的烷基磺酸盐;苯磺酸钠、对甲苯磺酸钠、对羟基苯磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠、1-萘基磺酸钠、4-羟基萘磺酸钠、1,5-萘二磺酸二钠、1,3,6-萘三磺酸三钠等芳基磺酸盐、日本特开2007-276454号公报的0026~0031段及日本特开2009-154525号公报的0020~0047段中所记载的化合物等。盐可以是钾盐、锂盐。

[0731] 作为有机硫酸盐类,可举出聚乙烯氧基结构的烷基、烯基、炔基、芳基或杂环单醚的硫酸盐。乙烯氧基单元的数量优选为1~4,盐优选钠盐、钾盐或锂盐。作为具体例,可举出日本特开2007-276454号公报的0034~0038段中所记载的化合物。

[0732] 作为甜菜碱类,优选为针对氮原子的烃取代基的碳原子数为1~5的化合物,作为具体例,可举出三甲基铵醋酸盐、二甲基丙基铵醋酸盐、3-羟基-4-三甲基铵丁酸盐、4-(1-吡啶基)丁酸盐、1-羟基乙基-1-咪唑醋酸盐、三甲基铵甲烷磺酸盐、二甲基丙基铵甲烷磺酸盐、3-三甲基铵基-1-丙烷磺酸盐、3-(1-吡啶基)-1-丙烷磺酸盐等。

[0733] 低分子亲水性化合物由于其疏水性部分的结构较小且几乎无表面活性作用,因此润版液不会渗透图像记录层曝光部(图像部)而使图像部的疏水性或皮膜强度降低,从而能够良好地维持图像记录层的墨液接受性和印刷耐久性。

[0734] 低分子亲水性化合物的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.5质量%~20质量%,更优选为1质量%~15质量%,进一步优选为2质量%~10质量%。在该范围内可获得良好的机上显影性和印刷耐久性。

[0735] 低分子亲水性化合物可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0736] -增感剂-

[0737] 为了提高着墨性,图像记录层可以含有磷化合物、含氮低分子化合物、含铵基聚合物等增感剂。尤其,在保护层含有无机层状化合物的情况下,这些化合物作为无机层状化合物的表面覆盖剂而发挥作用,能够抑制因无机层状化合物而印刷中途的着墨性下降。

[0738] 作为增感剂,优选同时使用磷化合物、含氮低分子化合物及含铵基聚合物,更优选同时使用磷化合物、季铵盐类及含铵基聚合物。

[0739] 作为磷化合物,可举出日本特开2006-297907号公报及日本特开2007-50660号公报中所记载的磷化合物。作为具体例,可举出四丁基碘化磷、丁基三苯基溴化磷、四苯基溴化磷、1,4-双(三苯基膦)丁烷二(六氟磷酸盐)、1,7-双(三苯基膦)庚烷硫酸盐、1,9-双(三苯基膦)壬烷萘-2,7-二磺酸盐等。

[0740] 作为含氮低分子化合物,可举出胺盐类、季铵盐类。并且,还可举出咪唑啉鎓盐类、苯并咪唑啉鎓盐类、吡啶鎓盐类、喹啉鎓盐类。其中,优选季铵盐类及吡啶鎓盐类。作为具体例,可举出六氟磷酸四甲基铵盐、六氟磷酸四丁基铵、对甲苯磺酸十二烷基三甲基铵、六氟磷酸苄基三乙基铵、六氟磷酸苄基二甲基辛基铵、六氟磷酸苄基二甲基十二烷基铵、日本特开2008-284858号公报的0021~0037段、日本特开2009-90645号公报的0030~0057段中所记载的化合物等。

[0741] 作为含铵基聚合物,只要在其结构中具有铵基即可,优选为在侧链含有5摩尔%~80摩尔%的具有铵基的(甲基)丙烯酸酯来作为共聚成分的聚合物。作为具体例,可举出日本特开2009-208458号公报的0089~0105段中所记载的聚合物。

[0742] 关于含铵基聚合物,通过日本特开2009-208458号公报中所记载的测定方法求出的比浓粘度(单位:ml/g)的值优选为5~120的范围,更优选为10~110的范围,尤其优选为15~100的范围。在将上述比浓粘度换算为重均分子量(Mw)的情况下,优选为10,000~150,000,更优选为17,000~140,000,尤其优选为20,000~130,000。

[0743] 以下,示出含铵基聚合物的具体例。

[0744] (1) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯对甲苯磺酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比10/90,Mw4.5万)

[0745] (2) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0746] (3) 2-(乙基二甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯对甲苯磺酸盐/甲基丙烯酸己酯共聚物(摩尔比30/70,Mw4.5万)

[0747] (4) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/2-乙基己基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0748] (5) 2-(三甲基铵基)甲基丙烯酸乙酯=甲基硫酸盐/甲基丙烯酸己酯共聚物(摩尔比40/60,Mw7.0万)

[0749] (6) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比25/75,Mw6.5万)

[0750] (7) 2-(丁基二甲基铵)丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.5万)

[0751] (8) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=13-乙基-5,8,11-三氧杂-1-十七烷磺酸盐/3,6-二氧杂甲基丙烯酸庚酯共聚物(摩尔比20/80,Mw7.5万)

[0752] (9) 2-(丁基二甲基铵)甲基丙烯酸乙酯=六氟磷酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯/2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比为15/80/5,Mw为6.5万)

[0753] 增感剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%~30.0质量%,更优

选为0.1质量%~15.0质量%,尤其优选为1质量%~10质量%。

[0754] -其他成分-

[0755] 在图像记录层中能够含有表面活性剂、聚合抑制剂、高级脂肪酸衍生物、增塑剂、无机粒子、无机层状化合物等来作为其他成分。具体而言,能够参考日本特开2008-284817号公报的0114~0159段的记载。

[0756] -图像记录层的形成-

[0757] 本公开所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层例如能够通过如下方式形成:如日本特开2008-195018号公报的0142~0143段中所记载,将必要的上述各成分分散或溶解于公知的溶剂中来制备涂布液,通过棒涂机涂布等公知的方法将涂布液涂布于支承体上并进行干燥。

[0758] 作为溶剂,能够使用公知的溶剂。具体而言,例如,可举出水、丙酮、甲基乙基酮(2-丁酮)、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、1-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。溶剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。涂布液中的固体成分浓度优选为1~50质量%左右。

[0759] 涂布、干燥后的图像记录层的涂布量(固体成分)根据用途而不同,但从获得良好的灵敏度和图像记录层的良好皮膜特性的观点出发,优选 $0.3\text{g}/\text{m}^2 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0760] <铝支承体>

[0761] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的铝支承体能够从公知的平版印刷版原版用铝支承体中适当选择而使用。以下,还将铝支承体简称为“支承体”。

[0762] 作为铝支承体,优选具有亲水性表面的铝支承体(以下,还称为“亲水性铝支承体”)。

[0763] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的铝支承体中,从划痕污染抑制性的观点出发,铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角优选为 110° 以下,更优选为 90° 以下,进一步优选为 80° 以下,更进一步优选为 50° 以下,尤其优选为 30° 以下,尤其优选为 20° 以下,最优选为 10° 以下。

[0764] 本发明中,铝支承体的图像记录层侧的表面的基于空中水滴法的与水的接触角通过以下方法来测定。

[0765] 将平版印刷版原版浸渍于能够去除图像记录层的溶剂(例如,图像记录层用涂布液中所使用的溶剂)中,用海绵及棉布中的至少一者刮除图像记录层,并将图像记录层溶解于溶剂中,由此使铝支承体的表面暴露。

[0766] 关于暴露的铝支承体的图像记录层侧的表面的与水的接触角,作为测定装置通过全自动接触角测定仪(例如,Kyowa Interface Science Co.,Ltd制造的DM-501),作为 25°C 条件下的表面上的水滴的接触角(0.2秒之后)来测定。

[0767] 作为本发明中的铝支承体,优选通过公知的方法进行粗糙化处理,并进行了阳极氧化处理的铝板。即,本发明中的铝支承体优选具有铝板和配置于铝板上的铝的阳极氧化

皮膜。

[0768] 以下示出本发明中所使用的铝支承体的优选方式的一例(还将本一例所涉及的铝支承体称为“支承体(1)”)。

[0769] 即,支承体(1)具有铝板和配置于上述铝板上的铝的阳极氧化皮膜,上述阳极氧化皮膜位于比上述铝板更靠上述图像记录层侧,上述阳极氧化皮膜具有从上述图像记录层侧的表面沿着深度方向延伸的微孔,上述微孔的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径超过10nm且100nm以下,上述阳极氧化皮膜的上述图像记录层侧的表面的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值为70~100。

[0770] 图1是铝支承体12a的一实施方式的示意性剖视图。

[0771] 铝支承体12a具有依次层叠铝板18和铝的阳极氧化皮膜20a(以下,还简称为“阳极氧化皮膜20a”)而成的层叠结构。另外,铝支承体12a中的阳极氧化皮膜20a位于比铝板18更靠图像记录层侧。即,本发明所涉及的平版印刷版原版优选在铝板上依次至少具有阳极氧化皮膜、图像记录层及水溶性树脂层。

[0772] -阳极氧化皮膜-

[0773] 以下,对阳极氧化皮膜20a的优选方式进行说明。

[0774] 阳极氧化皮膜20a为通过阳极氧化处理在铝板18的表面制作的皮膜,并且该皮膜具有与皮膜表面大致垂直且分别均匀地分布的超微细的微孔22a。微孔22a从图像记录层侧的阳极氧化皮膜20a表面(与铝板18侧相反的一侧的阳极氧化皮膜20a表面)沿着厚度方向(铝板18侧)延伸。

[0775] 阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径(平均开口直径)优选超过10nm且100nm以下。其中,从印刷耐久性、耐污染性及图像视觉辨认性的均衡的观点出发,更优选15nm~60nm,进一步优选20nm~50nm,尤其优选25nm~40nm。孔内部的直径可以比表层宽,也可以比表层窄。

[0776] 若平均直径超过10nm,则印刷耐久性、耐污染性及图像视觉辨认性更优异。并且,若平均直径为100nm以下,则印刷耐久性更优异。

[0777] 关于微孔22a的平均直径,使用倍率15万倍的场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)以 $N=4$ 张观察阳极氧化皮膜20a的表面,在所获得的4张图像中,测定50处存在于 $400 \times 600\text{nm}^2$ 的范围内的微孔的直径(diameter),并作为算术平均值来计算。

[0778] 另外,在微孔22a的形状并非圆形的情况下,使用圆当量直径。“圆当量直径”是指将开口部的形状假定为具有与开口部的投影面积相同的投影面积的圆时的圆的直径。

[0779] 微孔22a的深度并无特别限制,但优选10nm~3,000nm,更优选50nm~2,000nm,进一步优选300nm~1,600nm。

[0780] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20a的截面的照片(15万倍),测定25个以上的微孔22a的深度,并将其进行平均而得的值。

[0781] 微孔22a的形状并无特别限制,在图1中为大致直管状(大致圆柱状),但可以是直径随着朝向深度方向(厚度方向)而变小的圆锥状。并且,微孔22a的底部的形状并无特别限制,可以是曲面状(凸状),也可以是平面状。

[0782] 铝支承体12a的图像记录层侧的表面(阳极氧化皮膜20a的图像记录层侧的表面)的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的明度 L^* 的值优选为70~100。其中,从印刷耐久性、耐污染性及图像视觉辨认性的

均衡更优异的观点出发,优选75~100,更优选75~90。

[0783] 关于上述明度L*的测定,使用X-Rite Inc.制造的色彩色差计Spectro Eye进行测定。

[0784] 还优选举出如下方式(以下,还将上述方式所涉及的支承体称为“支承体(2)”) : 在支承体(1)中,上述微孔由大径孔部和小径孔部构成,上述大径孔部从上述阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1,000nm的位置,上述小径孔部与上述大径孔部的底部连通,且从连通位置延伸至深度20nm~2,000nm的位置,上述大径孔部的上述阳极氧化皮膜表面中的平均直径为15nm~150nm,上述小径孔部的上述连通位置处的平均直径为13nm以下。

[0785] 图2是铝支承体12a的、与图1所示的铝支承体不同的一实施方式的示意性剖视图。

[0786] 在图2中,铝支承体12b包括铝板18及具有由大径孔部24和小径孔部26构成的微孔22b的阳极氧化皮膜20b。

[0787] 阳极氧化皮膜20b中的微孔22b由大径孔部24和小径孔部26构成,该大径孔部24从阳极氧化皮膜表面延伸至深度10nm~1,000nm(深度D:参考图2)的位置,该径孔部26与大径孔部24的底部连通,且从连通位置进一步延伸至深度20nm~2,000nm的位置。

[0788] 以下,对大径孔部24和小径孔部26进行详细叙述。

[0789] 大径孔部24的阳极氧化皮膜20b表面中的平均直径与上述的阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径相同,超过10nm且100nm以下,并且优选范围也相同。

[0790] 大径孔部24的阳极氧化皮膜20b表面中的平均直径的测定方法与阳极氧化皮膜20a中的微孔22a的阳极氧化皮膜表面中的平均直径的测定方法相同。

[0791] 大径孔部24的底部位于从阳极氧化皮膜表面距深度10nm~1,000nm(以下,还称为深度D)处。即,大径孔部24为从阳极氧化皮膜表面沿着深度方向(厚度方向)延伸至10nm~1,000nm的位置的孔部。上述深度优选10nm~200nm。

[0792] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20b的截面的照片(15万倍),测定25个以上的大径孔部24的深度,并将其进行平均而得的值。

[0793] 大径孔部24的形状并无特别限制,例如,可举出大致直管状(大致圆柱状)及直径随着朝向深度方向(厚度方向)而变小的圆锥状,优选大致直管状。

[0794] 如图2所示,小径孔部26为与大径孔部24的底部连通,且从连通位置进一步沿着深度方向(厚度方向)延伸的孔部。

[0795] 小径孔部26的连通位置处的平均直径优选13nm以下。其中,优选11nm以下,更优选10nm以下。下限并无特别限制,但通常为5nm以上。

[0796] 关于小径孔部26的平均直径,使用倍率15万倍的FE-SEM以N=4张观察阳极氧化皮膜20a的表面,在所获得的4张图像中,测定存在于400nm×600nm的范围内的微孔(小径孔部)的直径(diameter),并作为算术平均值而获得。另外,在大径孔部的深度深(厚度)的情况下,可以根据需要,对阳极氧化皮膜20b的上部(具有大径孔部的区域)进行切削(例如,通过氩气进行切削),然后用上述FE-SEM观察阳极氧化皮膜20b的表面,并求出小径孔部的平均直径。

[0797] 另外,在小径孔部26的形状不是圆形的情况下,使用圆当量直径。“圆当量直径”是指将开口部的形状假定为具有与开口部的投影面积相同的投影面积的圆时的圆的直径。

[0798] 小径孔部26的底部位于从与上述大径孔部24的连通位置进一步沿着深度方向延

伸至20nm~2000nm的位置。换言之,小径孔部26为从与上述大径孔部24的连通位置进一步沿着深度方向(厚度方向)延伸的孔部,小径孔部26的深度为20nm~2,000nm。另外,上述深度优选500nm~1,500nm。

[0799] 另外,上述深度为拍摄阳极氧化皮膜20b的截面的照片(5万倍),测定25个以上的小径孔部的深度,并将其进行平均而得的值。

[0800] 小径孔部26的形状并无特别限制,例如,可举出大致直管状(大致圆柱状)及直径随着朝向深度方向而变小的圆锥状,优选大致直管状。

[0801] -铝支承体的制造方法-

[0802] 作为本发明中所使用的铝支承体的制造方法,例如,优选依次实施以下工序的制造方法。

[0803] • 粗糙化处理工序:对铝板实施粗糙化处理的工序

[0804] • 阳极氧化处理工序:对经粗糙化处理的铝板进行阳极氧化的工序

[0805] • 扩孔处理工序:使在阳极氧化处理工序中获得的具有阳极氧化皮膜的铝板与酸水溶液或碱水溶液接触,并扩大阳极氧化皮膜中的微孔的直径的工序

[0806] 以下,对各工序的步骤进行详细叙述。

[0807] (粗糙化处理工序)

[0808] 粗糙化处理工序为对铝板的表面实施包括电化学粗糙化处理的粗糙化处理的工序。本工序优选在后述的阳极氧化处理工序之前实施,但若铝板的表面已具有优选的表面形状,则无需特别实施该工序。

[0809] 关于粗糙化处理,可以仅实施电化学粗糙化处理,但也可以组合电化学粗糙化处理与机械粗糙化处理和/或化学粗糙化处理来实施。

[0810] 在组合机械粗糙化处理和电化学粗糙化处理的情况下,优选在机械粗糙化处理之后,实施电化学粗糙化处理。

[0811] 电化学粗糙化处理优选在以硝酸或盐酸为主体的水溶液中使用直流电(DC)或交流电(AC)来进行。

[0812] 机械粗糙化处理的方法并无特别限制,但例如可举出日本特公昭50-40047号公报中所记载的方法。

[0813] 化学粗糙化处理也并无特别限制,可举出公知的方法。

[0814] 优选在机械粗糙化处理之后,实施以下化学蚀刻处理。

[0815] 在机械粗糙化处理之后实施的化学蚀刻处理是为了如下目的而进行:使铝板的表面的凹凸形状的边缘部分光滑,防止印刷时的墨液附着(catching on),从而提高印刷版的耐污染性,并且去除残留在表面上的研磨材料粒子等不必要的物质。

[0816] 作为化学蚀刻处理,可举出使用酸的蚀刻及使用碱的蚀刻,作为在蚀刻效率方面特别优异的方法,可举出使用碱水溶液的化学蚀刻处理(以下,还称为“碱蚀刻处理”)。

[0817] 碱水溶液中所使用的碱剂并无特别限制,但例如可举出苛性钠、苛性钾、偏硅酸钠、碳酸钠、铝酸钠及葡萄糖酸钠。

[0818] 碱水溶液可以包含铝离子。

[0819] 碱水溶液的碱剂的浓度优选0.01质量%以上,更优选3质量%以上,并且优选30质量%以下。

[0820] 在实施碱蚀刻处理的情况下,为了去除通过碱蚀刻处理产生的产物,优选使用低温的酸性水溶液来实施化学蚀刻处理(以下,还称为“除污处理”)。

[0821] 酸性水溶液中所使用的酸并无特别限制,但例如可举出硫酸、硝酸及盐酸。并且,酸性水溶液的温度优选 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0822] 作为粗糙化处理工序,优选按以下所示的顺序实施A方式或B方式所示的处理的方法。

[0823] ~ A方式 ~

[0824] (2) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第1碱蚀刻处理)

[0825] (3) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第1除污处理)

[0826] (4) 使用了以硝酸为主体的水溶液的电化学粗糙化处理(第1电化学粗糙化处理)

[0827] (5) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第2碱蚀刻处理)

[0828] (6) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第2除污处理)

[0829] (7) 在以盐酸为主体的水溶液中进行电化学粗糙化处理(第2电化学粗糙化处理)

[0830] (8) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第3碱蚀刻处理)

[0831] (9) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第3除污处理)

[0832] ~ B方式 ~

[0833] (10) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第4碱蚀刻处理)

[0834] (11) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第4除污处理)

[0835] (12) 使用了以盐酸为主体的水溶液的电化学粗糙化处理(第3电化学粗糙化处理)

[0836] (13) 使用了碱水溶液的化学蚀刻处理(第5碱蚀刻处理)

[0837] (14) 使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理(第5除污处理)

[0838] 根据需要,可以在上述A方式的(2)处理前或B方式的(10)处理前,实施(1)机械粗糙化处理。

[0839] 第1碱蚀刻处理及第4碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 30\text{g}/\text{m}^2$,更优选 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0840] 作为A方式中的第1电化学粗糙化处理中所使用的以硝酸为主体的水溶液,可举出在使用了直流电或交流电的电化学粗糙化处理中使用的水溶液。例如,可举出在 $1 \sim 100\text{g}/\text{L}$ 的硝酸水溶液中添加硝酸铝、硝酸钠或硝酸铵等而获得的水溶液。

[0841] 作为A方式中的第2电化学粗糙化处理及B方式中的第3电化学粗糙化处理中所使用的以盐酸为主体的水溶液,可举出在使用了通常的直流电或交流电的电化学粗糙化处理中使用的水溶液。例如,可举出在 $1\text{g}/\text{L} \sim 100\text{g}/\text{L}$ 的盐酸水溶液中添加 $0\text{g}/\text{L} \sim 30\text{g}/\text{L}$ 的硫酸而获得的水溶液。另外,可以在该溶液中进一步添加硝酸铝、硝酸钠及硝酸铵等硝酸离子;氯化铝、氯化钠及氯化铵等盐酸离子。

[0842] 电化学粗糙化处理的交流电源波形能够使用正弦波、矩形波、梯形波及三角形波等。频率优选 $0.1\text{Hz} \sim 250\text{Hz}$ 。

[0843] 图3是表示电化学粗糙化处理中所使用的交变波形电流波形图的一例的图表。

[0844] 在图3中, t_a 为阳极反应时间, t_c 为阴极反应时间, t_p 为电流从0达到峰值为止的时间, I_a 为阳极循环侧的峰值时的电流, I_c 为阴极循环侧的峰值时的电流,AA为铝板的阳极反应的电流,CA为铝板的阴极反应的电流。在梯形波中,电流从0达到峰值为止的时间 t_p 优选

1ms ~ 10ms。用于电化学粗糙化的交流电的一个循环的条件优选：铝板的阳极反应时间 t_a 与阴极反应时间 t_c 之比 t_c/t_a 为1 ~ 20，铝板为阴极时的电量 Q_c 与铝板为阳极时的电量 Q_a 之比 Q_c/Q_a 为0.3 ~ 20，阳极反应时间 t_a 在5ms ~ 1,000ms的范围内。关于电流密度，梯形波的电流峰值的阳极循环侧 I_a 、阴极循环侧 I_c 均优选 $10A/dm^2 \sim 200A/dm^2$ 。 I_c/I_a 优选0.3 ~ 20。在电化学粗糙化结束的时点的参与铝板的阳极反应的总电量优选 $25C/dm^2 \sim 1,000C/dm^2$ 。

[0845] 在使用了交流电的电化学粗糙化中能够使用图4所示的装置。

[0846] 图4是表示使用了交流电的电化学粗糙化处理中的径向型单元的一例的侧视图。

[0847] 图4中，50为主电解槽，51为交流电源，52为径向鼓辊，53a及53b为主极，54为电解液供给口，55为电解液，56为狭缝，57为电解液通道，58为辅助阳极，60为辅助阳极槽，W为铝板。图4中，箭头A1表示电解液的供液方向，且箭头A2表示电解液的排出方向。在使用2个以上的电解槽时，电解条件可以相同，也可以不同。

[0848] 将铝板W卷装于浸渍于主电解槽50中而配置的径向鼓辊52，并在输送过程中通过与交流电源51连接的主极53a及主极53b进行电解处理。电解液55从电解液供给口54通过狭缝56并被供给至径向鼓辊52与主极53a及主极53b之间的电解液通道57。关于在主电解槽50中进行了处理的铝板W，接着在辅助阳极槽60中进行电解处理。在该辅助阳极槽60中辅助阳极58与铝板W对置配置，电解液55以在辅助阳极58与铝板W之间的空间流动的方式被供给。

[0849] 从容易制造规定的印刷版原版的观点出发，第2碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $1.0g/m^2$ 以上，更优选 $2.0g/m^2 \sim 10g/m^2$ 。

[0850] 从容易制造规定的印刷版原版的观点出发，第3碱蚀刻处理及第4碱蚀刻处理中的铝板的溶解量优选 $0.01g/m^2 \sim 0.8g/m^2$ ，更优选 $0.05g/m^2 \sim 0.3g/m^2$ 。

[0851] 在使用了酸性水溶液的化学蚀刻处理（第1 ~ 第5除污处理）中，可优选使用包含磷酸，硝酸，硫酸，铬酸，盐酸或包含它们中的两种以上的酸的混合酸的酸性水溶液。

[0852] 酸性水溶液的酸的浓度优选0.5质量% ~ 60质量%。

[0853] （阳极氧化处理工序）

[0854] 关于阳极氧化处理工序的步骤，只要可获得上述的微孔，则并无特别限制，可举出公知的方法。

[0855] 在阳极氧化处理工序中，能够将硫酸、磷酸及草酸等的水溶液用作电解池。例如，硫酸的浓度可举出 $100g/L \sim 300g/L$ 。

[0856] 阳极氧化处理的条件可根据所使用的电解液适当设定，但例如可举出液温 $5^\circ C \sim 70^\circ C$ （优选为 $10^\circ C \sim 60^\circ C$ ）、电流密度 $0.5A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ （优选为 $5A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ ）、电压 $1V \sim 100V$ （优选为 $5V \sim 50V$ ）、电解时间1秒 ~ 100秒（优选为5秒 ~ 60秒）及皮膜量 $0.1g/m^2 \sim 5g/m^2$ （优选为 $0.2g/m^2 \sim 3g/m^2$ ）。

[0857] （扩孔处理-）

[0858] 扩孔处理为扩大存在于通过上述的阳极氧化处理工序形成的阳极氧化皮膜中的微孔的直径（孔径）的处理（孔径扩大处理）。

[0859] 扩孔处理能够通过使通过上述的阳极氧化处理工序获得的铝板与酸水溶液或碱水溶液接触来进行。接触的方法并无特别限制，例如，可举出浸渍法及喷涂法。

[0860] <底涂层>

[0861] 本发明所涉及的平版印刷版原版优选在图像记录层与支承体之间具有底涂层（还

称为中间层。)。底涂层在曝光部中增强支承体与图像记录层的粘附,且在未曝光部中使图像记录层容易从支承体剥离,因此该底涂层有助于提高显影性,而并不损害印刷耐久性。并且,在为红外线激光曝光的情况下,底涂层作为隔热层而发挥作用,由此还具有防止通过曝光产生的热扩散到支承体而灵敏度下降的效果。

[0862] 作为使用于底涂层的化合物,可举出具有可吸附于支承体表面的吸附性基团及亲水性基团的聚合物。为了提高与图像记录层的粘附性,优选具有吸附性基团及亲水性基团,还具有交联性基团的聚合物。底涂层中所使用的化合物可以是低分子化合物也可以是聚合物。使用于底涂层的化合物可以根据需要而混合两种以上来使用。

[0863] 在使用于底涂层的化合物为聚合物的情况下,优选具有吸附性基团的单体、具有亲水性基团的单体及具有交联性基团单体的共聚物。

[0864] 作为能够吸附到支承体表面的吸附性基团,优选酚性羟基、羧基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2^-$ 、 $-SO_2NHSO_2^-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ 。作为亲水性基团,优选磺基或其盐、羧基的盐。作为交联性基团,优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酸酰胺基、甲基丙烯酸酰胺基、烯丙基等。

[0865] 聚合物可以具有通过聚合物的极性取代基和具有含有与上述极性取代基相反的电荷的取代基及烯属不饱和键的化合物的盐形成引入的交联性基团,且可以进一步与除上述以外的单体、优选亲水性单体共聚。

[0866] 具体而言,优选举出日本特开平10-282679号公报中所记载的具有能够加成聚合的烯属双键反应性基团的硅烷偶联剂、日本特开平2-304441号公报中所记载的具有烯属双键反应性基团的磷化合物。还可优选使用日本特开2005-238816号、日本特开2005-125749号、日本特开2006-239867号、日本特开2006-215263号的各公报中所记载的具有交联性基团(优选为烯属不饱和键基)、与支承体表面相互作用的官能团及亲水性基团的低分子或高分子化合物。

[0867] 作为更优选的化合物,可举出日本特开2005-125749号公报及日本特开2006-188038号公报中所记载的具有能够吸附到支承体表面的吸附性基团、亲水性基团及交联性基团的高分子聚合物。

[0868] 底涂层中所使用的聚合物中的烯属不饱和键基的含量在每1g聚合物中优选为0.1mmol~10.0mmol,更优选为0.2mmol~5.5mmol。

[0869] 底涂层中所使用的聚合物的重均分子量(Mw)优选为5,000以上,更优选为1万~30万。

[0870] (亲水性化合物)

[0871] 从显影性的观点出发,底涂层优选包含亲水性化合物。

[0872] 作为亲水性化合物,并无特别限制,能够使用底涂层中所使用的公知的亲水性化合物。

[0873] 作为亲水性化合物,优选举出羧甲基纤维素、糊精等具有氨基的磷酸类、有机磷酸、有机磷酸、有机次磷酸、氨基酸类、以及具有羟基的胺的盐酸盐等。

[0874] 并且,作为亲水性化合物,优选举出具有氨基或具有聚合抑制能力的官能团和与支承体表面相互作用的基团的化合物(例如,1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、2,3,5,6-四羟基-对苯醌、氯醌、磺基邻苯二甲酸、乙二胺四乙酸(EDTA)或其盐、羟乙基乙二胺三乙

酸或其盐、二羟乙基乙二胺二乙酸或其盐、羟乙基亚氨二乙酸等或其盐等)。

[0875] 作为亲水性化合物,从划痕污染抑制性的观点出发,优选包含羟基羧酸或其盐。

[0876] 并且,从划痕污染抑制性的观点出发,亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐优选包含在上述铝支承体上的层中。并且,上述铝支承体上的层优选为形成有图像记录层的侧的层,并且,优选为与上述铝支承体接触层。

[0877] 作为上述铝支承体上的层,作为与上述铝支承体接触层,优选举出底涂层或图像记录层。并且,可以在除了与上述铝支承体接触层以外的层、例如保护层或图像记录层包含亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐。

[0878] 在本发明所涉及的平版印刷版原版中,从划痕污染抑制性的观点出发,图像记录层优选包含羟基羧酸或其盐。

[0879] 并且,在本发明所涉及的平版印刷版原版中,还优选举出利用至少包含羟基羧酸或其盐的组合物(例如,水溶液等)对铝支承体的图像记录层侧的表面进行表面处理的方式。在上述方式的情况下,经处理的羟基羧酸或其盐能够以包含在与铝支承体接触的图像记录层侧的层(例如,图像记录层或底涂层)中的状态检测至少一部分。

[0880] 通过在底涂层等与铝支承体接触的图像记录层侧的层包含羟基羧酸或其盐,能够使铝支承体的图像记录层侧的表面亲水化,并且,能够将铝支承体的图像记录层侧的表面上的基于空中水滴法的与水的接触角容易地设为 110° 以下,划痕污染抑制性优异。

[0881] 羟基羧酸为在1分子中具有1个以上的羧基和1个以上的羟基的有机化合物的统称,还称为羟基酸、含氧酸、羟基羧酸、醇酸(参考岩波理化学辞典第5版、Iwanami Shoten发刊(1998))。

[0882] 上述羟基羧酸或其盐优选由下述式(HC)表示。

[0883] $R^{HC}(OH)_{mhc}(COOM^{HC})_{nhc}$ 式(HC)

[0884] 式(HC)中, R^{HC} 表示 $mhc+nhc$ 价的有机基团, M^{HC} 分别独立地表示氢原子、碱金属或镧, mhc 及 nhc 分别独立地表示1以上的整数,在 n 为2以上的情况下, M^{HC} 可以相同,可以不同。

[0885] 在式(HC)中,作为由 R^{HC} 表示的 $mhc+nhc$ 价的有机基团,可举出 $mhc+nhc$ 价的烃基等。烃基可以具有取代基和/或连接基团。

[0886] 作为烃基,可举出衍生自脂肪族烃的 $mhc+nhc$ 价的基团、例如亚烷基、烷烃三基、烷烃四基、烷烃五基、亚烯基、烯基三基、烯基四基、烯基五基、亚炔基、炔基三基、炔基四基、炔基五基等、衍生自芳香族烃的 $mhc+nhc$ 价的基、例如亚芳基、芳基三基、芳基四基、芳基五基等。作为除了羟基及羧基以外的取代基,可举出烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基等。作为取代基的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基、环己基、环戊基、2-降冰片基、甲氧基甲基、甲氧基乙氧基乙基、烯丙氧基甲基、苯氧基甲基、乙酰氧基甲基、苯甲酰氧基甲基、苄基、苄乙基、 α -甲基苄基、1-甲基-1-苯基乙基、对甲基苄基、肉桂基、烯丙基、1-丙烯基甲基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基、2-甲基丙烯基甲基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、枯烯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、苯氧基苯基、乙酰氧基苯基、苯甲酰氧基苯基、甲氧基羰基苯基、乙氧基羰基苯基、苯氧羰基苯基等。并且,连接基团由选自包括氢原子、碳原子、氧原子、氮原子、硫原子及卤原子的组中的至少

一种原子构成,且其原子数优选为1~50。具体而言,可举出亚烷基、取代亚烷基、亚芳基、取代亚芳基等,并且可以具有这些2价的基团由酰胺键、醚键、氨基甲酸酯键、脲键及酯键中的任意个连接多个而成的结构。

[0887] 作为由M^{HC}表示的碱金属,可举出锂、钠、钾等,尤其优选钠。作为镱,可举出铈、镨、铕等,尤其优选铈。

[0888] 并且,从划痕污染抑制性的观点出发,M^{HC}优选为碱金属或镱,更优选为碱金属。

[0889] mhc与nhc的总数优选3以上,更优选3~8,进一步优选4~6。

[0890] 上述羟基羧酸或其盐的分子量优选为600以下,更优选为500以下,尤其优选为300以下。并且,上述分子量优选为76以上。

[0891] 关于上述羟基羧酸或构成上述羟基羧酸的盐的羟基羧酸,具体而言,可举出葡萄糖酸、乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、羟基丁酸(2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、 γ -羟基丁酸等)、苹果酸、酒石酸、柠苹酸、柠檬酸、异柠檬酸、白氨酸、甲羟戊酸、泛解酸、蓖麻醇酸、反蓖油酸、脑羟脂酸、奎尼酸、莽草酸、单羟基苯甲酸衍生物(水杨酸、木馏油酸(高水杨酸、羟基(甲基)苯甲酸)、香草酸、丁香酸等)、二羟基苯甲酸衍生物(焦儿茶酸、二羟基苯甲酸、原儿茶酸、龙胆酸、苔色酸等)、三羟基苯甲酸衍生物(没食子酸等)、苯基乙酸衍生物(扁桃酸、二苯乙醇酸、阿卓乳酸等)、氢化肉桂酸衍生物(草木犀酸、根皮酸、香豆酸、伞形酸、咖啡酸、阿魏酸、芥子酸、脑羟脂酸、胭脂红酸等)等。

[0892] 这些中,作为上述羟基羧酸或构成上述羟基羧酸的盐的羟基羧酸,从划痕污染抑制性的观点出发,优选具有2个以上的羟基的化合物,更优选具有3个以上的羟基的化合物,进一步优选具有5个以上的羟基的化合物,尤其优选具有5个~8个羟基的化合物。

[0893] 并且,作为具有1个羧基、2个以上的羟基的化合物,优选葡萄糖酸或莽草酸。

[0894] 作为具有2个以上的羧基、1个羟基的化合物,优选柠檬酸或苹果酸。

[0895] 作为分别具有2个以上的羧基及羟基的化合物,优选酒石酸。

[0896] 其中,作为上述羟基羧酸,尤其优选葡萄糖酸。

[0897] 亲水性化合物可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0898] 在底涂层包含亲水性化合物、优选为羟基羧酸或其盐的情况下,相对于底涂层的总质量,亲水性化合物、优选为羟基羧酸及其盐的含量优选为0.01质量%~50质量%,更优选为0.1质量%~40质量%,尤其优选为1.0质量%~30质量%。

[0899] 底涂层中,除了上述底涂层用化合物以外,为了防止经时污染,还可以含有螯合剂、仲胺或叔胺、聚合抑制剂等。

[0900] 底涂层可通过公知的方法来涂布。底涂层的涂布量(固体成分)优选为0.1mg/m²~100mg/m²,更优选为1mg/m²~30mg/m²。

[0901] <保护层>

[0902] 本发明所涉及的平版印刷版原版可以在图像记录层上具有保护层(有时还称为外涂层)。保护层除了通过阻氧而抑制图像形成阻碍反应的功能以外,还可以具有防止在图像记录层中产生划痕及防止高照度激光曝光时烧蚀的功能。

[0903] 关于这种特性的保护层,例如记载于美国专利第3,458,311号说明书及日本特公昭55-49729号公报中。作为保护层中所使用的低氧渗透性聚合物,能够适当选择水溶性聚合物、水不溶性聚合物的任何一种来使用,还能够根据需要混合两种类以上来使用。具体而

言,例如可举出聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、水溶性纤维素衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0904] 作为改性聚乙烯醇,可优选使用具有羧基或磺基的酸改性聚乙烯醇。具体而言,可举出日本特开2005-250216号公报及日本特开2006-259137号公报中所记载的改性聚乙烯醇。

[0905] 为了提高阻氧性,优选保护层含有无机层状化合物。无机层状化合物为具有薄的平板状的形状的粒子,例如可举出天然云母、合成云母等云母组、由式: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示的滑石、带云母、蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、磷酸铝等。

[0906] 优选使用的无机层状化合物为云母化合物。作为云母化合物,例如,可举出由式: $\text{A}(\text{B},\text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F},\text{O})_2$ (其中,A为K、Na、Ca中的任意个,B及C为Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、V中的任意个,D为Si或Al。)表示的天然云母、合成云母等云母组。

[0907] 云母组中,作为天然云母,可举出白云母、钠云母、金云母、黑云母及鳞片云母。作为合成云母,可举出氟金云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、钾四硅云母 $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等非溶胀性云母及Na四氟硅云母 $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na或Li带云母 $(\text{Na},\text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、蒙脱石系Na或Li锂蒙脱石 $(\text{Na},\text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等溶胀性云母等。而且,合成绿土也有用。

[0908] 上述云母化合物中,氟系溶胀性云母特别有用。即,溶胀性合成云母具有包括厚度为 $10\text{\AA} \sim 15\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)左右的单位晶格层的层叠结构,晶格内金属原子取代比其他粘土矿物显著。其结果,晶格层发生正电荷不足,为了补偿其,在层间吸附有 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等氧离子。将这些介于层间的氧离子称为交换性氧离子,且能够与各种氧离子进行交换。尤其,在层间的氧离子为 Li^+ 、 Na^+ 的情况下,离子半径小,因此层状晶格间的键合弱,通过水而大幅溶胀。若在该状态下施加剪切力,则容易断裂,在水中形成稳定的溶胶。溶胀性合成云母的该倾向强,尤其优选使用。

[0909] 作为云母化合物的形状,从控制扩散的观点出发,厚度越薄越好,只要不抑制涂布面的平滑性或活化光线的透射性,则平面尺寸越大越好。因此,纵横比优选为20以上,更优选为100以上,尤其优选为200以上。纵横比为长径与粒子的厚度之比,例如能够根据基于粒子的显微镜照片的投影图来进行测定。纵横比越大,则所获得的效果越大。

[0910] 关于云母化合物的粒径,其平均长径优选为 $0.3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,尤其优选为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。粒子的平均厚度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以下。具体而言,例如,当为作为代表性化合物的溶胀性合成云母时,作为优选方式,厚度为 $1\text{nm} \sim 50\text{nm}$,平面尺寸(长径)为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 左右。

[0911] 无机层状化合物的含量相对于保护层的总固体成分优选为1质量%~60质量%,更优选为3质量%~50质量%。即使在同时使用多种无机层状化合物的情况下,也优选无机层状化合物的总量为上述含量。在上述范围内,阻氧性得到提高,且可获得良好的灵敏度。并且,能够防止着墨性下降。

[0912] 保护层可以含有用于赋予挠性的增塑剂、用于提高涂布性的表面活性剂、用于控制表面润滑性的无机粒子等公知的添加物。并且,可以在保护层中含有图像记录层中所记载的增感剂。

[0913] 保护层通过公知的方法来进行涂布。保护层的涂布量(固体成分)优选为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$,尤其优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0914] (平版印刷版的制作方法)及平版印刷方法)

[0915] 能够通过对本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光并进行显影处理来制作平版印刷版。

[0916] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状曝光的工序(以下,还称为“曝光工序”);及供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层的工序(以下,还称为“机上显影工序”)

[0917] 本发明所涉及的平版印刷方法优选包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状曝光的工序(曝光工序);供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序(机上显影工序);及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序(印刷工序)。

[0918] 以下,关于本发明所涉及的平版印刷版的制作方法和本发明所涉及的平版印刷方法,依次对各工序的优选方式进行说明。另外,本发明所涉及的平版印刷版原版也能够用显影液进行显影。

[0919] 以下,对平版印刷版的制作方法中的曝光工序及机上显影工序进行说明,但本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的曝光工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的曝光工序为相同的工序,本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的机上显影工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的机上显影工序为相同的工序。

[0920] 并且,推断为在机上显影时上述最外层的一部分被去除,一部分残留于图像部的表面或通过印刷墨液渗透到图像部的内部。

[0921] 在本发明所涉及的平版印刷版的制作方法或本发明所涉及的平版印刷方法中,从机上显影性及着墨性的观点出发,优选上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角比上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角大,更优选上述曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角比上述曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角大 10° 以上。

[0922] 关于曝光前后的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角的测定方法,利用Kyowa Interface Science Co.,Ltd制造的DM-501,通过空中水滴法,作为 25°C 条件下的表面上的水滴的接触角(0.2秒之后)来测定。

[0923] <曝光工序>

[0924] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状并形成曝光部和未曝光部的曝光工序。本发明所涉及的平版印刷版原版优选通过具有线图像、网点图像等的透明原始图像而进行激光曝光或者通过基于数字数据的激光束扫描等曝光成图像状。

[0925] 优选使用波长为 $750\text{nm} \sim 1,400\text{nm}$ 的光源。作为波长为 $750\text{nm} \sim 1,400\text{nm}$ 的光源,辐射红外线的固体激光及半导体激光为较佳。关于红外线激光,输出功率优选为 100mW 以上,每1像素的曝光时间优选在 20 微秒以内,且照射能量优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。并且,为了缩短曝光时间,优选使用多束激光设备。曝光机构可以是内鼓方式、外鼓方式和平板方式等的任一个。

[0926] 关于图像曝光,能够使用制版机等通过常规方法来进行。在为机上显影的情况下,可以在将平版印刷版原版安装于印刷机之后,在印刷机上进行图像曝光。

[0927] <机上显影工序>

[0928] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括供给选自包括印刷墨液及润版液的组中的至少一者而在印刷机上去除非图像部的图像记录层的机上显影工序。

[0929] 以下,对机上显影方式进行说明。

[0930] (机上显影方式)

[0931] 机上显影方式中,经图像曝光的平版印刷版原版优选通过将油性墨液和水性成分供给至印刷机上,并去除非图像部的图像记录层而制作平版印刷版。

[0932] 即,若在对平版印刷版原版进行图像曝光之后,不实施任何显影处理而直接安装于印刷机上、或者在将平版印刷版原版安装于印刷机上之后,在印刷机上进行图像曝光,接着供给油性墨液和水性成分并进行印刷,则在印刷中途的初始阶段,在非图像部中,通过所供给的油性墨液及水性成分中的任一种或两者而未固化的图像记录层溶解或分散并被去除,从而亲水性表面暴露于该部分。另一方面,曝光部中,通过曝光而固化的图像记录层形成具有亲油性表面的油性墨液接受部。最初供给至版面的化合物可以是油性墨液,也可以是水性成分,但从防止因去除了水性成分的图像记录层的成分而被污染的方面出发,优选最初供给油性墨液。如此,平版印刷版原版在印刷机上进行机上显影,并直接用于多张印刷中。作为油性墨液及水性成分,优选使用通常的平版印刷用印刷墨液及润版液。

[0933] 作为对上述本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光的激光,光源的波长优选使用300nm~450nm或750nm~1,400nm。在波长为300nm~450nm的光源的情况下,优选使用在图像记录层中含有在该波长区域具有极大吸收的增感色素的平版印刷版原版,波长为750nm~1,400nm的光源优选使用上述的光源。作为波长为300nm~450nm的光源,优选半导体激光。

[0934] <显影液显影工序>

[0935] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法可以为如下方法,其包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;及利用显影液去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序(还称为“显影液显影工序”)。

[0936] 并且,本发明所涉及的平版印刷方法可以为如下方法,其包括:将本发明所涉及的平版印刷版原版以图像状曝光的工序;及利用显影液去除非图像部的图像记录层来制作平版印刷版的工序;及使用所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

[0937] 作为显影液,能够使用公知的显影液。

[0938] 显影液的pH并无特别限制,可以是强碱性显影液,但优选举出pH2~11的显影液。作为pH2~11的显影液,例如,优选举出含有表面活性剂及水溶性高分子化合物中的至少一种的显影液。

[0939] 在使用了强碱性显影液的显影处理中,可举出如下方法:通过前水洗工序去除保护层,接着进行碱显影,通过后水洗工序水洗去除碱,进行胶溶液处理,并通过干燥工序进行干燥。

[0940] 并且,在使用含有表面活性剂或水溶性高分子化合物的上述显影液的情况下,能够同时进行显影-胶溶液处理。由此,尤其不需要进行后水洗工序,而用一种液进行显影和

胶溶液处理之后,能够进行干燥工序。而且,由于保护层的去除也能够与显影、胶溶液处理同时进行,因此无需特别进行前水洗工序。优选在显影处理之后,使用挤压辊等去除剩余的显影液,然后进行干燥。

[0941] <印刷工序>

[0942] 本发明所涉及的平版印刷方法包括将印刷墨液供给至平版印刷版并印刷记录介质的印刷工序。

[0943] 作为印刷墨液,并无特别限制,能够根据需要各种公知的墨液。并且,作为印刷墨液,优选出油性墨液或紫外线固化型墨液(UV墨液)。

[0944] 并且,在上述印刷工序中,可以根据需要供给润版液。

[0945] 并且,上述印刷工序中,无需停止印刷机,而可以在上述机上显影工序或上述显影液显影工序中连续进行。

[0946] 作为记录介质,并无特别限制,能够根据需要公知的记录介质。

[0947] 来自本发明所涉及的平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法本发明所涉及的平版印刷方法中,可以根据需要在曝光之前、曝光期间、曝光至显影期间对平版印刷版原版的整个表面进行加热。通过这种加热,可促进图像记录层中的图像形成反应,可产生灵敏度或印刷耐久性的提高、灵敏度的稳定化等的优点。关于显影前的加热,优选在150°C以下的温和条件下进行。若为上述方式,则能够防止非图像部固化等的问题。对于显影后的加热,优选利用非常强的条件,优选在100°C~500°C的范围内。若在上述范围内,则可获得足够的图像增强作用,且能够抑制支承体的劣化、图像部的热解等问题。

[0948] 实施例

[0949] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于此。另外,本实施例中,所谓“%”、“份”,只要没有特别说明,则分别是指“质量%”、“质量份”。另外,高分子化合物中,除了特别规定的高分子化合物以外,分子量为重均分子量(Mw),结构重复单元的比率为摩尔百分比。并且,重均分子量(Mw)为作为基于凝胶渗透色谱(GPC)法的聚苯乙烯换算值而测定的值。并且,关于平均粒径,只要没有特别说明,则是指体积平均粒径。

[0950] 在实施例中,关于平版印刷版原版的静电电容 C_p (0秒)~ C_p (20秒)的值、汉森溶解度参数中的 δ_p 值、红外线吸收剂的HOMO及LUMO、受电子型聚合引发剂的LUMO、给电子型聚合引发剂的HOMO、微孔的平均直径、阳极氧化皮膜的 L^* 的值、以及曝光前后的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角的值,通过上述的方法分别进行了测定。

[0951] <支承体的制作>

[0952] <<表面处理A>>

[0953] (具有大径孔部及小径孔部的支承体)

[0954] (A-a) 碱蚀刻处理

[0955] 在70°C的温度下利用喷射管向铝板喷吹苛性钠(氢氧化钠)浓度26质量%、铝离子浓度6.5质量%的苛性钠水溶液来进行了蚀刻处理。然后,进行了基于喷雾器的水洗。然后,实施电化学粗糙化处理的表面的铝溶解量为1.0g/m²。

[0956] (A-b) 酸性水溶液中的除污处理(第1除污处理)

[0957] 接着,在酸性水溶液中进行除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了

硫酸150g/L的水溶液。其液温为30℃。利用喷雾器喷吹除污液来进行了3秒钟的除污处理。然后,进行了水洗处理。

[0958] (A-c) 盐酸水溶液中的电化学粗糙化处理

[0959] 接着,使用盐酸浓度为14g/L、铝离子浓度为13g/L、硫酸浓度为3g/L的电解液,并利用交流电流进行了电解粗糙化处理。电解液的液温为30℃。添加氯化铝而对铝离子浓度进行了调整。交流电流的波形为正与负的波形对称的正弦波,频率为50Hz,交流电流1周期中的阳极反应时间与阴极反应时间为1:1,电流密度以交流电流波形的电流峰值计为75A/dm²。并且,电量以铝板参与阳极反应的电量的总和计为450C/dm²,关于电解处理,隔着4秒钟的通电间隔,以125C/dm²分4次来进行。在铝板的对电极中使用了碳电极。然后,进行了水洗处理。

[0960] (A-d) 碱蚀刻处理

[0961] 在45℃的温度下,利用喷管对电化学粗糙化处理后的铝板喷吹苛性钠浓度为5质量%、铝离子浓度为0.5质量%的苛性钠水溶液并进行了蚀刻处理。实施了电化学粗糙化处理的表面的铝的溶解量为0.2g/m²。然后,进行了水洗处理。

[0962] (A-e) 酸性水溶液中的除污处理

[0963] 接着,进行了酸性水溶液中的除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了在阳极氧化处理工序中产生的废液(在硫酸170g/L水溶液中溶解有铝离子5.0g/L)。液温为30℃。利用喷雾器喷吹除污液来进行了3秒钟的除污处理。

[0964] (A-f) 第1阶段的阳极氧化处理

[0965] 利用基于图5所示的结构直流电解的阳极氧化装置进行了第1阶段的阳极氧化处理。在表1所示的条件下进行阳极氧化处理,并形成了规定的皮膜厚度的阳极氧化皮膜。

[0966] (A-g) 扩孔处理

[0967] 在表1所示的条件下,将进行了上述阳极氧化处理的铝板浸渍于温度为35℃、苛性钠浓度为5质量%、铝离子浓度为0.5质量%的苛性钠水溶液中,并进行了扩孔处理。然后,进行了基于喷雾器的水洗。

[0968] (A-h) 第2阶段的阳极氧化处理

[0969] 利用基于图5所示的结构直流电解的阳极氧化装置进行了第2阶段的阳极氧化处理。在表1所示的条件下进行阳极氧化处理,并形成了规定的皮膜厚度的阳极氧化皮膜。

[0970] 由以上的表面处理A,获得了实施例的支承体S1。

[0971] 将上述所获得的第2阳极氧化处理工序后的具有微孔的阳极氧化皮膜中的大径孔部的阳极氧化皮膜表面中的平均直径(nm)、小径孔部的连通位置处的平均直径(nm)、大径孔部及小径孔部的深度(nm)、凹痕密度(微孔的密度,单位:个/μm²)、以及从小径孔部的底部到铝板表面的阳极氧化皮膜的厚度(nm)汇总表示于表2中。

[0972] 另外,微孔的平均直径(大径孔部及小径孔部的平均直径)为如下值:用倍率15万倍的FE-SEM观察N=4张大径孔部表面及小径孔部表面,在所获得的4张图像中,测定存在于400nm×600nm的范围的微孔(大径孔部及小径孔部)的直径,并进行平均而获得的值。另外,在大径孔部的深度深,且很难测定小径孔部的直径的情况及进行小径孔部中的扩径孔部的测定的情况下,切削阳极氧化皮膜上部,之后求出各种直径。

[0973] 微孔的深度(大径孔部及小径孔部的深度)为如下值,即,用FE-SEM观察支承体(阳

极氧化皮膜)的截面(大径孔部深度观察:15万倍,小径孔部深度观察:5万倍),在所获得的图像中,测定任意25个微孔的深度,并进行平均而得的值。

[0974] 另外,表1中,第1阳极氧化处理一栏的皮膜量(AD)和第2阳极氧化处理一栏的皮膜量(AD)表示在各处理中获得的皮膜量。另外,所使用的电解液为包含表1中的成分的水溶液。

[0975] <<表面处理B>>

[0976] (具有大径孔部的支承体)

[0977] (B-a) 碱蚀刻处理

[0978] 在70°C的温度下利用喷射管向铝板喷吹苛性钠浓度26质量%、铝离子浓度6.5质量%的苛性钠水溶液来进行了蚀刻处理。然后,进行了基于喷雾器的水洗。然后,实施电化学粗糙化处理的表面的铝溶解量为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0979] (B-b) 酸性水溶液中的除污处理(第1除污处理)

[0980] 接着,在酸性水溶液中进行了除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了硫酸150g/L的水溶液。其液温为30°C。利用喷雾器喷吹除污液来进行了3秒钟的除污处理。然后,进行了水洗处理。

[0981] (B-c) 盐酸水溶液中的电化学粗糙化处理

[0982] 接着,使用盐酸浓度为14g/L、铝离子浓度为13g/L、硫酸浓度为3g/L的电解液,并利用交流电流进行了电解粗糙化处理。电解液的液温为30°C。添加氯化铝而对铝离子浓度进行了调整。

[0983] 交流电流的波形为正与负的波形对称的正弦波,频率为50Hz,交流电流1周期中的阳极反应时间与阴极反应时间为1:1,电流密度以交流电流波形的电流峰值计为 $75\text{A}/\text{dm}^2$ 。并且,电量以铝板参与阳极反应的电量的总和计为 $450\text{C}/\text{dm}^2$,关于电解处理,隔着4秒钟的通电间隔,以 $125\text{C}/\text{dm}^2$ 分4次来进行。在铝板的对电极中使用了碳电极。然后,进行了水洗处理。

[0984] (B-d) 碱蚀刻处理

[0985] 在45°C的温度下,利用喷管对电化学粗糙化处理后的铝板喷吹苛性钠浓度为5质量%、铝离子浓度为0.5质量%的苛性钠水溶液并进行了蚀刻处理。实施了电化学粗糙化处理的表面的铝的溶解量为 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 。然后,进行了水洗处理。

[0986] (B-e) 酸性水溶液中的除污处理

[0987] 接着,进行了酸性水溶液中的除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了在阳极氧化处理工序中产生的废液(在硫酸170g/L水溶液中溶解有铝离子5.0g/L)。液温为30°C。利用喷雾器喷吹除污液来进行了3秒钟的除污处理。

[0988] (B-f) 第1阳极氧化处理

[0989] 利用基于图5所示的结构的直流电解的阳极氧化装置进行了第1阶段的阳极氧化处理。在表1所示的条件下进行阳极氧化处理,并形成了规定的皮膜厚度的阳极氧化皮膜。

[0990] (B-g) 扩孔处理

[0991] 在表1所示的条件下,将进行了上述阳极氧化处理的铝板浸渍于温度为35°C、苛性钠浓度为5质量%、铝离子浓度为0.5质量%的苛性钠水溶液中,并进行了扩孔处理。然后,进行了基于喷雾器的水洗。

[0992] 由以上的表面处理B,获得了实施例的支承体S2。将所获得的支承体S2的详细内容汇总表示于表2中。

[0993] [表1]

	支承体	表面处理	第1 阳极氧化处理							扩孔处理		
			液种类	液成分	成分浓度 (g/L)	温度 (°C)	电流密度 (A/dm ²)	时间 (s)	皮膜量 (g/m ²)	液成分	温度 (°C)	时间 (s)
[0994] 实施例	支承体 S1	A	磷酸	H ₃ PO ₄	15	35	4.5	12	1.0	NaOH5%/AlO ₃ 5%	40	3
实施例	支承体 S2	B	硫酸	H ₂ SO ₄ /A ₁	170/5	50	30	18	2.4	NaOH5%/AlO ₃ 5%	40	3

	支承体	表面处理	第2 阳极氧化处理						
			液种类	液成分	成分浓度 (g/L)	温度 (°C)	电流密度 (A/dm ²)	时间 (s)	皮膜量 (g/m ²)
[0995] 实施例	支承体 S1	A	硫酸	H ₂ SO ₄ /A ₁	170/5	50	15	10.5	1.4
实施例	支承体 S2	B	-	-	-	-	-	-	-

[0996] [表2]

	支承体	表面处理	大径孔部				小径孔部			微孔密度 (个/μm ²)	皮膜厚度 (nm)
			平均直径 (nm)	底部的平均直径 (nm)	形状	深度 (nm)	连通位置孔径 (nm)	形状	深度 (nm)		
[0997] 实施例	支承体 S1	A	35	35	直管状	100	10	直管状	570	320	1,000
实施例	支承体 S2	B	25	25	直管状	980	-	-	-	500	1,000

[0998] 在下述实施例比较例中,将所获得的支承体S1用作支承体A,将所获得的支承体S2用作支承体C。

[0999] 并且,将支承体S1的制作中的第一阳极氧化处理的液成分变更为H₂SO₄,除此以外,通过与支承体S1相同的方法制作的支承体用作支承体B。

[1000] (实施例1~实施例33及比较例1~比较例3)

[1001] <平版印刷版原版的制作>

[1002] 通过下述方法,分别制作了实施例1~实施例33及比较例1~比较例3的平版印刷版原版。

[1003] 在表4或表6中所记载的铝支承体上,以干燥涂布量成为20mg/m²的方式涂布下述底涂层涂布液而形成了底涂层。在底涂层上棒涂下述图像记录层涂布液(1),并在120°C条件下烘干40秒钟而形成了干燥涂布量为1.0g/m²的图像记录层。

[1004] 关于具有保护层的平版印刷版原版(在表3或表5的图像记录层的位置一栏中记载为“非最外层(有OC)”),在图像记录层上棒涂下述保护层涂布液,并在120°C条件下烘干60秒钟而形成了干燥涂布量为0.15g/m²的保护层。

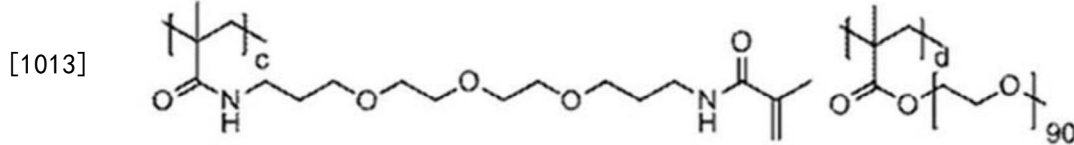
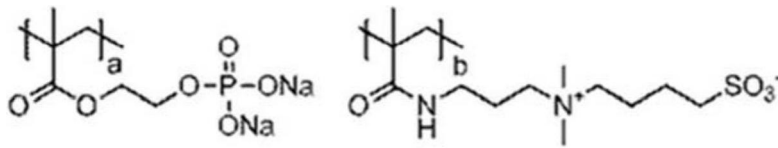
[1005] <底涂层涂布液的制备>

[1006] 制备了下述组成的底涂层涂布液。

[1007] (底涂层涂布液)

[1008] • 聚合物(UC-1)(下述):0.18质量份

- [1009] • 羟乙基亚氨基二乙酸:0.10质量份
 [1010] • 水:61.4质量份
 [1011] [化学式57]
 [1012] (UC-1)



$$\begin{aligned} a/b/c/d &= 14.2/71.8/9.0/5.0 \quad (\text{质量}\%) \\ a/b/c/d &= 19.0/72.8/7.8/0.4 \quad (\text{摩尔}\%) \\ \text{质均分子量} &= 20\text{万} \end{aligned}$$

[1014] <保护层涂布液的制备>

[1015] 制备了下述组成的保护层涂布液。

[1016] (保护层涂布液)

[1017] • 聚乙烯醇(CKS50,Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制造,磺酸改性,皂化度为99摩尔%以上,聚合度为300)6质量%水溶液:0.55质量份

[1018] • 聚乙烯醇(PVA-405,Kuraray Co.,Ltd.制造,皂化度为81.5摩尔%,聚合度为500)6质量%水溶液:0.03质量份

[1019] • 表面活性剂(聚氧乙烯月桂基醚,EMALEX(注册商标)710,NIHON EMUL SION Co.,Ltd.制造)1质量%水溶液:0.86质量份

[1020] • 离子交换水:6.0质量份

[1021] <图像记录层涂布液(1)>

[1022] • 表3或表5中所记载的加成聚合型树脂:0.240质量份(另外,在实施例6中,调整了添加量。)

[1023] • 具有表4或表6中所记载的抗衡阴离子的红外线吸收剂:0.024质量份

[1024] • 具有表4或表6中所记载的抗衡阴离子的受电子型聚合引发剂:0.150质量份

[1025] • 给电子型聚合引发剂D-1:0.05质量份

[1026] • 表4或表6中所记载的聚合性化合物:0.192质量份(另外,在实施例19中,调整了添加量。)

[1027] • 氟系表面活性剂W-1(下述):0.008质量份

[1028] • 表4或表6中所记载的成色剂:0.060质量份

[1029] • 2-丁酮:1.091质量份

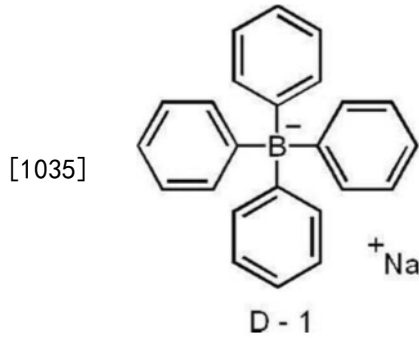
[1030] • 1-甲氧基-2-丙醇:8.609质量份

[1031] • 蒸馏水:2.425质量份

[1032] • 表3或表5中所记载的汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物(特定极性化合物):在所获得的图像记录层中成为表3或表5中所记载的量的量

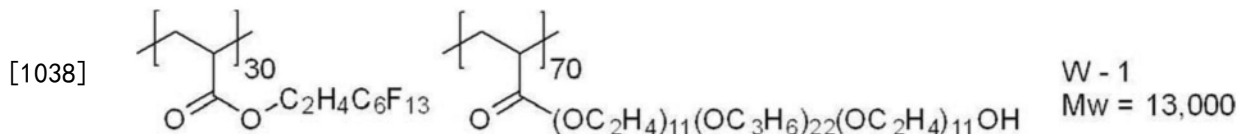
[1033] 给电子型聚合引发剂D-1:下述结构的化合物

[1034] [化学式58]



[1036] 氟系表面活性剂W-1:下述结构的化合物

[1037] [化学式59]



[1039] 上述高分子化合物的结构中,各构成单元的括号右下角的下标表示含有比(质量比)。

[1040] <评价>

[1041] (着墨性(墨液着墨性))

[1042] 使用在各实施例或比较例中获得的平版印刷版原版,将上述平版印刷版原版放置在Kodak(注册商标)Trendsetter 800II Quantum制版机(830nm)上,使用830nm的红外线(IR)激光对包含实心图像及20 μ m点的调频加网的50%网点图的曝光图像进行了曝光。不对所获得的已曝光的原版进行显影处理,而安装于KOMORI Corporation.制造的印刷机LITHRONE26的印版滚筒上。使用Ecolity-2(Fujifilm Corporation制造)/自来水=2/98(容量比)的润版液和Space Color Fusion G黑色墨液(DIC CORPORATION制造),通过LITHRON E26的标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液并进行机上显影之后,以每小时10,000张的印刷速度,在TOKUBISHI铜版(Mitsubishi Paper Mills Limited制造,连续量为76.5kg)纸上进行了100张印刷。

[1043] 测量直至图像记录层的曝光部区域的印刷纸上墨液浓度达到规定的标准浓度为止所需的印刷纸的张数作为印刷初始墨液着墨性,并记载于表4或表6中。

[1044] (机上显影性)

[1045] 通过搭载红外线半导体激光的Fujifilm Corporation制造的Luxel PLATE SETTER T-6000III,在外鼓转速1,000rpm(revolutions per minute(每分钟转动次数))、激光输出70%、分辨率2400dpi(dot per inch(每英寸点数),1英寸=2.54cm)的条件下对各实施例或比较例中的平版印刷版原版进行了曝光。使曝光图像包含实心图像及20 μ m点的调频加网的50%网点图。

[1046] 不对所获得的已曝光的原版进行显影处理,而安装于KOMORI Corporation.制造的印刷机LITHRONE26的印版滚筒上。使用Ecolity-2(Fujifilm Corporation制造)/自来水=2/98(容量比)的润版液和Space Color Fusion G黑色墨液(DIC CORPORATION制造),通过LITHRONE26的标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液并进行机上显影之后,以每小

时10,000张的印刷速度,在TOK UBISHI铜版(Mitsubishi Paper Mills Limited制造,连续量为76.5kg)纸上进行了500张印刷。

[1047] 图像记录层的未曝光部的印刷机上的机上显影结束,测量直至成为墨液不会转印到非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数作为机上显影性,并记载于表4或表6中。

[1048] (视觉辨认性(显色性))

[1049] 通过搭载水冷式40W红外线半导体激光的Creo公司制造的Trendsetter3244VX,在输出11.5W、外鼓转速220rpm、分辨率2,400dpi(dot per inch,1英寸=25.4mm)的条件下,对各实施例或比较例中的平版印刷版原版进行了曝光。关于曝光,在25°C、50%RH的环境下进行。

[1050] 刚曝光之后及曝光之后在暗处(25°C)保存2小时之后,测定了平版印刷版原版的显色。关于测定,使用Konica Minolta,Inc.制造的光谱色度仪CM2600d和操作系统CM-S100W,通过SCE(去除正反射光)方式来进行。关于显色性,使用L*a*b*表色系的L*值(明度),根据曝光部的L*值与未曝光部的L*值之差 ΔL 进行了评价。 ΔL 的值越大,则显色性越优异。评价结果记载于表4或表6中。

[1051] (机上显影残渣抑制性)

[1052] 通过搭载红外线半导体激光的Kodak公司制造的Magnus800 Quantum(制版机),在输出功率27W、外鼓转速450rpm、分辨率2,400dpi的条件下,对所制作的平版印刷版原版进行了曝光(相当于照射能量110mJ/cm²)。

[1053] 在曝光图像中包含实心图像及调幅加网(Amplitude Modulation Screen)3%网点图。

[1054] 将所获得的已曝光的原版不进行显影处理而安装于菊版尺寸(636mm×939mm)的Heidelberger Druckmaschinen AG制印刷机SX-74的滚筒上。将内置无纺布过滤器和温度控制装置的容量100L的润版液循环罐连接于本印刷机。将润版液S-Z1(Fujifilm Corporation制造)2.0质量%的润版液80L装入循环装置内,并使用紫外线固化型墨液即T&K UV OFS K-HS墨GE-M(T&K TOKA Corporation制造)作为印刷墨液,通过标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液之后,以每小时10,000张的印刷速度在TOKUBISHI铜版(连续量:76.5kg,Mitsubishi Paper Mills Limited制造)纸上进行了印刷。在进行50,000张印刷之后,同时对润版辊上的去除残渣的附着状态进行了评价。评价标准如下述。将评价结果记载于表7中。

[1055] 5:在润版辊上未观察到残渣

[1056] 4:在润版辊上观察到少量残渣

[1057] 3:在润版辊上观察到残渣

[1058] 2:在润版辊上观察到大量残渣

[1059] 1:在润版辊上观察到非常大量残渣

[1060] [表3]

	Cp (t) / Cp (20 秒) = 满足 0.95 的时间 t (秒)	Cp (0 秒) (n F)	图像记录层的位置	加成聚合型树脂				汉森的溶解度参数中的 δ_p 的值为 2.4~14 的化合物						
				种类	形状	分散性基团: 有无-Q-W-Y	分散性基团所具有的结构	含量 (mg/m ²)	种类	δ_p (MPa ^{0.5})	分子量	有无亲水性基团	亲水性基团的结构	含量 (mg/m ²)
实施例 1	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 2	t=10 秒	500	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	3
实施例 3	t=6 秒	700	最外层	P-2	粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 4	t=6 秒	700	非最外层 (有 OC)	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 5	t=6 秒	700	最外层	P-3	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 6	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	100	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 7	t=4 秒	800	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-2	9.8	270	有	磷酸基及羧基	30
实施例 8	t=10 秒	500	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-3	0.98	380	无	-	30
实施例 9	t=9 秒	600	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-4	2.9	600	有	羟基	30
实施例 10	t=6 秒	700	最外层	P-4	非粒子	无	磺酸盐基	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 11	t=8 秒	600	最外层	P-5	非粒子	无	烷基	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 12	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 13	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 14	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实	t=6 秒	700	最	P	非	有	PEO	200	A	3.9	38	有	磺基	30

[1061]

[1062]

施 例 1 5			外 层	- 1	粒 子				- 1		0			
实 施 例 1 6	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 1 7	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 1 8	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 1 9	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 2 0	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 2 1	t=6 秒	700	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	A - 1	3.9	38 0	有	磺基	30
实 施 例 2 2	t=9 秒	500	最 外 层	P - 2	粒 子	有	PEO	200	A - 4	2.9	10 , 0 00	有	羟基	30
比 较 例 1	t=15 秒	200	最 外 层	P - 1	非 粒 子	有	PEO	200	-	-	-	-	-	-
比 较 例 2	t=14 秒	300	最 外 层	P - 2	粒 子	有	PEO	200	A - 4	2.9	10 , 0 00	有	羟基	10
比 较 例 3	t=14 秒	300	非 最 外 层 (有 OC)	-	无	-	-	-	A - 4	2.9	10 , 0 00	有	羟基	10

[1063] [表4]

[1064]

	Δ LUM 0	Δ HOM 0	成 色 剂	红外线吸收剂 的抗衡阴离子	受电子型聚合引发 剂的抗衡阴离子	聚合性 化合物		铝支承体		Δ 接触角	评价 结果		
						种类	含量 (mg /m ²)	种类	微孔的平均 直径及 L*值		大孔径部及小 孔径部	着 墨 性	机 上 显 影 性
实施 例 1	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 2	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	3
实施 例 3	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 4	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	0° 以上且 10° 以下	3	5
实施 例 5	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	3	5
实施 例 6	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	4	5
实施 例 7	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	4	5
实施 例 8	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	2
实施 例 9	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	4
实施 例 10	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	0° 以上且 10° 以下	3	5
实施 例 11	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	4
实施 例 12	1eV	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 13	0.7eV 以下	1eV	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 14	0.7eV 以下	0.7eV 以下	-	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 15	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-2	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 16	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-2	An-3	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 17	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-4	M- 1	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 18	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 2	300	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	4	5
实施 例 19	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	150	支 承 体 A	15nm, L*值= 80	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	4
实施 例 20	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 B	8nm, L*值< 70	由大孔径部及 小孔径部形成	>10°	5	5
实施 例 21	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-1	An-3	M- 1	300	支 承 体 C	60nm, L*值= 85	只有大孔径部	>10°	5	5
实施 例 22	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-2	An-1	An-3	M- 3	300	支 承 体 C	60nm, L*值= 85	只有大孔径部	>10°	4	2
比较 例 1	0.7eV 以下	0.7eV 以下	-	An-2	An-2	M- 4	300	支 承 体 C	60nm, L*值= 85	只有大孔径部	>10°	3	1
比较 例 2	0.7eV 以下	0.7eV 以下	G-1	An-2	An-2	M- 3	300	支 承 体 C	60nm, L*值= 85	只有大孔径部	>10°	3	1
比较 例 3	0.7eV 以下	0.7eV 以下	-	An-2	An-2	M- 2	300	支 承 体 C	60nm, L*值= 85	只有大孔径部	0° 以上且 10° 以下	2	1

[1065]

[表5]

[1066]

	Cp (t) / Cp (20 秒) = 满足 0.95 的时间 t (秒)	Cp (0 秒) (n F)	图像记录层的位置	加成聚合型树脂					汉森的溶解度参数中的 δ_p 的值为 2.4~14 的化合物					
				种类	形状	分散性基团: 有无 -Q-W-Y	分散性基团所具有的结构	含量 (mg/m ²)	种类	δ_p (MPa ^{0.5})	分子量	有无亲水性基团	亲水性基团的结构	含量 (mg/m ²)
实施例 23	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 24	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 25	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 26	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 27	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 28	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 29	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 30	t=6 秒	700	最外层	P-6	非粒子	有	PPO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 31	t=6 秒	700	最外层	P-7	非粒子	有	PEO+PPO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 32	t=6 秒	700	最外层	P-6	粒子	有	PPO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 33	t=6 秒	700	最外层	P-7	粒子	有	PEO+PPO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30

[1067]

[表6]

[1068]

	$\Delta LU MO$	$\Delta HO MO$	成色剂	红外线吸收剂的抗衡阴离子	受电子型聚合引发剂的抗衡阴离子	聚合性化合物		铝支承体			Δ 接触角	评价结果		
						种类	含量 (mg/m ²)	种类	微孔的平均直径及 L*值	大孔径部及小孔径部		着墨性	机上显影性	视觉辨认性
实施例 23	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12
实施例 24	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-6	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	11
实施例 25	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-4	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	9
实施例 26	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-11	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	6
实施例 27	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-12	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	6
实施例 28	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-13	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	4
实施例 29	0.7e V 以下	0.7e V 以下	S-14	An-1	An-3	M-1	300	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	4.5

[1069] [表7]

	评价结果
	机上显影残渣抑制性
实施例 1	4
实施例 3	4
实施例 30	5
实施例 31	5
实施例 32	5
实施例 33	5

[1070]

[1071] 表3及表5中,PEO表示聚乙烯氧基结构,PP0表示聚丙烯氧基结构,PEO+PP0表示具有聚乙烯氧基结构及聚丙烯氧基结构这两者。

[1072] 表4及表6中, Δ LUMO表示红外线吸收剂的LUMO-受电子型聚合引发剂的LUMO的值, Δ HOMO表示红外线吸收剂的HOMO-给电子型聚合引发剂的HOMO值, Δ 接触角表示曝光之后的上述最外层表面的基于空中水滴法的接触角-曝光之前的上述平版印刷版原版的上述图像记录层侧的最外层表面的基于空中水滴法的接触角的值。

[1073] 并且,除了上述以外的表3~表6中所记载的化合物的详细内容如下。

[1074] <加成聚合型树脂>

[1075] P-1: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$, $n=50$

[1076] P-2: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$, $n=50$

[1077] P-3: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$, $n=50$

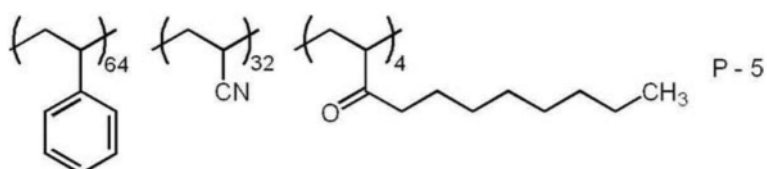
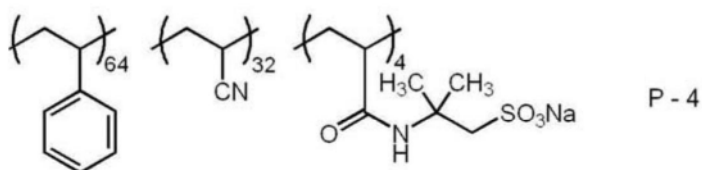
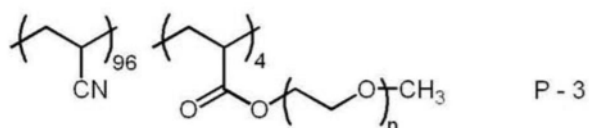
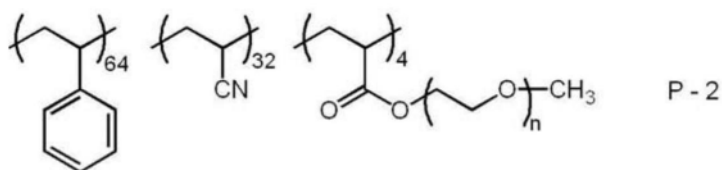
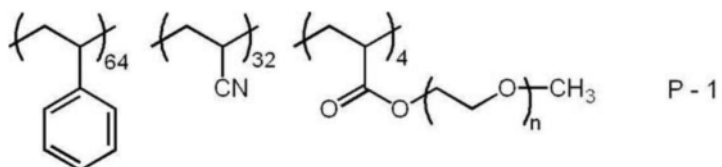
[1078] P-4: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$

[1079] P-5: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$

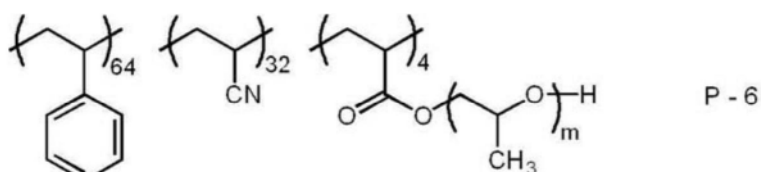
[1080] P-6: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$, $m=10$

[1081] P-7: 下述所示的结构的树脂, $M_w=50,000$, $m=10$, $n=45$

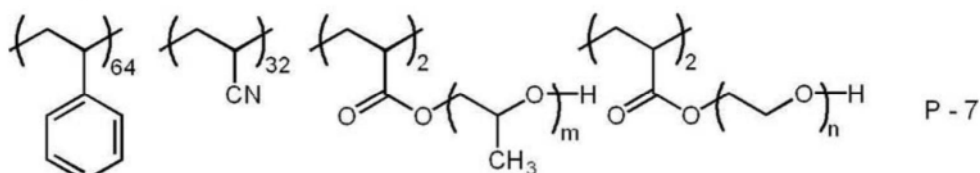
[1082] [化学式60]



[1084] [化学式61]



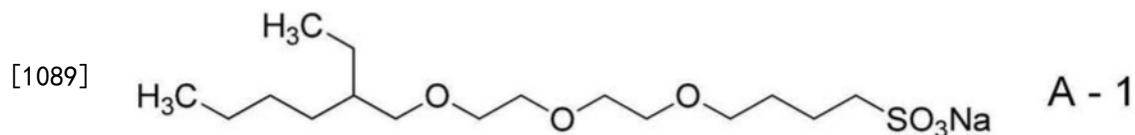
[1085]



[1086] <汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.5~14的化合物>

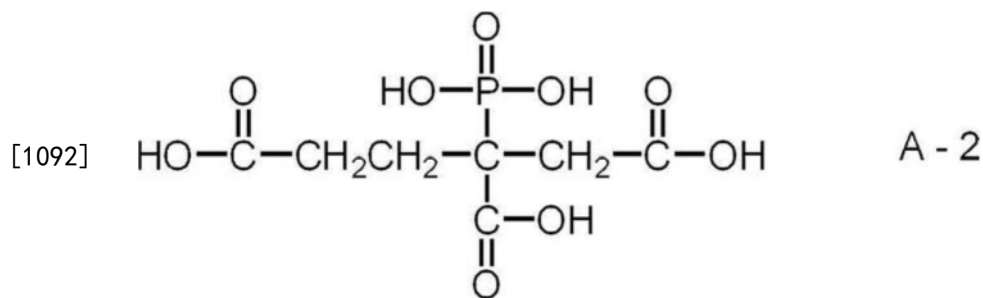
[1087] A-1: 下述化合物

[1088] [化学式62]



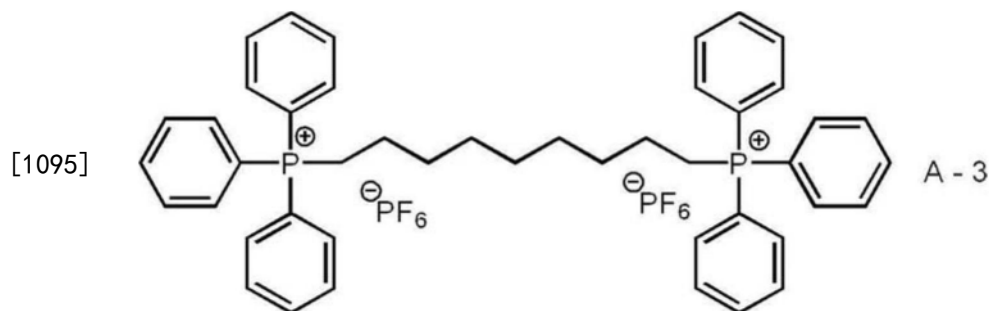
[1090] A-2: BAYHIBIT AM, Bayer公司制造, 下述化合物

[1091] [化学式63]



[1093] A-3: 下述化合物

[1094] [化学式64]



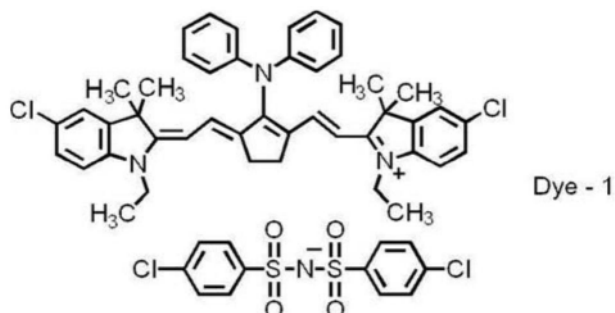
[1096] A-4: 羟丙基纤维素, NIPPON SODA CO., LTD. 制造

[1097] <红外线吸收剂>

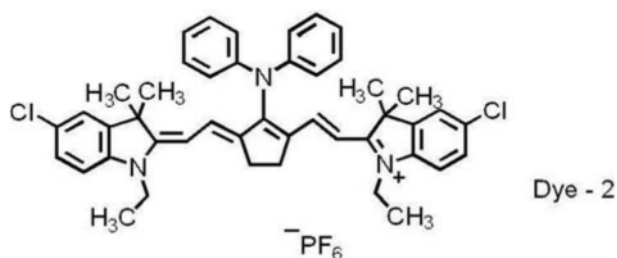
[1098] 红外线吸收剂Dye-1: 下述结构的化合物 (具有抗衡阴离子An-1的红外线吸收剂)

[1099] 红外线吸收剂Dye-2: 下述结构的化合物 (具有抗衡阴离子An-2的红外线吸收剂)

[1100] [化学式65]



[1101]

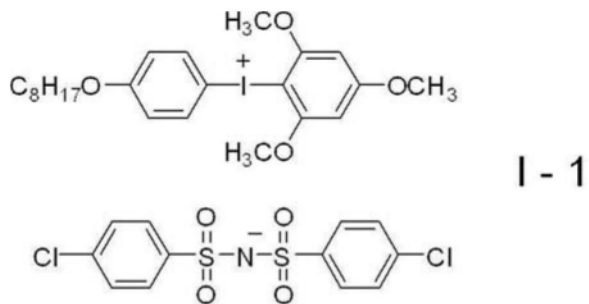


[1102] <受电子型聚合引发剂>

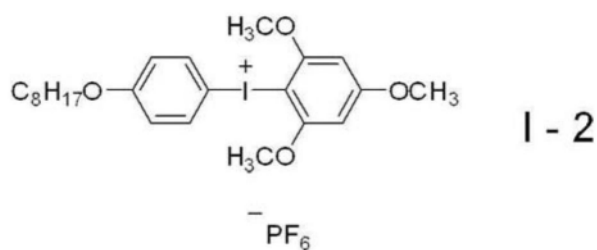
[1103] 受电子型聚合引发剂I-1: 下述结构的化合物 (具有抗衡阴离子An-3的受电子型聚合引发剂)

[1104] 受电子型聚合引发剂I-2: 下述结构的化合物 (具有抗衡阴离子An-4的受电子型聚合引发剂)

[1105] [化学式66]



[1106]

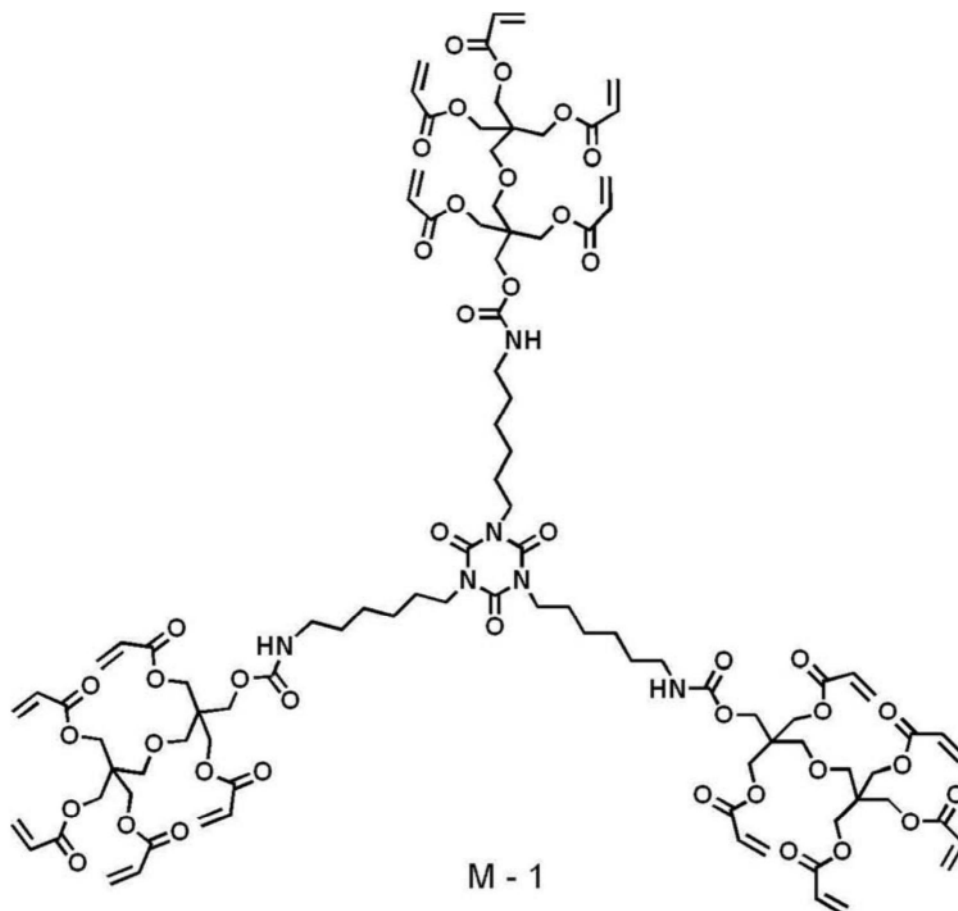


[1107] <聚合性化合物>

[1108] M-1 ~ M-4: 下述结构的化合物

[1109] [化学式67]

[1110]



[1111] [化学式68]

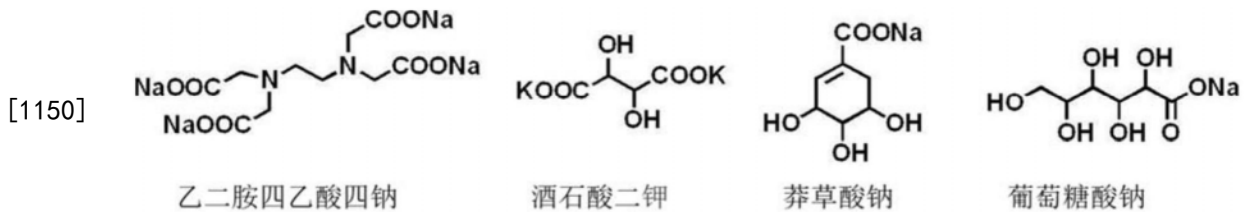
- [1125] • 聚合物(UC-1):0.18份
- [1126] • 表面活性剂(EMALEX710,NIHON EMULSION Co.,Ltd.制造):0.03份
- [1127] • 水:28.0份
- [1128] -底涂层涂布液(3)的组成-
- [1129] • 聚合物(UC-1):0.18份
- [1130] • 表面活性剂(EMALEX710,NIHON EMULSION Co.,Ltd.制造):0.03份
- [1131] • 亲水性化合物:表8中所记载的量
- [1132] • 水:28.0份
- [1133] (实施例34~实施例39)
- [1134] <平版印刷版原版的制作>
- [1135] 作为底涂层涂布液,使用表8中所记载的涂布液、表8中所记载的亲水性化合物及其添加量,在图像记录层涂布液(1)中使用了具有表8中所记载的抗衡阴离子的红外线吸收剂、具有表8中所记载的抗衡阴离子的受电子型聚合引发剂、表8中所记载的聚合性化合物及表8中所记载的成色剂,除此以外,以与实施例23相同的方式,分别制作了实施例34~实施例39的平版印刷版原版。
- [1136] <划痕污染抑制性评价>
- [1137] 通过搭载红外线半导体激光的Fujifilm Corporation制造的Luxel PLATE SETTER T-6000III,在外鼓转速1,000rpm(revolutions per minute(每分钟转动次数))、激光输出70%及分辨率2,400dpi(dot per inch)的条件下对所获得的平版印刷版原版进行了曝光。曝光处理之后,在温度25°C、湿度70%RH的环境下利用刮擦试验机对所获得的平版印刷版施加划痕。
- [1138] 作为该刮擦试验机,使用HEIDON scratching Intersity TESTER HEIDEN-18,利用直径为0.1mm的蓝宝石针,刮擦荷载设为50(g)。不对施加划痕之后的版进行显影处理,而安装于Mitsubishi Heavy Industries,Ltd.制造的DAIYA IF2印刷机的印版滚筒。使用IF102(Fujifilm Corporation制造)/自来水=3/97(容量比)的润版液和Values-G(N)黑色墨液(Dainippon Ink and Chemicals,Inc.制造),通过DAIYA IF2的标准自动印刷启动方法供给润版液和墨液并进行机上显影之后,以每小时10,000张的印刷速度,使用TOKUBISHI铜版(连续量为76.5kg)纸进行印刷,并评价了划痕施加部是否会成为印刷污染。并且,关于9分、7分等中间分,在为上限的评价标准的中间的情况下作为中间分的评价。优选为评价标准10分~6分。将结果示于表8。
- [1139] -评价标准-
- [1140] 10分:划痕施加部不会成为印刷污染。
- [1141] 8分:在划痕施加部观察到通过肉眼无法判别的少量的印刷污染。
- [1142] 6分:在划痕施加部通过肉眼观察到少量印刷污染。
- [1143] 4分:在划痕施加部通过肉眼观察到印刷污染。
- [1144] 2分:在划痕施加部观察到明显的印刷污染
- [1145] [表8]

	ΔLUM O	ΔHOM O	成色剂	红外线吸收剂的抗衡阴离子	受电子型聚合引发剂的抗衡阴离子	聚合性化合物		铝支承体		Δ 接触角	底涂层涂布液		底涂层中的亲水性化合物	评价结果	
						种类	含量 (mg/m ²)	种类	微孔的平均直径及L*值		大孔径部及小孔径部	种类			种类
[1146] 实施例34	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	80	(2)	-	-	5
实施例35	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	60	(3)	乙二醇四乙酸四钠	0.01	6
实施例36	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	20	(3)	乙二醇四乙酸四钠	0.03	7
实施例37	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	9	(3)	酒石酸二钾	0.08	10
实施例38	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	8	(3)	莽草酸钠	0.06	10
实施例39	0.7eV以下	0.7eV以下	S-1	An-1	An-3	M-1	300	支承体A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	6	(3)	葡萄糖酸钠	0.07	10

[1147] 另外,表8中所记载的“ Δ 接触角”表示铝支承体的图像记录层侧的表面上基于空中水滴法的与水的接触角。上述接触角通过上述的方法来测定。

[1148] 并且,以下示出表8中所记载的亲水性化合物的详细内容。

[1149] [化学式70]



[1151] [实施例40~实施例45]

[1152] <平版印刷版原版的制作>

[1153] 通过下述方法分别制作了实施例40~实施例45的平版印刷版原版。

[1154] 在表10中所记载的铝支承体上,以干燥涂布量成为20mg/m²的方式涂布上述底涂层涂布液而形成了底涂层。将下述图像记录层涂布液(2)棒涂于底涂层上,并在120°C条件下烘干40秒钟而形成干燥涂布量为1.0g/m²的图像记录层,从而获得了平版印刷版原版。

[1155] 使用所获得的平版印刷版原版,以与实施例23相同的方式进行了各种评价。将评价结果示于表10。

[1156] <图像记录层涂布液(23)>

[1157] • 表9中所记载的加成聚合型树脂:0.240份(在所获得的图像记录层中成为表9中所记载的量的量)

[1158] • 具有表10中所记载的抗衡阴离子的红外线吸收剂:0.024质量份

[1159] • 具有表10中所记载的抗衡阴离子的受电子型聚合引发剂:0.150质量份

[1160] • 给电子型聚合引发剂D-1:0.05质量份

[1161] • 表10中所记载的粒子:在所获得的图像记录层中成为表10中所记载的量的量

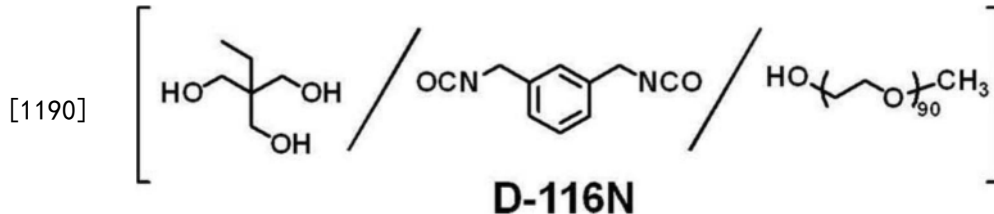
[1162] • 表10中所记载的聚合性化合物:在所获得的图像记录层中成为表10中所记载的量的量

[1163] • 表10中所记载的表面活性剂:在所获得的图像记录层中成为表10中所记载的量的量

- [1164] • 表10中所记载的其他粘合剂聚合物:在所获得的图像记录层中成为表10中所记载的量的量
- [1165] • 表10中所记载的添加剂:在所获得的图像记录层中成为表10中所记载的量的量
- [1166] • 表10中所记载的成色剂:0.060质量份
- [1167] • 2-丁酮:1.091质量份
- [1168] • 1-甲氧基-2-丙醇:8.609质量份
- [1169] • 蒸馏水:2.425质量份
- [1170] • 表9中所记载的汉森溶解度参数中的 δ_p 值为2.4~14的化合物(特定极性化合物):在所获得的图像记录层中成为表9中所记载的量的量
- [1171] 并且,以下示出除了上述以外的支承体D及各成分。
- [1172] <支承体D的制作>
- [1173] 在实施例45中,通过以下步骤,制作了支承体D。
- [1174] -碱蚀刻处理-
- [1175] 在55°C的温度下利用喷雾器向铝板喷吹苛性钠浓度26质量%及铝离子浓度6.5质量%的苛性钠水溶液来进行了蚀刻处理。然后,进行了基于喷雾器的水洗。然后,实施电化学粗糙化处理的表面的铝溶解量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [1176] -使用了酸性水溶液的除污处理(第1除污处理)-
- [1177] 接着,使用酸性水溶液进行了除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了硫酸170g/L的水溶液。其液温为30°C。利用喷雾器将酸性水溶液喷吹到铝板上,并进行了3秒钟的除污处理。然后,进行了水洗处理。
- [1178] -电化学粗糙化处理-
- [1179] 接着,使用盐酸浓度电解液,利用交流电流进行了电化学粗糙化处理。电解液的液温为40°C。在交流电流的波形为正与负的波形对称的正弦波,频率为50Hz的条件下进行。并且,在电量以铝板参与阳极反应的电量的总和计为 $300\text{C}/\text{dm}^2$ 的条件下进行。在铝板的对电极中使用了碳电极。然后,进行了水洗处理。
- [1180] -碱蚀刻处理-
- [1181] 在35°C的温度下,利用喷雾器对电化学粗糙化处理后的铝板喷吹苛性钠浓度为5质量%及铝离子浓度为0.5质量%的苛性钠水溶液并以蚀刻量成为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以下的方式进行了蚀刻处理。然后,进行了水洗处理。
- [1182] -使用了酸性水溶液的除污处理-
- [1183] 接着,使用酸性水溶液进行了除污处理。关于用于除污处理的酸性水溶液,使用了硫酸170g/L的水溶液。其液温为30°C。利用喷雾器将酸性水溶液喷吹到铝板上,并进行了3秒钟的除污处理。然后,进行了水洗处理。
- [1184] -阳极氧化处理-
- [1185] 在硫酸液为170g/L、液温度为40°C的条件下,使用直流电流,以阳极氧化皮膜量成为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的方式进行了阳极氧化处理。
- [1186] <聚合物粒子P-8的制作>
- [1187] -油相成分的制备-
- [1188] 混合WANNATE(注册商标)PM-200(多官能异氰酸酯化合物:万华化学公司制造):

6.66g; Takenate (注册商标) D-116N (三羟甲基丙烷 (TMP)、间苯二甲基二异氰酸酯 (XDI) 及聚乙二醇单甲醚 (E090) 的加成物 (下述结构) 的 50 质量 % 乙酸乙酯溶液: Mitsui Chemicals, Inc. 制造): 5.46g; SR399 (二季戊四醇五丙烯酸酯: Sartomer Company, Inc 制造) 的 65 质量 % 乙酸乙酯溶液: 11.24g; 乙酸乙酯: 14.47g 以及 PIONIN (注册商标) A-41-C (Takemoto Oil&Fat Co., Ltd. 制造): 0.45g, 并在室温 (25°C) 下搅拌 15 分钟而获得了油相成分。

[1189] [化学式71]



[1191] -水相成分的准备-

[1192] 作为水相成分, 准备了蒸馏水 47.2g。

[1193] -微胶囊形成工序-

[1194] 在油相成分中添加水相成分并进行混合, 使用均质器使所获得的混合物以 12,000rpm 乳化 16 分钟而获得了乳化物。

[1195] 在所获得的乳化物中添加蒸馏水 16.8g, 并将所获得的液体在室温下搅拌了 180 分钟。

[1196] 接着, 将搅拌后的液体加热至 45°C, 在将液温保持为 45°C 的状态下搅拌 5 小时, 由此从上述液体中蒸馏除去了乙酸乙酯。用蒸馏水将固体成分浓度调整为 20 质量%, 从而获得了聚合物粒子 P-8 的水分散液。关于 P-8 的体积平均粒径, 通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置 LA-920 (HORIBA, Ltd. 制造) 进行测定的结果, 为 165nm。

[1197] <成色剂>

[1198] S-15: 上述的 S-15

[1199] <红外线吸收剂>

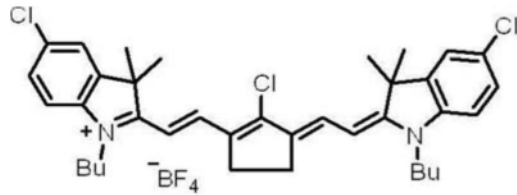
[1200] D'-1 ~ D'-3: 下述化合物

[1201] <受电子型聚合引发剂>

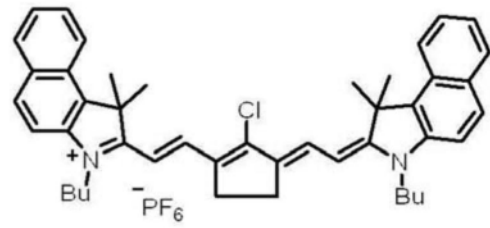
[1202] I'-1 及 I'-2: 下述化合物

[1203] 另外, Bu 表示正丁基, TsO⁻ 表示对甲苯磺酸根阴离子。

[1204] [化学式72]

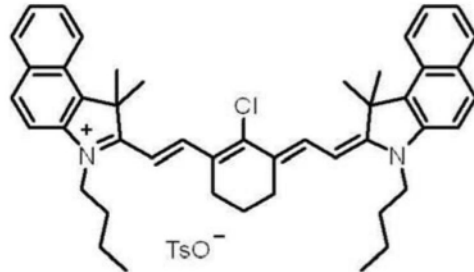


D' - 1

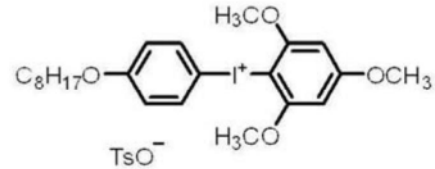


D' - 2

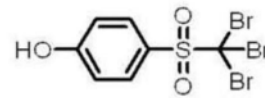
[1205]



D' - 3



I' - 1



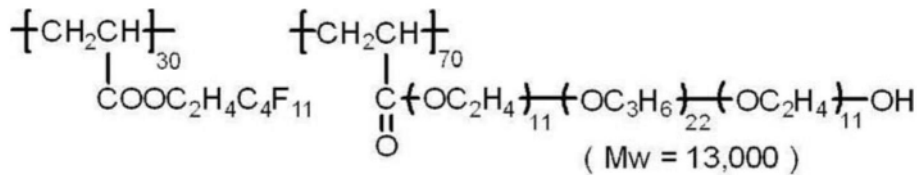
I' - 2

[1206] <表面活性剂>

[1207] U' - 2: 下述聚合物,含有氟代脂肪族基团的共聚物

[1208] [化学式73]

[1209]



U' - 2

[1210] <聚合性化合物>

[1211] M' - 1: 根据下述合成例合成的聚氨酯丙烯酸酯,烯属不饱和键值:7.22mmol/g

[1212] <M' - 1的合成>

[1213] 将Takenate D-160N (聚异氰酸酯, Mitsui Chemicals, Inc. 制造) 4.7质量份、ARONIX M-403 (含氢氧基的多官能丙烯酸酯, TOAGOSEI CO., LTD. 制造) Takenate D-160N的NCO值与ARONIX M-403的氢氧基值成为1:1的量、叔丁基苯醌0.02质量份、甲基乙基酮11.5质量份的混合溶液加热至65°C。在反应溶液中加入NEOSTANN U-600 (铋系缩聚催化剂, NITTOH CHEMICAL CO., LTD. 制造) 0.11质量份,并在相同温度下加热了4小时。将反应溶液冷却至室温(25°C),加入甲基乙基酮,由此合成了固体成分为50质量%的聚氨酯丙烯酸酯溶液。

[1214] 接着,在再利用型GPC (设备:LC908-C60,管柱:JAIGEL-1H-40及2H-40 (Japan Analytical Industry. 制造))中,使用四氢呋喃(THF)洗脱液实施聚氨酯丙烯酸酯溶液的分子量级分,从而获得了聚氨酯丙烯酸酯M' - 1。

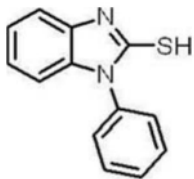
[1215] <粘合剂聚合物>

[1216] P' - 1: 一部分被乙酰化的聚乙烯醇缩丁醛, SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. 制造的S-LEC BL10

[1217] <添加剂>

[1218] O' -1: 下述化合物

[1219] [化学式74]



[1220]

O' - 1

[1221] [表9]

	Cp (t) / Cp (20 秒) = 满足 0.95 的时间 t (秒)	Cp (0 秒) (n F)	图像记录层的位置	加成聚合型树脂					汉森的溶解度参数中的 δ_p 的值为 2.4~14 的化合物					
				种类	形状	分散性基团: 有无-Q-W-Y	分散性基团所具有的结构	含量 (m g/m ²)	种类	δ_p (M Pa ^{0.5})	分子量	有无亲水性基团	亲水性基团的结构	含量 (m g/m ²)
实施例 40	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 41	t=6 秒	700	最外层	-	-	-	-	-	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 42	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 43	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 44	t=6 秒	700	最外层	P-1	非粒子	有	PEO	200	A-1	3.9	380	有	磺基	30
实施例 45	t=6 秒	700	最外层	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[1223] [表10]

[1224]

	Δ L UMO	Δ H OMO	成色剂	粒子含量 (m ² /g)	红外线吸收剂的抗衡阴离子	受电子型聚合引发剂的抗衡阴离子	表面活性剂		聚合性化合物		其他粘剂聚合物		添加剂		铝支承体		Δ 接触角	评价结果				
							种类	含量 (m ² /g)	种类	含量 (m ² /g)	种类	含量 (m ² /g)	种类	含量 (m ² /g)	种类	含量 (m ² /g)		微孔的平均直径及L*值	大孔径部及小孔径部	着墨性	机上显影性	视觉辨认性
实施例40	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	-	An-1	An-3	W-1	4.6	M-1	300	-	-	-	-	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12	
实施例41	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	-	An-1	An-3	W-1	4.6	M-1	300	-	-	-	-	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12	
实施例42	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	-	An-1	An-3	W-2	4.6	M-1	300	-	-	-	-	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12	
实施例43	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	-	D'-1	I'-1	W-1	4.6	W'-1	300	-	-	0'-1	0.04	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12	
实施例44	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	P-8	0.4	D'-2	I'-1	W-1	4.6	W'-1	300	-	-	0'-1	0.04	支承体 A	15nm, L*值=80	由大孔径部及小孔径部形成	>10°	5	5	12
实施例45	0.7 eV 以下	0.7 eV 以下	S-15	-	D'-3	I'-2	W-1	4.6	M-1	300	P'-1	0.25	-	-	支承体 D	16.5nm, L*值=78	只有大孔径部	>10°	5	5	12	

[1225] 由表9及表10中所记载的结果可知,根据实施例40~实施例45所涉及的平版印刷版原版,可获得机上显影性及所获得的平版印刷版的着墨性优异的平版印刷版原版。

[1226] 并且,如表9及表10所示,在作为成色剂使用隐色色素的情况下,视觉辨认性均优异。

[1227] 于2019年6月28日申请的日本专利申请第2019-122481号的公开、于2019年8月30日申请的日本专利申请第2019-158813号的公开及于2019年9月18日申请的日本专利申请第2019-169809号的公开的全部内容通过参考而编入本说明书中。

[1228] 本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与各文献、专利申请及技术标准通过参考而被具体且分别记载的情况相同程度地,通过参考而被编入本说明书中。

[1229] 符号说明

[1230] 18-铝板,ta-阳极反应时间,tc-阴极反应时间,tp-电流从0达到峰值为止的时间,Ia-阳极循环侧的峰值时的电流,Ic-阴极循环侧的峰值时的电流,AA-铝板的阳极反应的电流,CA-铝板的阴极反应的电流,10-平版印刷版原版,12a、12b-铝支承体,14-底涂层,16-图像记录层,20a、20b-阳极氧化皮膜,22a、22b-微孔,24-大径孔部,26-小径孔部,D-大径孔部的深度,50-主电解槽,51-交流电源,52-径向鼓辊,53a、53b-主极,54-电解液供给口,55-电解液,56-辅助阳极,60-辅助阳极槽,W-铝板,A1-供液方向,A2-电解液排出方向,410-阳极氧化处理装置,412-供电槽,414-电解处理槽,416-铝板,418、426-电解液,420-供电电极,422、428-辊,424-夹持辊,430-电解电极,432-槽壁,434-直流电源。

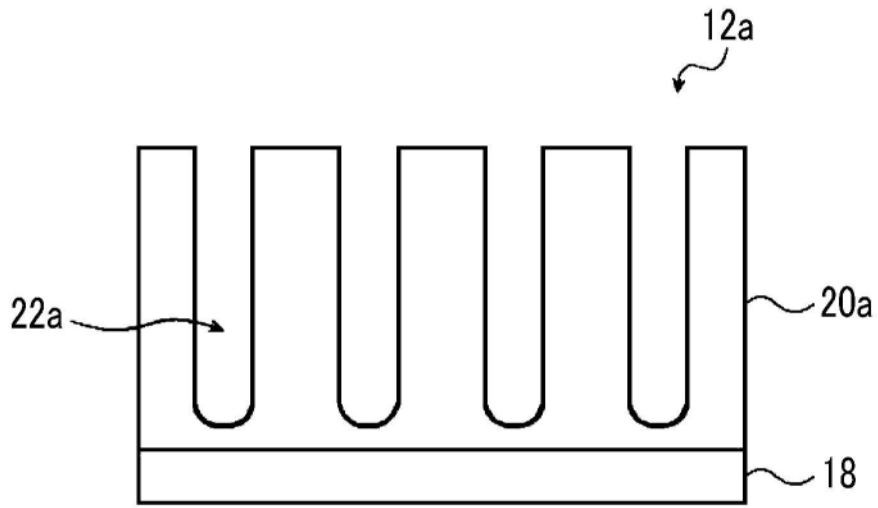


图1

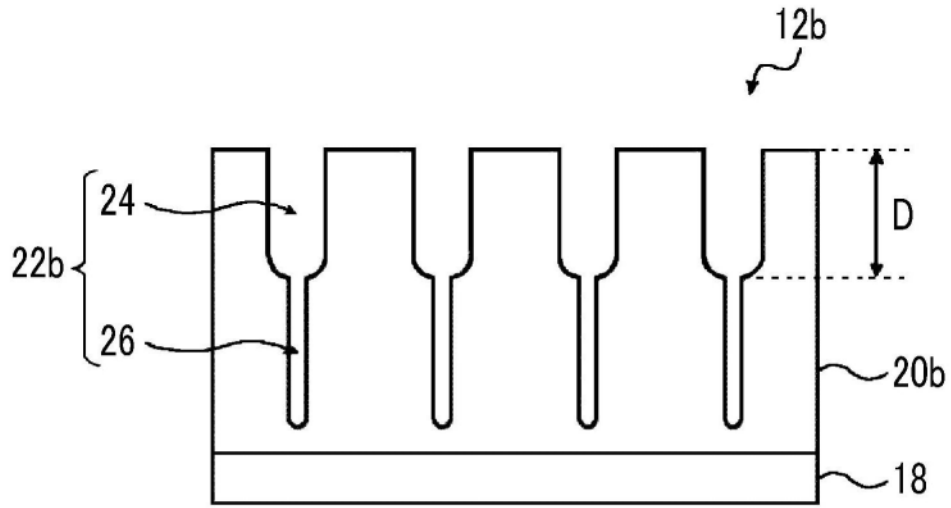


图2

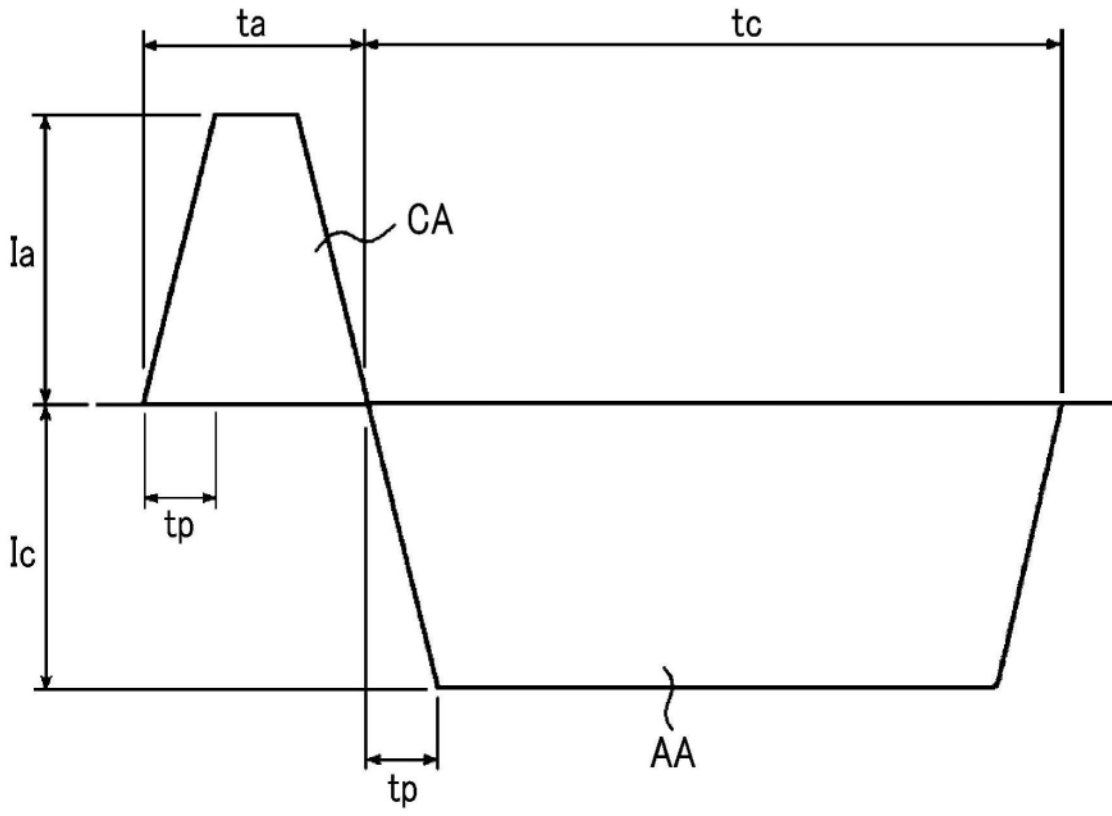


图3

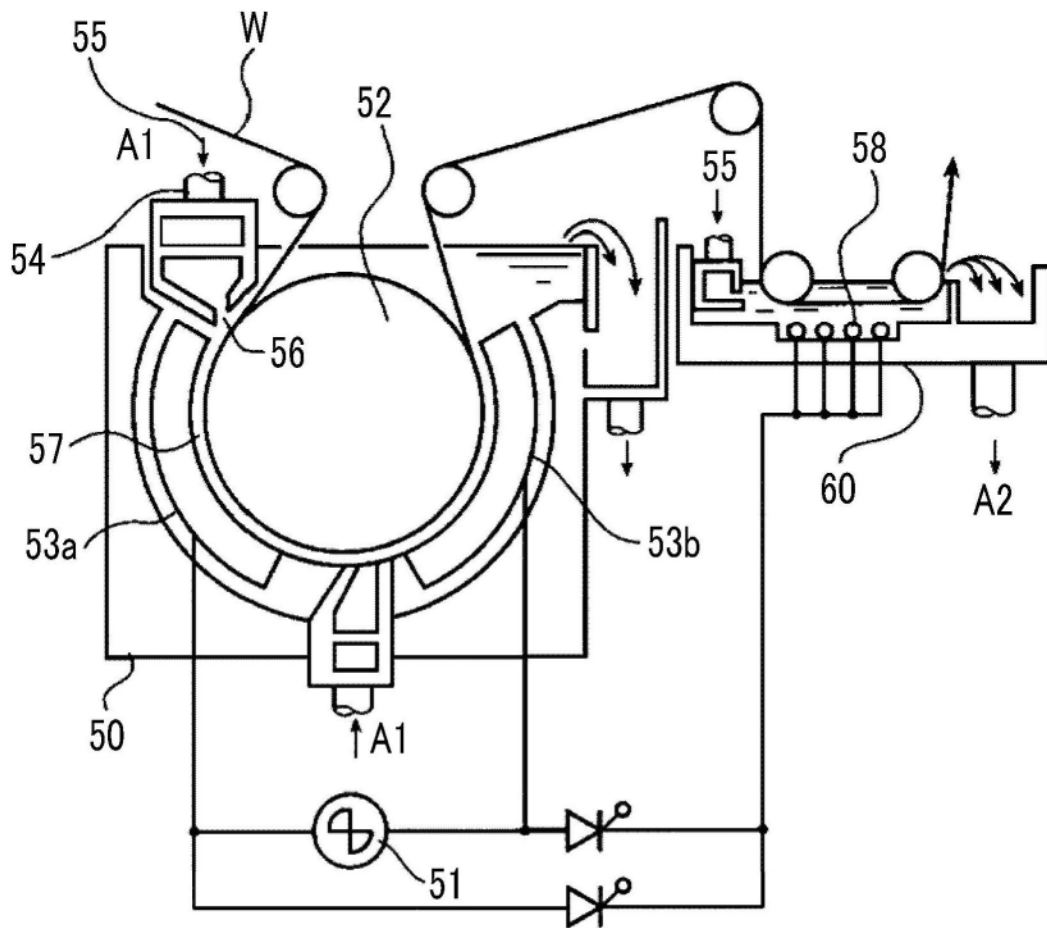


图4

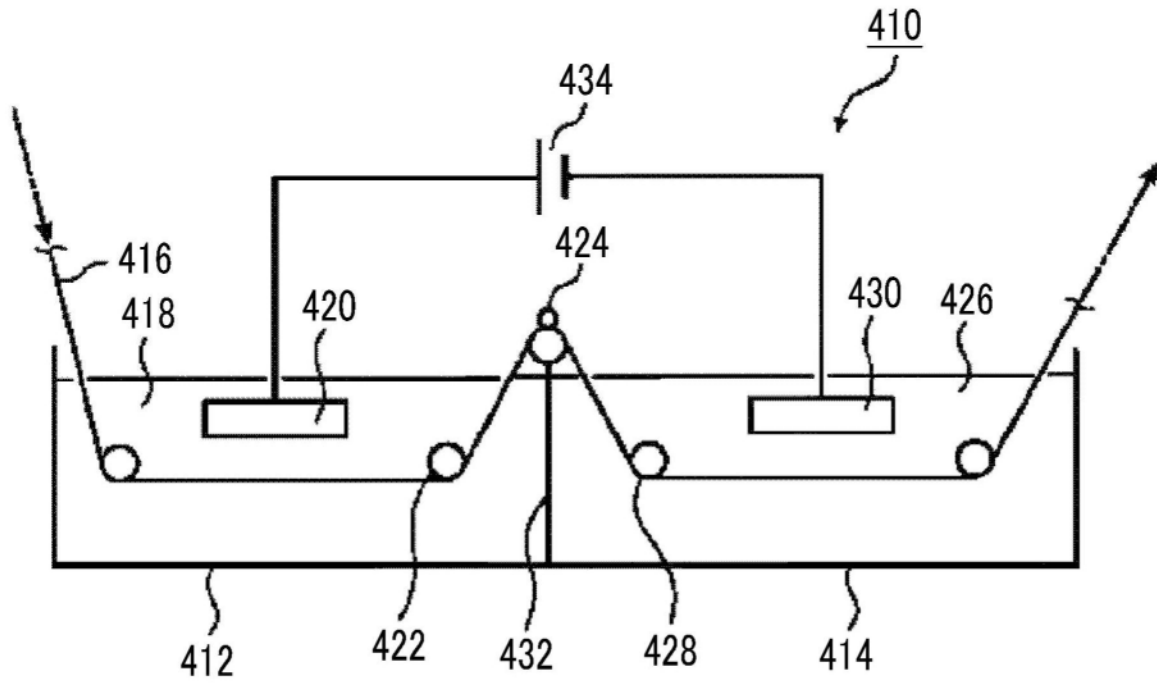


图5