

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159626 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/50 (2006.01) **G03F 7/00** (2006.01)
B41C 1/00 (2006.01) **G03F 7/004** (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) **G03F 7/029** (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007305

(22) 国際出願日: 2018年2月27日(27.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-037593 2017年2月28日(28.02.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石地 洋平 (ISHIJI Yohei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 野越啓介 (NOGOSHI Keisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR, AND METHOD FOR PREPARING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

(57) Abstract: Provided is a curable composition which includes a salt compound comprising (A) an organic anion in which a negative charge is present on an aluminium atom or a phosphorus atom, and (B) a counter cation. The curable composition exhibits excellent heat stability over time, and is cured excellently as a result of being irradiated with light. Also provided are: a lithographic printing plate precursor which exhibits excellent heat stability over time, and excellent on-press developability, and with which a lithographic printing plate having excellent printing durability can be prepared; a lithographic printing plate precursor which exhibits excellent heat stability over time, and excellent plate inspection properties and on-press developability, and with which a lithographic printing plate exhibiting excellent printing durability can be prepared; and a method for preparing a lithographic printing plate which uses the lithographic printing plate precursor.

(57) 要約: (A) アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン、及び、(B) カウンターカチオンからなる塩化合物を含有する硬化性組成物により、高い熱経時安定性を有し、且つ、光照射により良好に硬化する硬化性組成物を提供し、又、高い熱経時安定性を有し、機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版、高い熱経時安定性を有し、検版性及び機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供し、更に、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供する。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）
- 一 補正された請求の範囲（条約第19条(1)）

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、平版印刷版原版、及び、平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

[0002] 硬化性組成物、なかでも、光硬化性組成物は、光の照射により、照射部分が硬化する性質を有する組成物であり、この組成物を適宜溶剤に溶解又は分散して形成した塗布液を、適当な支持体に塗布、乾燥して、光硬化性皮膜を形成して画像形成材料を作製することができる。画像形成材料としては、平版印刷版原版、プリント配線基盤、カラーフィルター、フォトマスク等の画像露光による硬化を利用する画像形成材料が挙げられる。

以下、平版印刷版原版を例に説明する。

[0003] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキとが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

[0004] 平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版工程においては、現在、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術による画像露光が行われている。即ち、画像露光は、リスフィルムを介することなく、レーザーやレーザーダイオードを用いて直接平版印刷版原版に走査露光などにより行われる。

[0005] また、平版印刷版原版の製版に関しては、地球環境への関心の高まりから、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境問題がクローズアップされ、これに伴い、現像処理の簡易化又は無処理化が指向されている。簡易な

現像処理の一つとして、「機上現像」と呼ばれる方法が提案されている。機上現像は、平版印刷版原版を画像露光後、従来の現像処理は行わず、そのまま印刷機に取り付け、画像記録層の非画像部の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

[0006] 平版印刷版原版は、通常、アルミニウム板などの支持体上に、画像記録層を有する。画像記録層は、ネガ型画像記録層の場合、画像露光により、露光部が硬化して画像部を形成する機能を有する。従って、画像記録層は、画像露光により画像を形成するための成分を含有する。画像記録層に含有される1成分として、露光によりラジカルを発生する光重合開始剤が挙げられる。

画像記録層に含有される光重合開始剤としては、ヨードニウム、スルホニウムなどのオニウムと、カウンターアニオンとしての無機又は有機のアニオンからなる塩化合物が用いられる。カウンターアニオンとしての無機又は有機のアニオンとしては、スルホネートアニオン、カルボキシレートアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、p-トルエンスルホネートアニオン、トシレートアニオンなどが知られている。例えば、特許文献1には、特定構造のジアリールヨードニウムカチオンと特定構造のボレートアニオンからなる塩化合物を光重合開始剤として含有する放射線感光性組成物が記載されている。

[0007] 平版印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、一般に、平版印刷版に目的通りの画像記録がされているか、平版印刷版上の画像を検査、識別する作業（検版）が行われる。特に、多色印刷においては、見当合わせの目印となるトンボ（レジスタマーク）を判別できることが印刷作業において重要である。

[0008] 通常の現像処理工程を伴う平版印刷版原版においては、画像記録層を着色することにより現像処理によって着色画像が得られるので、印刷機に平版印刷版を取り付ける前に画像を容易に確認することができる。

ところが、通常の現像処理工程を伴わない機上現像型又は無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、平版印刷版原版を印刷機に取り付ける段階で平

版印刷版原版上の画像を確認することが困難であり、検版を十分行うことができない。そのため、機上現像型又は無処理（無現像）型平版印刷版原版においては、機上現像に悪影響を与えることなく、露光した段階で画像を確認する手段、即ち、露光領域が発色又は消色する、いわゆるプリントアウト画像が形成されることが要求される。

[0009] プリントアウト画像を形成する手段としては、画像記録層に光酸発生剤と酸発色性染料（ロイコ染料）を含有させ、画像露光により光酸発生剤から生じた酸の作用により、酸発色性染料が発色することによって着色画像を形成する方法が知られている。

[0010] 更に、平版印刷版原版は、高い熱経時安定性を有することが望まれる。熱経時安定性が低いと、熱経時により平版印刷版原版中で暗重合が進行し、その結果、機上現像性が低下する。また、ロイコ染料などの酸発色染料を含む平版印刷版原版では、熱経時によりリング状発色を生じるという問題がある。従って、熱経時安定性は平版印刷版原版にとって重要な特性である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国特表2009-538446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の課題は、高い熱経時安定性を有し、且つ、光照射により良好に硬化する硬化性組成物を提供することである。

本発明の他の課題は、高い熱経時安定性を有し、機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することである。

本発明の更に他の課題は、高い熱経時安定性を有し、検版性及び機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することである。

本発明の更に他の課題は、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するための手段を以下に記載する。

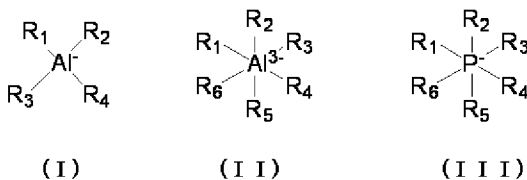
(1)

(A) アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン、及び、(B) カウンターカチオンからなる塩化合物を含有する硬化性組成物。

(2)

上記有機アニオンが、下記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)又は(ⅠⅠⅠ)で表わされる(1)に記載の硬化性組成物。

[化1]

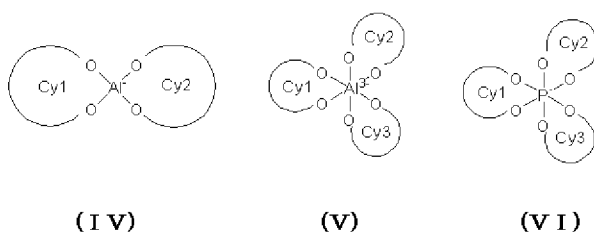


[0014] 式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又は複素環基を表すか、あるいは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成してもよい。

(3)

上記有機アニオンが、下記式(ⅠⅣ)、(Ⅴ)又は(ⅤⅠ)で表わされる(1)又は(2)に記載の硬化性組成物。

[化2]

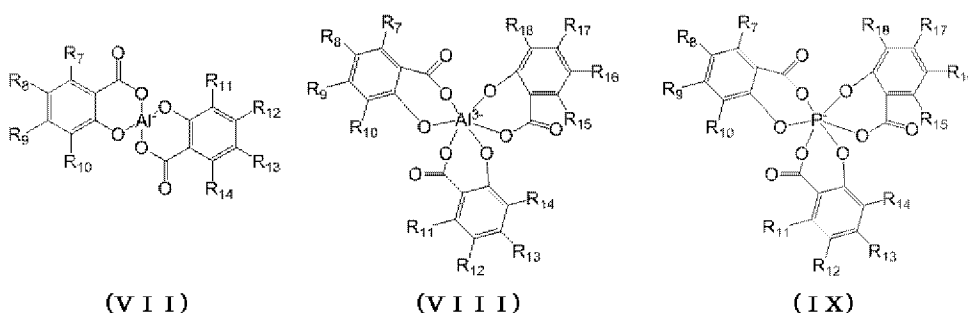


[0015] 式 (I V)、(V) 及び (V I) 中、C y 1～C y 3 は、それぞれ同じでも異なってもよく、アルミニウム原子又はリン原子、並びに、アルミニウム原子又はリン原子と直接結合する 2 つの酸素原子と共に形成される環構造を表わす。

(4)

上記有機アニオンが、下記式 (V I I)、(V I I I) 又は (I X) で表される (1)～(3) のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[化3]



[0016] 式 (V I I)、(V I I I) 及び (I X) 中、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇ 及び R₁₈ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルウレア基又はアリールウレア基を表すか、あるいは、隣接する 2 つが互いに結合して環を形成していてもよい。

(5)

上記カウンターカチオンが、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアルキルスルホニウムカチオンである (1)～(4) のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

(6)

上記カウンターカチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は窒素原子上に正電荷をもつ有機カチオンである (1)～(4) のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

(7)

重合性化合物、赤外線吸収剤を更に含む（１）～（６）のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

（８）

上記赤外線吸収剤が、シアニン色素である（７）に記載の硬化性組成物。

（９）

酸発色剤を更に含む（１）～（８）のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

（１０）

ポリマー粒子を更に含む（１）～（９）のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

（１１）

バインダーポリマーを更に含む、（１）～（１０）のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

（１２）

（１）～（１１）のいずれか１項に記載の平版印刷版用硬化性組成物。

（１３）

（１）～（１２）のいずれか１項に記載の硬化性組成物を含有する画像記録層を支持体上に有する平版印刷版原版。

（１４）

上記画像記録層上に、保護層を有する（１３）に記載の平版印刷版原版。

（１５）

（１３）又は（１４）に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも１つにより、上記画像記録層の未露光部分を除去する工程とを含む平版印刷版の作製方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、且つ、光照射により良好に硬化する硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、機上現像性に優れ、且

つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、検版性及び機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明を詳細に説明する。

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

本明細書において、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを意味し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを意味する。

本明細書において、質量平均分子量(Mw)は、特に断りのない限り、TSKg e l G M H x L、TSKg e l G 4 0 0 0 H x L、TSKg e l G 2 0 0 0 H x L (いずれも、東ソー(株)製の商品名)のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析装置により、THF(テトラヒドロフラン)を溶媒として、示差屈折計により検出し、ポリスチレンを標準物質として換算した分子量である。

[0019] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は(A)アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン、及び、(B)カウンターカチオンからなる塩化合

物を含有する。

本発明の硬化性組成物（以下、単に「組成物」ともいう）に含有される塩化合物（以下、単に「特定化合物」ともいう）は、（A）アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンと（B）カウンターカチオンとが結合した塩化合物である。

[0020] [アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン]

本発明に係る特定化合物を構成する、アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンは、アルミニウム原子上に負電荷が存在する有機アニオン及びリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンを包含する。

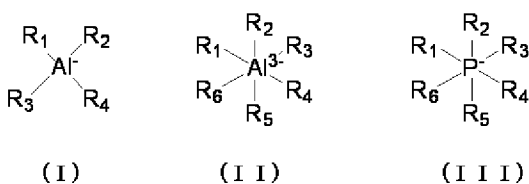
アルミニウム原子上に負電荷が存在する有機アニオンは、アルミニウム原子に4つの有機基が共有結合で結合し、当該アルミニウム原子が1つの負電荷を有するアニオン、及び、アルミニウム原子に6つの有機基が共有結合で結合し、当該アルミニウム原子が3つの負電荷を有するアニオンを含む。

リン原子上に負電荷が存在する有機アニオンは、リン原子に6つの有機基が共有結合で結合し、当該リン原子が1つの負電荷を有するアニオンを含む。

[0021] アルミニウム原子上に負電荷が存在する有機アニオン及びリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンは、それぞれ、下記式（I）、（I I）又は（I I I）で表される有機アニオンが好ましい。

なお、本発明に係る有機アニオンは、一般のアニオンと同様に、電子配置に従って複数の共鳴構造式で表すことができるが、本明細書においては、以下に示すように、アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷を有する構造式を用いて記載する。

[0022] [化4]



[0023] 式（I）、（I I）及び（I I I）中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は

、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又は複素環基を表すか、あるいは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成してもよい。

[0024] 式(1)、(11)及び(111)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 で表されるアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。アルキル基は、直鎖でも、分岐鎖でもよい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、tert-オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられる。アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基などが挙げられる。

[0025] 式(1)、(11)及び(111)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 で表されるアリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アリール基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、ウレア基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0026] 式(1)、(11)及び(111)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 で表されるアルケニル基は、炭素数2～12のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。アルケニル基は、直鎖でも、分岐鎖でもよい。アルケニル基の例としては、エテニル基、プロペニル基などが挙げられる。アルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルコキシ基、アルキルカルボニル基などが挙げられる。

[0027] 式(1)、(11)及び(111)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、

R₆で表されるアルキニル基は、炭素数2～12のアルキニル基が好ましく、炭素数2～6のアルキニル基がより好ましい。アルキニル基は、直鎖でも、分岐鎖でもよい。アルキニル基の例としては、エチニル基、プロピニル基などが挙げられる。アルキニル基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルコキシ基、アルキルカルボニル基などが挙げられる。

[0028] 式(1)、(11)及び(111)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆で表されるシクロアルキル基は、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～6のシクロアルキル基がより好ましい。シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。シクロアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基などが挙げられる。

[0029] 式(1)、(11)及び(111)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆で表される複素環基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選ばれる少なくとも1つの複素原子を含む複素環から形成される基である。複素環は5員環～8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。複素環基は飽和でも不飽和でもよい。複素環基の例としては、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、インドリル基、キノリニル基、オキサジアゾリル基、ベンツオキサゾリル基などが挙げられる。複素環基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基などが挙げられる。

[0030] 式(1)、(11)及び(111)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は、2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成してもよい。

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に形成する環は、5員環又は6員環が好ましい。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に形成する環において、アルミニウム原子又はリン原子は2つ

の酸素原子と直接結合していることが好ましい。

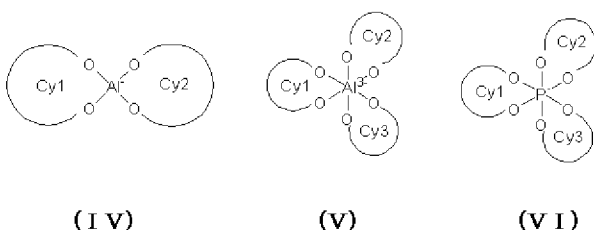
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に形成する環は、置換基を有していてもよく、また、縮合環を有していてもよい。置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルコシカルボニル基、シアノ基、アミド基、ウレア基、ハロゲン原子などが挙げられる。縮合環としては、炭化水素環、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられる。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に形成する環の例としては、カテコール、サリチル酸誘導体と中心原子A I又はPとから形成される環などが挙げられる。

[0031] アルミニウム原子上に負電荷が存在する有機アニオン及びリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンは、上記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)で表される有機アニオンにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の2つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成しているものがより好ましい。

[0032] このような環構造を有する有機アニオンは、各々、下記式(ⅠⅤ)、(ⅠⅥ)又は(ⅠⅦ)で表される有機アニオンが好ましい。

[0033] [化5]



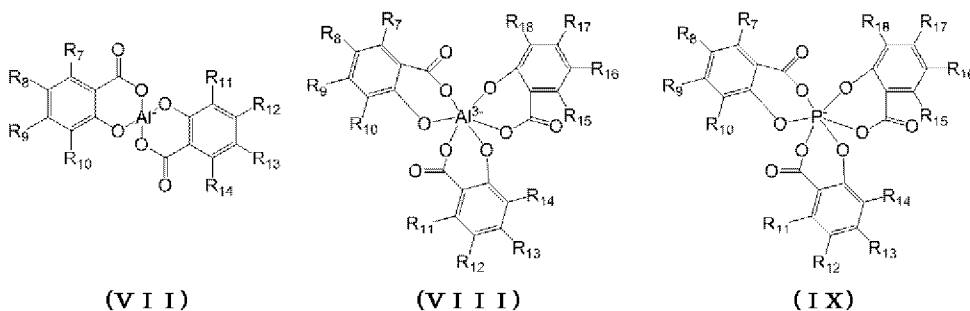
[0034] 式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)中、Cy1～Cy3は、それぞれ、同じでも異なってもよく、アルミニウム原子又はリン原子、並びに、アルミニウム原子又はリン原子と直接結合する2つの酸素原子と共に形成される環構造を表わす。

環構造を構成する原子鎖は、例えば、 $-O-C-C-O-$ 、 $-O-C-C$

—C—O—で表される。ここで、両端の酸素原子は共にアルミニウム原子又はリン原子と直接結合する。炭素原子は置換基を有していてもよく、例えば、オキシ基(=O)、アルキル基、アリール基が挙げられる。また、隣接する2つの炭素原子は、炭化水素環又は複素環により縮環されていてもよい。隣接する2つの炭素原子に縮環する炭化水素環又は複素環は、飽和環でも不飽和環でもよく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、キノキサリン環などが挙げられる。炭化水素環又は複素環は、置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、ウレア基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0035] 環構造を有する有機アニオンは、各々、下記式(VII)、(VIII)又は(IX)で表される有機アニオンがより好ましい。

[0036] [化6]



[0037] 式(VII)、(VIII)及び(IX)中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルウレア基又はアリールウレア基を表すか、あるいは、隣接する2つが互いに結合して環を形成していてもよい。

[0038] 式(VII)、(VIII)及び(IX)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} におけるアルキル基、アルケニル基、アリール基については、上記式(I)、(II)及び(III)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基、アルケ

ニル基、アリール基に関する記載を援用することができる。また、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} におけるアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミド基又はアルキルウレア基中に含まれるアルキル基については、上記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基に関する記載を援用することができ、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} におけるアリールオキシカルボニル基、アリールアミド基又はアリールウレア基中のアリール基については、記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアリール基に関する記載を援用することができる。

[0039] [カウンターカチオン]

本発明に係る特定化合物を構成するカウンターカチオンは、上記アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオンとイオン結合により塩化合物を形成しうるカチオンであればよい。

カウンターカチオンは、無機カチオンであっても有機カチオンであってもよい。無機カチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンなどが挙げられる。

有機カチオンとしては、窒素原子上に正電荷が存在する有機カチオンが挙げられる。窒素原子上に正電荷が存在する有機カチオンは、式： $N^+(R^{01})$ (R^{02}) (R^{03}) (R^{04}) (ここで、 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} は、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表す) で表されるアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンなどを包含する。

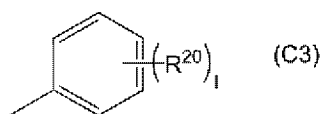
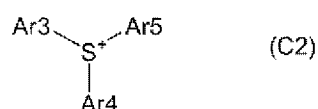
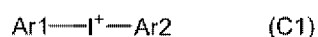
アンモニウムカチオンの例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0040] カウンターカチオンは、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンが好ましい。カウンターカチオンとして、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンを有する特

定化合物は、重合開始剤として、極めて有用である。また、この特定化合物は、後述するように、酸発生剤としても良好に機能する。

[0041] ジアリールヨードニウムカチオン及びトリアリールスルホニウムカチオンは、各々、例えば、下記式 (C 1) で表されるヨードニウムカチオン及び (C 2) で表されるスルホニウムカチオンを包含する。

[0042] [化7]



[0043] 式 (C 1) 及び (C 2) 中、Ar 1、Ar 2、Ar 3、Ar 4 及び Ar 5 は、それぞれ独立に、式 (C 3) で表される基を表す。式 (C 3) 中、R²⁰ は、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、複数の R²⁰ は同じでも異なってもよい。I は 0 ~ 5 の整数を表す。

[0044] ジアリールヨードニウムカチオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウムカチオン、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウムカチオン、4-クロロフェニル-4-フェニルヨードニウムカチオン、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウムカチオン、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウムカチオン、4-ヘキシルオキシフェニル-2, 4-ジエトキシフェニルヨードニウムカチオン、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン、ビス(4-イソプロピルフェニル)ヨードニウムカチオンが挙げられる。

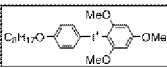
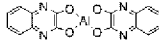
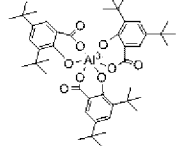
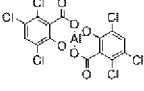
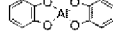
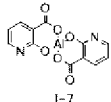
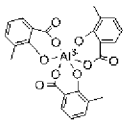
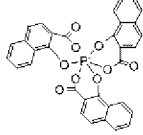
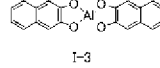
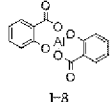
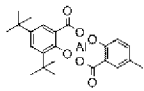
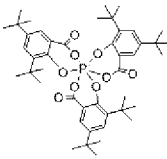
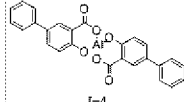
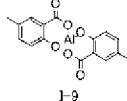
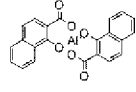
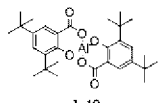
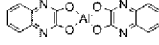
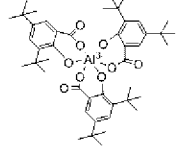
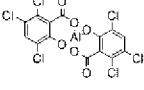
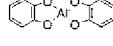
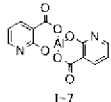
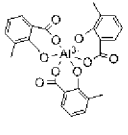
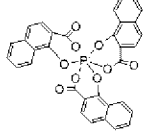
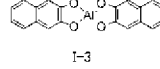
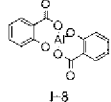
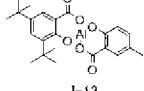
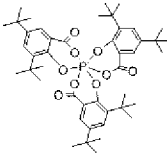
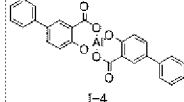
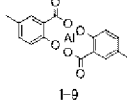
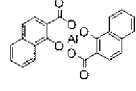
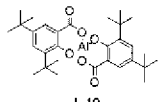
[0045] トリアリールスルホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルスルホニウムカチオン、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウムカチ

オン、ビス（４－クロロフェニル）－４－メチルフェニルスルホニウムカチオン、トリス（４－クロロフェニル）スルホニウムカチオン、トリス（２，４－ジクロロフェニル）スルホニウムカチオン、ビス（２，４－ジクロロフェニル）フェニルスルホニウムカチオン、ビス（２，４－ジクロロフェニル）４－メトキシフェニルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0046] 以下に、本発明に係る特定化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の特定化合物の具体例においては、有機アニオンとカウンターカチオンが別個に記載されているが、例えば、化合物Ⅰ－１は、有機アニオンとしてのテトラフェニルアルミニウムアニオンと、カウンターカチオンとしての４－オクチルオキシフェニル－２，４，６－トリメトキシフェニルヨードニウムカチオンとから構成されることを意味する。その他の化合物Ⅰ－２～Ⅰ－３９についても同様である。

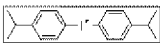
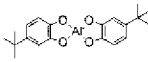
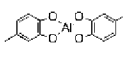
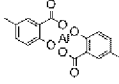
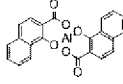
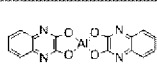
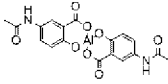
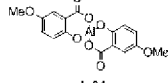
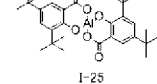
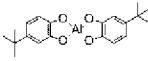
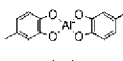
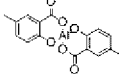
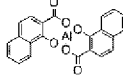
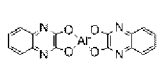
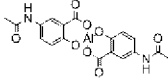
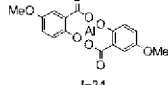
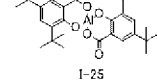
[0047]

[表1]

カチオン部	アニオン部			
 $C_6H_{11}O-C_6H_4-P^+(MeO)_2-C_6H_4-OMe$	 I-1	 I-6	 I-11	 I-14
	 I-2	 I-7	 I-12	 I-15
	 I-3	 I-8	 I-13	 I-16
	 I-4	 I-9		
	 I-5	 I-10		
カチオン部	アニオン部 (実施例では、I-1-Na, 等に記載)			
Na⁺	 I-1	 I-6	 I-11	 I-14
	 I-2	 I-7	 I-12	 I-15
	 I-3	 I-8	 I-13	 I-16
	 I-4	 I-9		
	 I-5	 I-10		

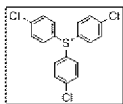
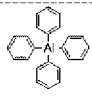
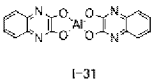
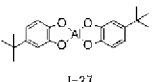
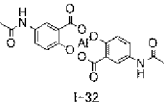
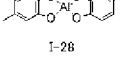
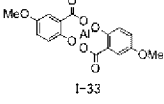
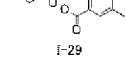
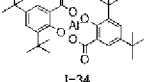
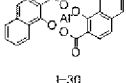
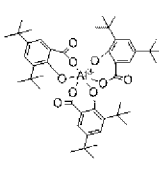
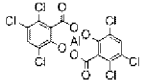
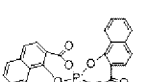
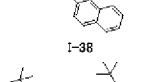
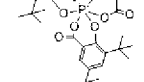
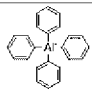
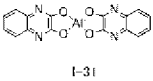
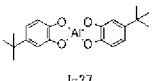
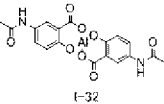
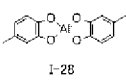
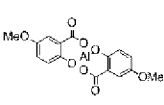
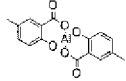
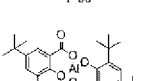
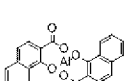
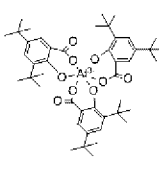
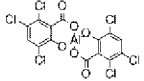
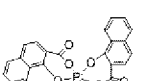
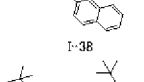
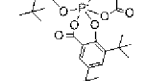
[0048]

[表2]

カチオン部	アニオン部
	 I-17  I-18  I-19  I-20  I-21  I-22  I-23  I-24  I-25
カチオン部	アニオン部（実施例では、I-1-K、等と記載）
K+	 I-17  I-18  I-19  I-20  I-21  I-22  I-23  I-24  I-25

[0049]

[表3]

カチオン部	アニオン部
	 I-25  I-31  I-27  I-32  I-28  I-33  I-29  I-34  I-30  I-35  I-37  I-38  I-36  I-39
カチオン部	アニオン部（実施例では、I-1-TBA、等と記載）
	 I-25  I-31  I-27  I-32  I-28  I-33  I-29  I-34  I-30  I-35  I-37  I-38  I-36  I-39

[0050] 本発明に係る特定化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物において、特定化合物の含有量は、特定化合物の構造、意図する効果や用途などにより大きく変動する。一般的には、組成物の全固形分中、0.1～50質量%が好ましく、0.5～40質量%がより好ましく、1～30質量%が更に好ましい。本明細書において、全固形分とは、本発

明の組成物における溶剤等の揮発性成分を除いた成分の総量を意味する。

[0051] 本発明に係る特定化合物は、種々の効果を奏する。特定化合物を含有する本発明の組成物は、高い熱経時安定性を有する。これは、特定化合物を構成する有機アニオンの優れた特性に起因すると考えられ、特許文献1に記載のボレートアニオンと比較しても、顕著な熱経時安定性の改良効果が認められる。従って、本発明の組成物を適用した平版印刷版原版も、優れた熱経時安定性を有する。

また、特定化合物を含有する本発明の組成物は、赤外線露光に起因する赤外線吸収剤から特定化合物への電子移動効率あるいは光熱変換効率に優れる。このため、重合性化合物の重合あるいは熱融着といった硬化反応が促進され、良好な硬化性を示すと考えられる。従って、例えば、本発明の組成物を適用した平版印刷版原版から作製された平版印刷版は、優れた耐刷性を有する。

更に、特定化合物を構成する有機アニオンは、アルミニウム原子又はリン原子からなる比較的親水性部分と、その周辺に存在する芳香族環などの比較的疎水性部分とからなるため、界面活性を有すると考えられる。このため、例えば、本発明の組成物を適用した平版印刷版原版は、良好な機上現像性を示す。

更に、特定化合物を構成する有機アニオンは、酸として機能するので、後述するように、本発明の組成物にロイコ染料などの酸発色剤を併用することにより、発色画像を形成することができる。特定化合物を構成する有機アニオンは発色性能に優れており、従って、例えば、本発明の組成物を適用した平版印刷版原版は、優れた検版性を示す。

更に、無機アニオンとして公知の PF_6^- を含む重合開始剤をロイコ染料などの酸発色剤と併用した平版印刷版原版は、熱経時でリング状発色を生じるという問題がある。リング状発色は、平版印刷版原版の全表面にわたって、微細なリング状の発色が生じる現象で、検版作業の妨げとなる。 PF_6^- の代わりに、本発明に係る有機アニオンを含む重合開始剤をロイコ染料などの酸

発色剤と併用した平版印刷版原版は、熱経時でリング状発色を生じないという利点がある。

[0052] 本発明の組成物は、下記形態（１）～（３）の組成物であることが好ましい。

形態（１）の組成物は、特定化合物、赤外線吸収剤、バインダーポリマー及びポリマー粒子の１つ以上、並びに重合性化合物を含む。

形態（２）の組成物は、特定化合物、酸発色剤、赤外線吸収剤、バインダーポリマー及びポリマー粒子の１つ以上、並びに重合性化合物を含む。

形態（３）の組成物は、特定化合物、酸発色剤、赤外線吸収剤、バインダーポリマー及びポリマー粒子の１つ以上、重合性化合物、並びに重合開始剤を含む。

形態（１）の組成物における特定化合物は、カウンターカチオンが、ジアリールヨードニウムカチオンまたはトリアリールスルホニウムカチオンである重合開始剤であることが好ましい。

形態（２）の組成物における特定化合物は、カウンターカチオンが、ジアリールヨードニウムカチオンまたはトリアリールスルホニウムカチオンである重合開始剤であることが好ましい。

形態（３）の組成物における特定化合物は、カウンターカチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は窒素原子上に電荷をもつ有機カチオンである添加剤であることが好ましい。

[0053] 以下に、本発明の組成物に含まれる成分について記載する。

[0054] 〔赤外線吸収剤〕

本発明の組成物は、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。赤外線吸収剤は、赤外線により励起して重合開始剤等に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。また、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。赤外線吸収剤は、 $750 \sim 1,400 \text{ nm}$ の波長域に極大吸収を有することが好ましい。赤外線吸収剤としては、染料又は顔料が挙げられ、染料が好ましく用いられる。

[0055] 染料としては、市販の染料、及び、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

染料のうち、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩が好ましく、シアニン色素がより好ましく、インドレニンシアニン色素が特に好ましい。

[0056] シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落0017～0019、特開2002-023360号公報の段落0016～0021、特開2002-040638号公報の段落0012～0037に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034～0041、特開2008-195018号公報の段落0080～0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035～0043に記載の化合物が挙げられる。

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

顔料としては、特開2008-195018号公報の段落0072～0076に記載の化合物が好ましい。

[0057] 赤外線吸収剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

赤外線吸収剤は、組成物中に任意の量含有させることができる。赤外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分中、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.2～10質量%が更に好ましい。

[0058] 〔重合性化合物〕

本発明の組成物は、重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合

物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物（エチレン性不飽和化合物）であることが好ましい。エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物が好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物がより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、即ち、2量体、3量体若しくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態を持つことができる。

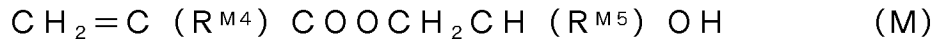
[0059] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）や、そのエステル類、アミド類が挙げられる。好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン原子、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することもできる。これら化合物は、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開200

2-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等に記載されている。

[0060] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。メタクリル酸エステルとして、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

[0061] また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、その具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている、1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に下記式（M）で表されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させて得られる1分子中に2個以

上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



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

[0062] また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号公報、特開 2 0 0 3 - 3 4 4 9 9 7 号公報、特開 2 0 0 6 - 6 5 2 1 0 号公報に記載のウレタンアクリレート類、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 5 0 2 1 1 号公報、特開 2 0 0 7 - 9 4 1 3 8 号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第 7 1 5 3 6 3 2 号明細書、特表平 8 - 5 0 5 9 5 8 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 2 1 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 2 3 号公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

[0063] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、組成物の最終的な用途等を考慮して任意に設定できる。

重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分中、5 ~ 7 5 質量%が好ましく、1 0 ~ 7 0 質量%がより好ましく、1 5 ~ 6 0 質量%が更に好ましい。

[0064] [重合開始剤]

本発明の組成物は、重合開始剤を含有することが好ましい。重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルやカチオン等の重合開始種を発生する化合物であり、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などから適宜選択して用いることができる。

重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤が好ましい。また、重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化物、カルボニル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、メタロセン化合物、アジド化合物、ヘキ

サアリールビイミダゾール化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、及び、オニウム塩化合物が挙げられる。

[0065] 有機ハロゲン化合物としては、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落 0022～0023 に記載の化合物が好ましい。

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

アゾ化合物としては、例えば、特開平 8-108621 号公報に記載のアゾ化合物等が挙げられる。

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

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

アジド化合物としては、例えば、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物が挙げられる。

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

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

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

[0066] 重合開始剤の中でも、硬化性の観点から、より好ましいものとして、オキシムエステル及びオニウム塩が挙げられ、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩等のオニウム塩が更に好ましく挙げられる。本発明の組成物が平版印刷版原版に適用される場合には、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が特に好ましい。ヨードニウム塩及びスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0067] ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に、電子供与性基を置換基として有する、例えば、アルキル基又はアルコキ

シル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－メトキシフェニル－4－（2－メチルプロピル）フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－（2－メチルプロピル）フェニル－p－トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシルオキシフェニル－2，4－ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝1－ペルフルオロブタンスルホナート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0068] スルホニウム塩の例としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、特に電子求引性基を置換基として有する、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（4－クロロフェニル）フェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマート、ビス（4－クロロフェニル）－4－メチルフェニルスルホニウム＝テトラフルオロボラート、トリス（4－クロロフェニル）スルホニウム＝3，5－ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、トリス（4－クロロフェニル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリス（2，4－ジクロロフェニル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0069] 重合開始剤は、本発明に係る有機アニオンを、アニオンとして含有することができる。この場合、重合開始剤は、本発明に係る特定化合物に相当する

。

[0070] 重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、0.8～20質量%が更に好ましい。

[0071] [バインダーポリマー]

本発明の組成物は、バインダーポリマーを含有することが好ましい。バインダーポリマーとしては、皮膜性を有するポリマーが好ましく、組成物に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。中でも、バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0072] 本発明の組成物が平版印刷版原版の画像記録層に適用される場合には、バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー（以下、機上現像用バインダーポリマーともいう）について、詳細に記載する。

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

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

ステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特に（メタ）アクリル樹脂が好ましい。

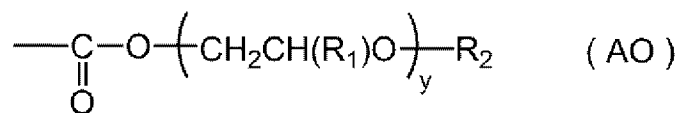
[0073] アルキレンオキサイドとしては炭素数が2～6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが特に好ましい。

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

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

[0074] ポリ（アルキレンオキサイド）部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記式（AO）で表される構造で含有されることが好ましく、（メタ）アクリル樹脂の側鎖として、下記式（AO）で表される構造で含有されることがより好ましい。

[0075] [化8]



[0076] 式（AO）中、yは2～120を表し、R₁は水素原子又はアルキル基を表し、R₂は水素原子又は一価の有機基を表す。

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

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

[0077] バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有

していてもよい。ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、ポリマー反応により導入してもよい。

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

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

[0078] エチレン性不飽和結合を有する残基（上記R）の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}^A$ （式中、 $\text{R}^{A1}\sim\text{R}^{A3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 R^{A1} と R^{A2} 又は R^{A3} とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1～10の整数を表す。 X^A は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

[0079] エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ （式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。）及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

[0080] 架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリ

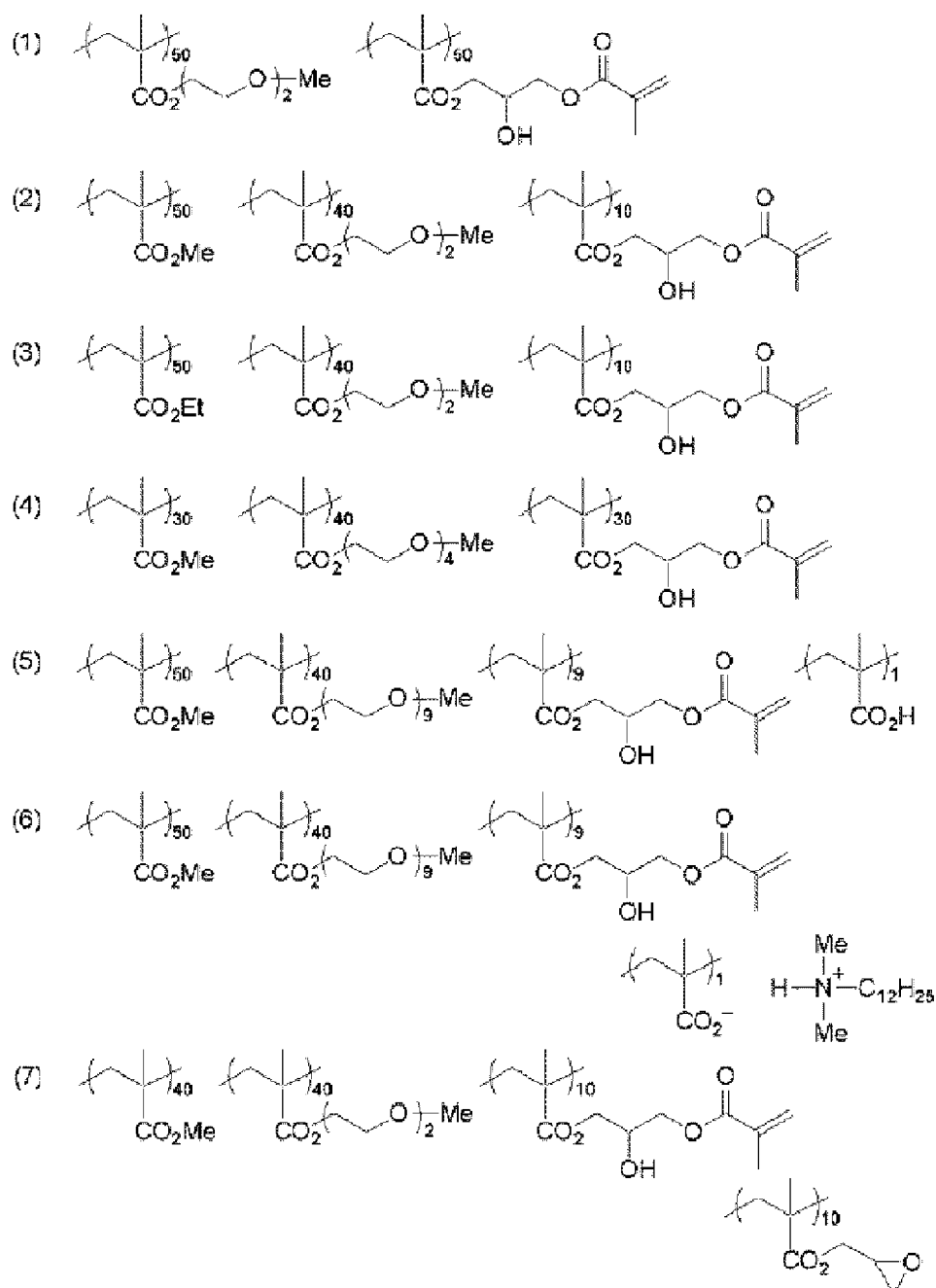
ーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

[0081] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、良好な感度と良好な保存安定性の観点から、バインダーポリマー 1 g 当たり、0.1～10.0 mmol が好ましく、1.0～7.0 mmol がより好ましく、2.0～5.5 mmol が更に好ましい。

[0082] 以下にバインダーポリマーの具体例 1～11 を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記例示化合物中、各繰返し単位に併記される数値（主鎖繰返し単位に併記される数値）は、繰返し単位のモル百分率を表す。側鎖の繰返し単位に併記される数値は、繰返し部位の繰返し数を示す。また、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

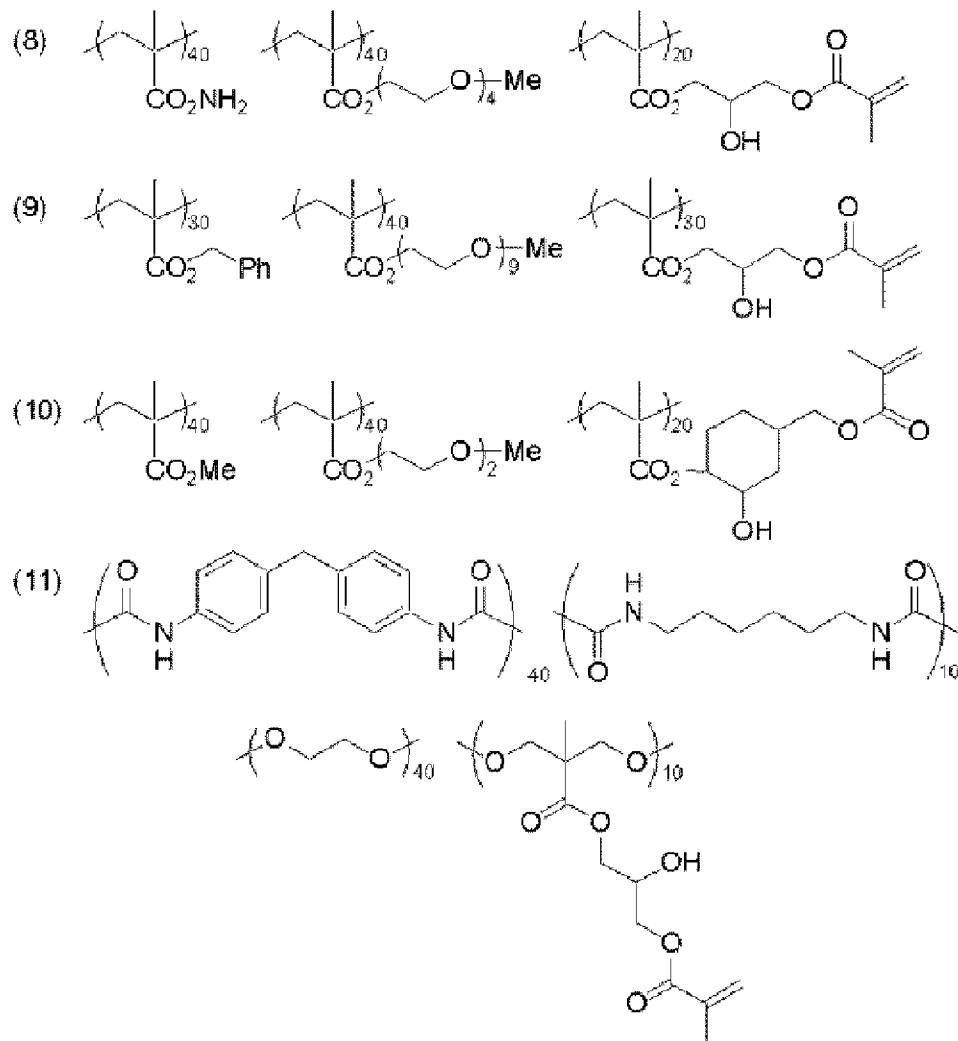
[0083]

[化9]



[0084]

[化10]



[0085] バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量（Mw）が、2,000以上であり、5,000以上が好ましく、10,000～300,000がより好ましい。

また、本発明において、オリゴマーは、Mw800以上2,000未満のものとし、ポリマーは、Mw2,000以上のものとする。

[0086] 必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

[0087] 本発明の組成物を平版印刷版原版の画像記録層に適用する場合、上記バインダーポリマーは、組成物中で、各成分のバインダーとして機能するポリマ

ーとして存在してもよいし、粒子の形状で存在してもよい。粒子の形状で存在する場合には、体積平均一次粒径は、好ましくは10～1,000nmであり、より好ましくは20～300nmであり、更に好ましくは30～120nmである。

本発明において、体積平均一次粒径は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5000個測定し、算術平均値を算出することにより得られる。

非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径（円相当径）として測定する。

上記体積平均一次粒径の測定方法は、特別な記載がない限り、粒子の形状で存在するバインダーポリマー以外の粒子についても同様である。

[0088] バインダーポリマーは、1種単独で使用するよいし、2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーは、組成物中に任意の量で含有させることができる。バインダーポリマーの含有量は、本発明の組成物の用途などにより適宜選択できるが、組成物の全固形分中、1～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましい。

[0089] 〔酸発色剤〕

本発明の組成物は酸発色剤を含有することができる。酸発色剤は、電子受容性化合物（例えば酸等のプロトン）を受容することにより、発色する性質を有する化合物である。酸発色剤としては、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物が好ましい。

[0090] このような酸発色剤の例としては、3,3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（”クリスタルバイオレットラクトン”と称される）、3,3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3'-（4-ジエチルアミノ-2-

メチルフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1, 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3, 3 - ビス (1, 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) - 5 - ジメチルアミノフタリド、3, 3 - ビス (1, 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3, 3 - ビス (9 - エチルカルバゾール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3, 3 - ビス (2 - フェニルインドール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 - メチルピロール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、

[0091] 3, 3 - ビス [1, 1 - ビス (4 - ジメチルアミノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド、3, 3 - ビス [1, 1 - ビス (4 - ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4, 5, 6, 7 - テトラブromoフタリド、3, 3 - ビス [1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1 - (4 - メトキシフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド、3, 3 - ビス [1 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1 - (4 - メトキシフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド、3 - [1, 1 - ジ (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) エチレン - 2 - イル] - 3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) フタリド、3 - [1, 1 - ジ (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) エチレン - 2 - イル] - 3 - (4 - N - エチル - N - フェニルアミノフェニル) フタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - フタリド、3, 3 - ビス (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - フタリド、3 - (2 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - フタリド等のフタリド類、

[0092] 4, 4 - ビス - ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N - ハ

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

[0093] 3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2', 3'-ジクロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、

[0094] 3-N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-

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

[0095] 3-N-(2'-メトキシエチル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-エトキシエチル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-ア

ニリノフルオラン、3-N-(2'-エトキシエチル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-メトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-メトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-テトラヒドロフルフリル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(4'-メチルフェニル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、2, 2-ビス[4'-(3-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-6-メチルフルオラン)-7-イルアミノフェニル]プロパン、3-[4'-(4-フェニルアミノフェニル)アミノフェニル]アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-[4'-(ジメチルアミノフェニル)]アミノ-5, 7-ジメチルフルオラン等のフルオラン類、

[0096] 3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-n-プロポキシカルボニルアミノ-4-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチルアミノ-4-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチル-4-ジn-ヘキシルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 7-ジアザフタリド、3, 3

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

[0097] 更に、２’－アニリノ－６’－（*N*－エチル－*N*－イソペンチル）アミノ－３’－メチルスピロ〔イソベンゾフラン－１（３ H ），９’－（９ H ）キサンテン〕－３－オン、２’－アニリノ－６’－（*N*－エチル－*N*－（４－メチルフェニル））アミノ－３’－メチルスピロ〔イソベンゾフラン－１（３ H ），９’－（９ H ）キサンテン〕－３－オン、３’－*N*，*N*－ジベンジルアミノ－６’－*N*，*N*－ジエチルアミノスピロ〔イソベンゾフラン－１（３ H ），９’－（９ H ）キサンテン〕－３－オン、２’－（*N*－メチル－*N*－フェニル）アミノ－６’－（*N*－エチル－*N*－（４－メチルフェニル））

アミノスピロ [イソベンゾフラン-1 (3H) , 9' - (9H) キサンテン] -3-オンなどが挙げられる。

[0098] 酸発色剤は、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

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

[0099] 酸発色剤としては市販品を使用することも可能である。例えば、ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成品工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、赤外線露光における発色特性が良好なため好ましい。

[0100] 酸発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸発色剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、0.1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

[0101] 上記酸発色剤は、酸発生剤と併用することにより発色する。酸発生剤は、赤外線により励起した赤外線吸収剤からの電子移動及び／又はエネルギー移動により酸を発生する化合物である。発生した酸が酸発色剤と反応して発色する。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸等が有用である。

[0102] 酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アジニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、米国特許第4,708,925号明細書、特開平7-20629号公報、特開2008-195018号公報に記載されている化合物を挙げることができる。また、米国特許第5,135,838号や米国特許第5,200,544号の明細書に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号および特開平9-197671号の各公報に記載されている活性スルホン酸エステル、特開2008-001740号公報に記載のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルなどのイミドエステルや特開昭61-166544号、特開2003-328465号公報等に記載のジスルホン化合物類も好ましい。また、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特開2008-195018号公報に記載のオキシムエステル化合物も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されているハロアルキル置換されたs-トリアジン化合物も好ましい。

[0103] 酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が特に好ましい。

[0104] ヨードニウム塩及びスルホニウム塩については、上述の重合開始剤におけるヨードニウム塩及びスルホニウム塩の記載を援用することができる。

[0105] アジニウム塩の例としては、1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-シアノピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、3,4-ジクロロ-1-(2-エチルヘキシルオキシ)ピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-ベンジルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-フェネチルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=p-トルエンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ペルフルオロブタンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ブロミド、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=テトラフルオロボラートが挙げられる。

[0106] 酸発生剤は、本発明に係る有機アニオンを、アニオンとして含有することができる。この場合、酸発生剤は、本発明に係る特定化合物に相当する。

[0107] 酸発生剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸発生剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましく、6～15質量%が更に好ましい。

[0108] [ラジカル生成助剤]

本発明の組成物は、ラジカル生成助剤を含有してもよい。ラジカル生成助剤は、本発明の組成物を平版印刷版原版の画像記録層に適用する場合、平版印刷版原版から作製される平版印刷版の耐刷性向上に寄与する。ラジカル生成助剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

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

が挙げられる。

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

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

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

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

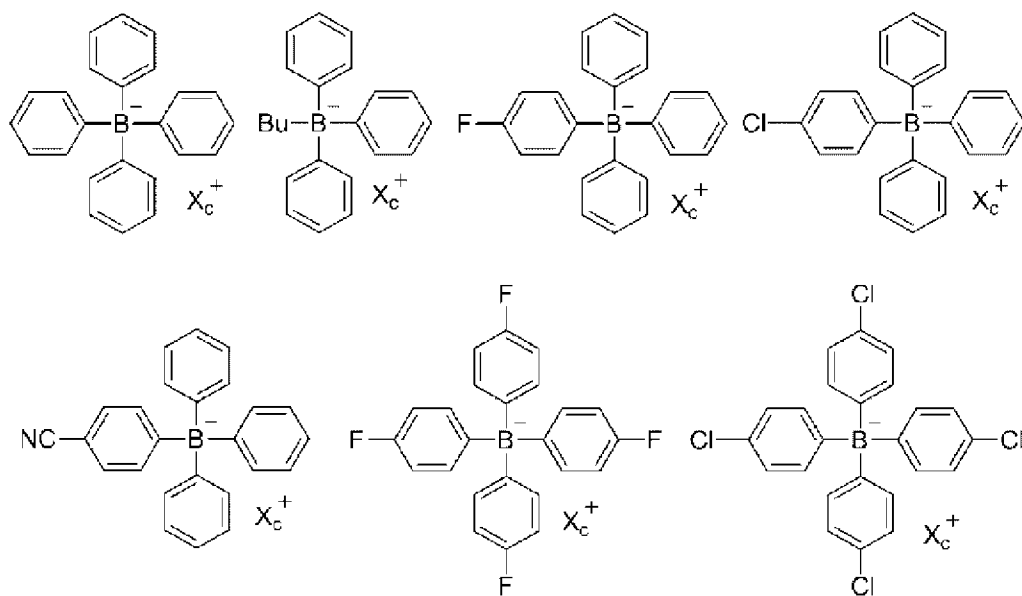
[0109] ラジカル生成助剤の中で、ボレート化合物が好ましい。ボレート化合物としては、テトラアリールボレート化合物又はモノアルキルトリアリールボレート化合物が好ましく、化合物安定性の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましい。

ボレート化合物が有する対カチオンとしては、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。

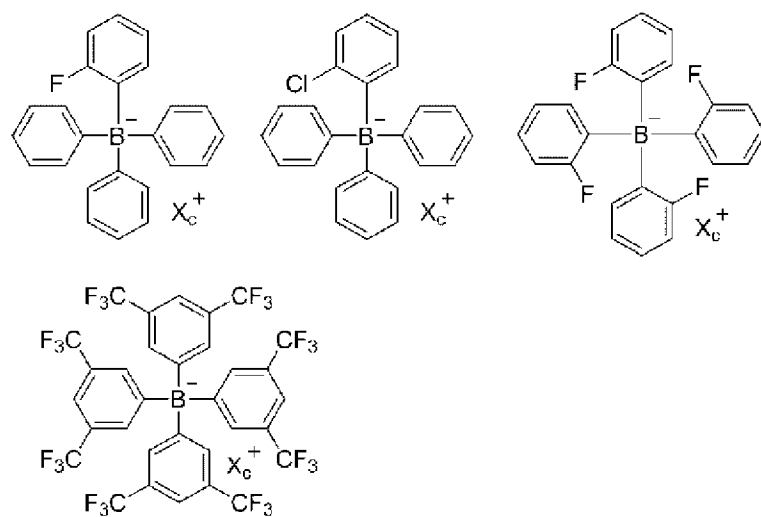
[0110] ボレート化合物の具体としては、以下に示す化合物が挙げられる。ここで、 X_0^+ は一価のカチオンを表し、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。また、Buはn-ブチル基を表す。

[0111]

[化11]

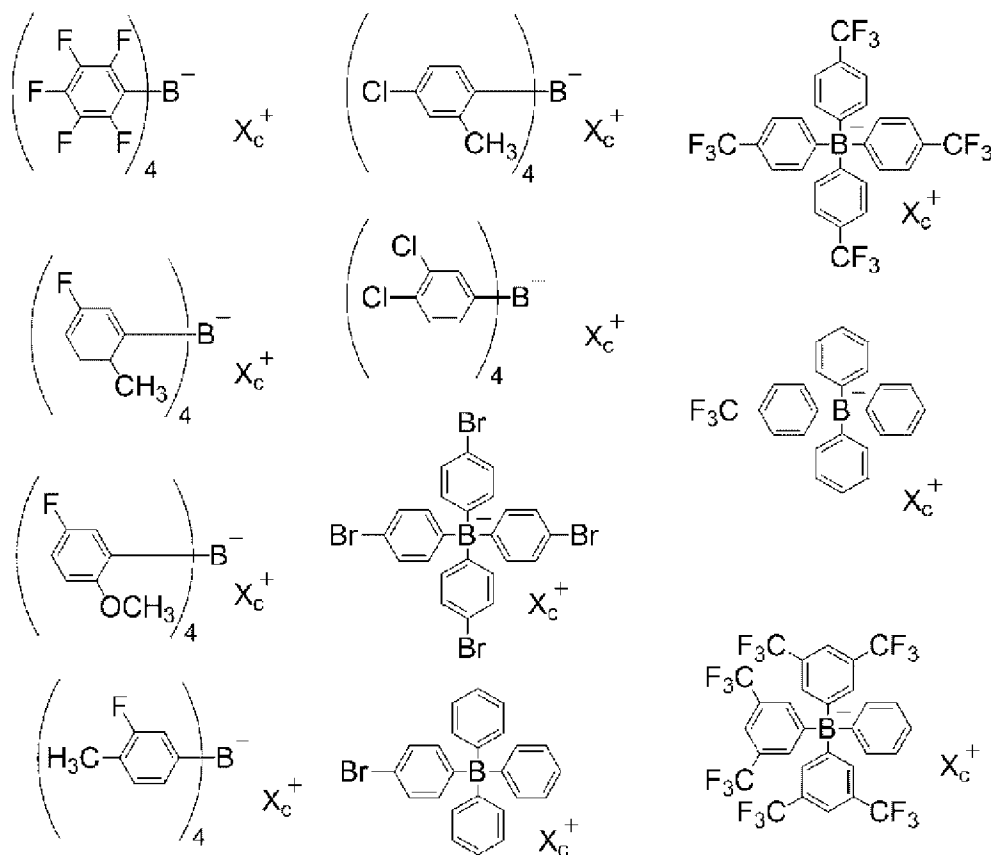


[0112] [化12]

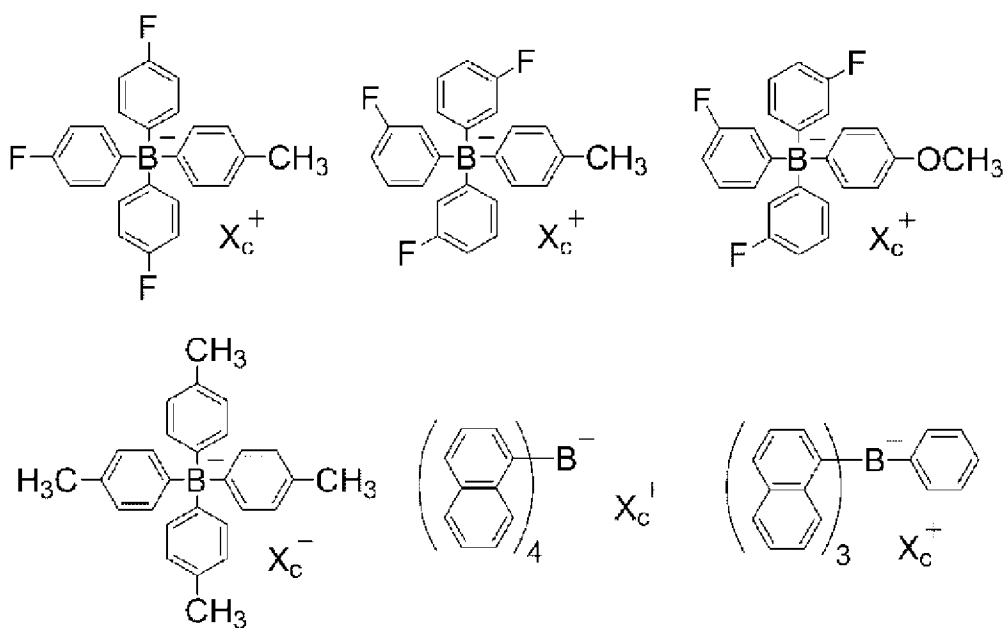


[0113]

[化13]



[0114] [化14]



[0115] ラジカル生成助剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ラジカル生成助剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、0.01～30質量%が好ましく、0.05～25質量%がより好ましく、0.1～20質量%が更に好ましい。

[0116] [ポリマー粒子]

本発明の組成物が平版印刷版原版の画像記録層に適用される場合、平版印刷版原版の機上現像性向上の観点から、本発明の組成物は、ポリマー粒子を含有してもよい。ポリマー粒子は、熱、好ましくは露光により発生する熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できるポリマー粒子であることが好ましい。

ポリマー粒子は、熱融着性粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子及びミクロゲルが好ましい。

[0117] 熱融着性粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性重合体粒子が好適に挙げられる。

熱融着性粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルが挙げられる。熱融着性粒子の数平均一次粒径は0.01～2.0 μ mが好ましい。

[0118] 熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げ

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

[0119] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよく、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

[0120] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報及び特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものが挙げられる。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層としては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0121] ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）は、その内部及び表面の少なくとも一方に、本発明の組成物の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

[0122] 本発明の組成物の構成成分をマイクロカプセル化又はミクロゲル化するためには、公知の方法を用いることができる。

マイクロカプセルやミクロゲルの体積平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$

が更に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

体積平均粒径は、動的光散乱式粒径分布測定装置 LB-500（（株）堀場製作所製）を用いて、光散乱法により測定される。

ポリマー粒子の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、5～90質量％が好ましい。

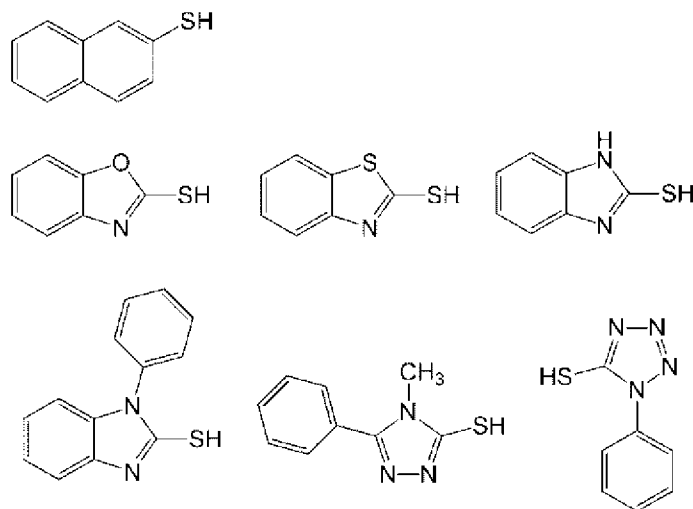
[0123] 〔連鎖移動剤〕

本発明の組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、本発明の組成物が平版印刷版原版の画像記録層に適用される場合、平版印刷版原版から作製される平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

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

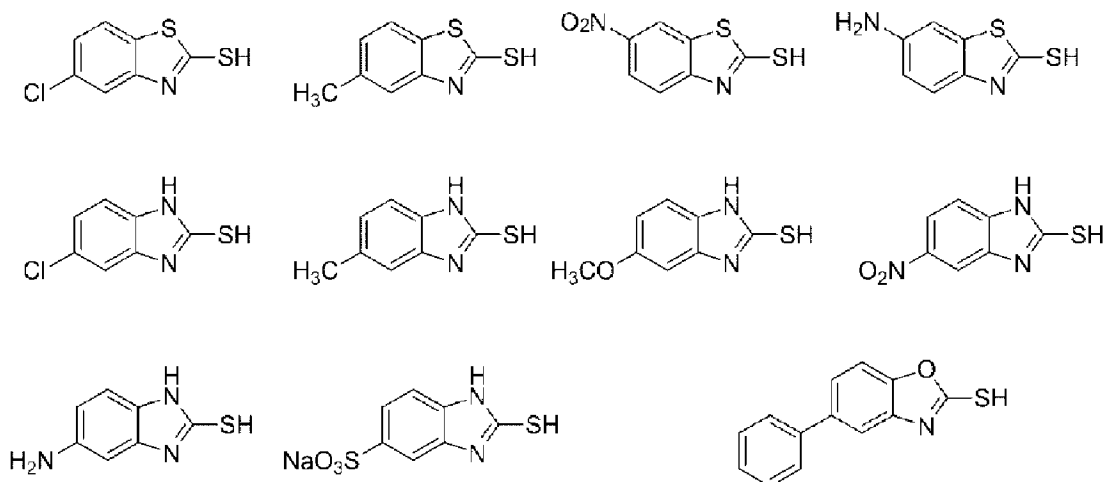
[0124] 連鎖移動剤の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0125] [化15]

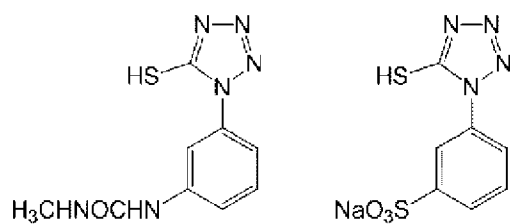


[0126]

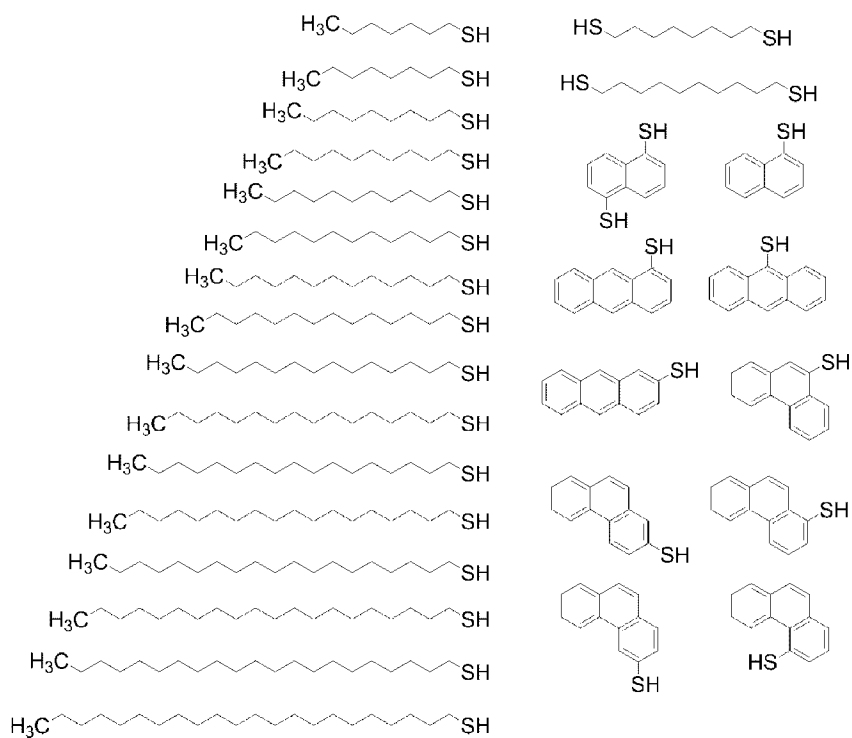
[化16]



[0127] [化17]



[0128] [化18]



[0129] 連鎖移動剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい

。

連鎖移動剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、0.01～50質量%が好ましく、0.05～40質量%がより好ましく、0.1～30質量%が更に好ましい。

[0130] 〔低分子親水性化合物〕

本発明の組成物は、平版印刷版原版の画像記録層に適用される場合、平版印刷版原版から作製される平版印刷版の耐刷性を低下させることなく、平版印刷版原版の機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。低分子親水性化合物は、分子量1,000未満の化合物が好ましく、分子量800未満の化合物がより好ましく、分子量500未満の化合物が更に好ましい。

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

[0131] 低分子親水性化合物は、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類及びベタイン類から選ばれる少なくとも1つが好ましい。

[0132] 有機スルホン酸塩類の具体例としては、*n*-ブチルスルホン酸ナトリウム、*n*-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナト

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

[0133] 有機硫酸塩類としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリアル又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位の数はいくつでもよく、塩はナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。具体例としては、特開2007-276454号公報の段落0034～0038に記載の化合物が挙げられる。

[0134] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素数が1～5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナート等が挙げられる。

[0135] 低分子親水性化合物は疎水性部分の構造が小さく、界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持することができる。

[0136] 低分子親水性化合物は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

低分子親水性化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、０．５～２０質量％が好ましく、１～１５質量％がより好ましく、２～１０質量％が更に好ましい。

[0137] 〔感脂化剤〕

本発明の組成物は、平版印刷版原版の画像記録層に適用される場合、平版印刷版原版から作製される平版印刷版におけるインキの着肉性（以下、単に「着肉性」ともいう）を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等の感脂化剤を含有してもよい。特に、平版印刷版原版が保護層に無機層状化合物を含有する場合、これらの化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

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

[0138] ホスホニウム化合物としては、特開２００６－２９７９０７号公報及び特開２００７－５０６６０号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、１，４－ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン＝ジ（ヘキサフルオロホスファート）、１，７－ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン＝スルファート、１，９－ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン＝ナフタレン－２，７－ジスル

ホナート等が挙げられる。

[0139] 含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム＝p-トルエンシルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報の段落0021～0037、特開2009-90645号公報の段落0030～0057に記載の化合物等が挙げられる。

[0140] アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すればよく、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートと共重成分として5～80モル%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落0089～0105に記載のポリマーが挙げられる。

[0141] アンモニウム基含有ポリマーは、特開2009-208458号公報に記載の測定方法に従って求められる還元比粘度（単位：ml/g）の値が、5～120の範囲のものが好ましく、10～110の範囲のものがより好ましく、15～100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量（Mw）に換算した場合、10,000～150,000が好ましく、17,000～140,000がより好ましく、20,000～130,000が特に好ましい。

[0142] 以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

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

10/90、Mw 4.5万)

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

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

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

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

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

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

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

(9) 2- (ブチルジメチルアンモニオ) エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘプチルメタクリレート/2-ヒドロキシー-3-メタクロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体 (モル比15/80/5、Mw 6.5万)

[0143] 感脂化剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、0.01~30質量

%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。

[0144] [その他の成分]

本発明の組成物は、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機粒子、無機層状化合物等を含有することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114～0159に記載された各成分を含有することができる。

[0145] [平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、本発明の組成物を含有する画像記録層を支持体上に有する。

以下に、本発明の組成物の特徴が顕著に発現される機上現像型の平版印刷版原版を例として説明する。

[0146] [画像記録層]

画像記録層の1つの形態によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、並びに、バインダーポリマー及びポリマー粒子の少なくとも1つを含有する。画像記録層は、更に、ラジカル生成助剤、及び、連鎖移動剤を含有することが好ましい。

画像記録層のもう1つの形態によれば、画像記録層は、赤外線吸収剤、熱融着性粒子、及び、バインダーポリマーを含有する。

平版印刷版原版の検版性を向上させるため、画像記録層には、酸発色剤を含有させることができる。

上記画像記録層において、重合開始剤として、本発明に係る特定化合物を用いることができる。また、酸発色剤を含有する画像記録層においては、酸発色剤に対する酸発生剤として、本発明に係る特定化合物を用いることができる。

画像記録層に含有される赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、バインダーポリマー、ポリマー粒子、ラジカル生成助剤、連鎖移動剤、熱融着性粒子などの各成分、並びに、その含有量については、上記本発明の組成物に

おける記載を参照することができる。

[0147] <画像記録層の形成>

画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～0143に記載のように、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布液を支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。

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

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

[0148] 〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある）を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散することによる感度の低下を防ぐ効果も有する。

[0149] 下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

[0150] 下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

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

[0151] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合

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

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

[0152] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは0.2～5.5mmolである。

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

[0153] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）等を含むてもよい。

[0154] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100mg/m²が好ましく、1～30mg/m²がより好ましい。

[0155] [保護層]

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層と呼ばれることもある）を有していてもよい。保護層は酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高

照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

[0156] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

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

[0157] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $\text{A}(\text{B}, \text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_2$ 〔ただし、Aは、K、Na及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg及びVよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0158] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、Naテトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモ

リロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0159] 雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、膨潤性合成雲母は、 $10 \sim 15 \text{ \AA}$ （オングストローム、 $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ）程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0160] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは 20 以上であり、より好ましくは 100 以上、特に好ましくは 200 以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

[0161] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが $1 \sim 50 \text{ nm}$ 程度、面サイズ（長径）が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

[0162] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全固形分に対して、 $0 \sim 60$ 質量%

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

[0163] 保護層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機粒子など公知の添加物を含有してもよい。保護層は、本発明に係る特定化合物を含有してもよい。保護層は、画像記録層において記載した感脂化剤を含有してもよい。

[0164] 保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量（固形分）は、0.01～10g/m²が好ましく、0.02～3g/m²がより好ましく、0.02～1g/m²が特に好ましい。

[0165] 〔支持体〕

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

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

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2μmであることが好ましい。

[0166] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよ

い。

[0167] [平版印刷版の作製方法]

本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の平版印刷版原版を画像露光する工程（露光工程）、及び、画像様露光後の平版印刷版原版を印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも1つにより、画像記録層の未露光部を除去する工程（機上現像工程）を含むことが好ましい。

[0168] [露光工程]

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

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

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

[0169] [機上現像工程]

機上現像工程においては、画像露光後の平版印刷版原版に何らの現像処理を施すことなく、印刷機上において、印刷インキ及び湿し水から選ばれた少なくとも一方、好ましくは印刷インキ及び湿し水を供給して印刷（機上現像）を開始すると、印刷途上の初期の段階で平版印刷版原版の未露光部分が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出し非画像部が形成される。印刷インキ及び湿し水としては、公知の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が用いられる。最初に平版印刷版原版表面に供給されるのは、印刷インキでも湿し水でもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給することが好ましい。

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

[0170] 本発明の平版印刷版の作製方法は、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでいてもよい。他の工程としては、例えば、各工程の前に平版印刷版原版の位置や向き等を確認する工程や、機上現像工程の後に、印刷画像を確認する確認工程等が挙げられる。

[0171] 本発明の平版印刷版原版は、画像記録層の構成成分であるバインダーポリマー等を適宜選択することにより、現像液を用いる現像処理によっても平版印刷版を作製することができる。現像液を用いる現像処理は、アルカリ剤を含むpH14以下の高pHの現像液を用いる態様（アルカリ現像ともいう）、並びに、界面活性剤及び水溶性高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するpH2～11程度の現像液を用いる態様（簡易現像ともいう）を含む。アルカリ現像及び簡易現像は公知の方法により実施することができる。

実施例

[0172] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値とした質量平均分子量（Mw）であり、繰返し単位の比率はモル百分率である。また、「部」、「%」は、特に断りのない限り、「質量部」、「質量%」を意味する。

[0173] 実施例101～109及び比較例101～104

〔平版印刷版原版Aの作製〕

[0174] <支持体の作製>

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

ングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m²であった。

[0175] 次に、60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0176] 続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50 C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、アルミニウム板に15質量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15 A/dm²で2.5 g/m²の直流陽極酸化皮膜を形成し、水洗、乾燥して支持体Aを作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）は10 nmであった。

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

[0177] その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体Aに2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間シリケート処理を施し、水洗して支持体Bを作製した。Siの付着量は10 mg/m²であった。支持体Bの中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μmの針を用いて測定したところ、0.

51 μm であった。

[0178] 上記支持体Aの作製において、直流陽極酸化皮膜形成時の電解液を、22質量%リン酸水溶液に変更した以外は、支持体Aの作製方法と同様にして、支持体Cを作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）を上記と同様の方法で測定したところ、25 nmであった。

[0179] その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体Cに2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体Dを作製した。Siの付着量は10 mg/m²であった。支持体Dの中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μm の針を用いて測定したところ、0.52 μm であった。

[0180] <下塗り層の形成>

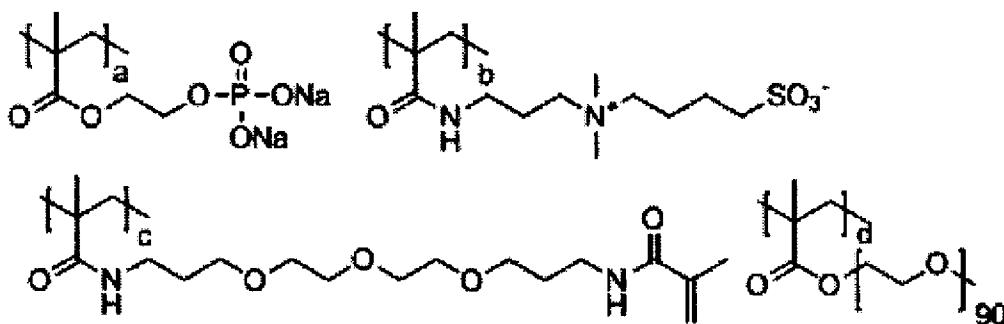
上記支持体A上に、下記組成の下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が20 mg/m²になるよう塗布して下塗り層を形成した。

[0181] （下塗り層塗布液（1））

・ポリマー（P-1）〔下記〕	0.18 g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10 g
・水	61.4 g

[0182] [化19]

(P-1)



a / b / c / d = 14.2 / 71.8 / 9.0 / 5.0 (mass%)

a / b / c / d = 19.0 / 72.8 / 7.8 / 0.4 (mol%)

[0183] ポリマー（P-1）の合成法を以下に記載する。

[0184] （モノマーM-1の合成）

3つ口フラスコに、アンカミン 1922A（ジエチレングリコールジ（アミノプロピル）エーテル、エアープロダクツ社製）200部、蒸留水435部及びメタノール410部を加え、5℃まで冷却した。次に安息香酸222.5部及び4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル（4-OH-TEMPO）0.025部を加え、メタクリル酸無水物280部を、反応液の内温が10℃以下となる様に滴下した。反応液を5℃で6時間攪拌し、次いで25℃にて12時間攪拌した後、リン酸70部を加えpHを3.3に調整した。反応液をステンレスビーカーに移し、酢酸エチル3,320部、メチル-tertブチルエーテル（MTBE）1,120部及び蒸留水650部を加え、激しく攪拌した後静置した。上層（有機層）を廃棄した後、酢酸エチル1,610部1.8Lを加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。更に、酢酸エチル1,350部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。次いで、MTBE1,190部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。得られた水溶液に4-OH-TEMPO0.063部を加えてモノマーM-1の水溶液（固形分換算20.1質量%）を12,000部得た。

[0185]（モノマーM-2の精製）

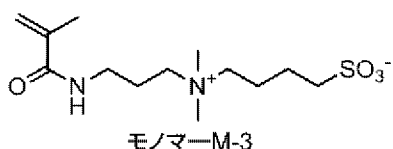
ライトエステル P-1M（2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、共栄社化学（株）製）420部、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部及び蒸留水1,050部を分液ロートに加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄した後、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部を加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄してモノマーM-2の水溶液（固形分換算10.5質量%）を13,000部得た。

[0186]（ポリマーP-1の合成）

三口フラスコに、蒸留水を600.6部、モノマーM-1水溶液を33.1部及び下記モノマーM-3を46.1部加え、窒素雰囲気下で55℃に昇温した。次に、下記滴下液1を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B（和光純薬工業（株）製）3.9部を加え、80℃に昇温し、

1. 5時間攪拌した。反応液を室温（25℃、以下同様）に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液175部を加え、pHを8.3に調整した。次に、4-OH-TEMPO 0.152部を加え、53℃に昇温した。メタクリル酸無水物66.0部を加えて53℃で3時間攪拌した。室温に戻した後、反応液をステンレスビーカーに移し、MTBE 1,800部を加え、激しく攪拌した後静置し、上層を廃棄した。同様にしてMTBE 1,800部による洗浄操作を更に2回繰り返した後、得られた水層に蒸留水1,700部及び4-OH-TEMPOを0.212部加え、均一溶液としてポリマーP-1（固形分換算11.0%）を41,000部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした質量平均分子量（M_w）は20万であった。

[0187] [化20]



[0188] （滴下液1）

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

[0189] ブレンマー PME4000：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（オキシエチレン単位の繰り返し数：90）

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

[0190] <画像記録層の形成>

下塗り層上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布し、100

℃で60秒間オープン乾燥して乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液(1)は下記感光液(1)及びマイクロゲル液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

[0191] <感光液(1)>

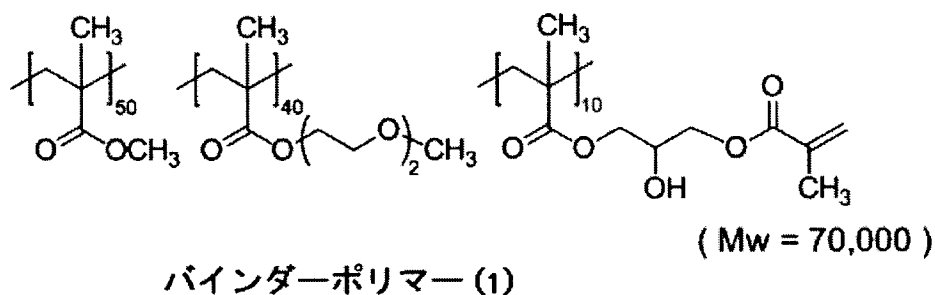
・バインダーポリマー(1)〔下記〕	0.240 g
・赤外線吸収剤(D-1)〔下記〕	0.024 g
・表A記載の重合開始剤(特定化合物又は公知の化合物)	0.245 g
・重合性化合物	0.192 g
トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (NKエステル A-9300、新中村化学(株)製)	
・低分子親水性化合物	0.062 g
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート	
・フッ素系界面活性剤(1)〔下記〕	0.008 g
・2-ブタノン	1.091 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g

[0192] <マイクロゲル液>

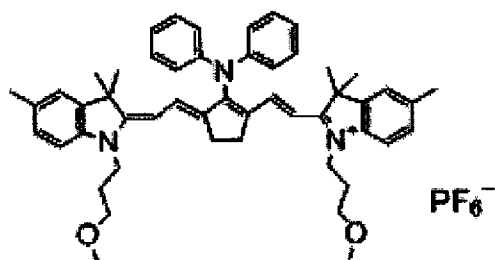
・マイクロゲル(1)	2.640 g
・蒸留水	2.425 g

[0193] 上記感光液(1)に用いたバインダーポリマー(1)、赤外線吸収剤(D-1)、フッ素系界面活性剤(1)の構造を以下に示す。バインダーポリマー(1)において、各構成単位の括弧の右下の数字はモル比を表す。

[0194] [化21]

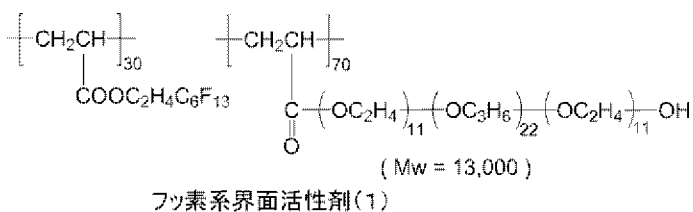


[0195] [化22]



赤外線吸収剤(D-1)

[0196] [化23]



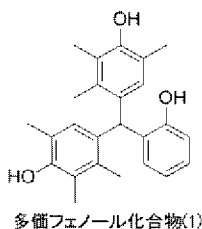
フッ素系界面活性剤(1)

[0197] 上記マイクロゲル液に用いたマイクロゲル(1)の調製法を以下に示す。

<多価イソシアネート化合物(1)の調製>

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

[0198] [化24]



多価フェノール化合物(1)

[0199] <マイクロゲル(1)の調製>

下記油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を 45℃ で 4 時間攪拌後、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン-オクチル酸塩 (U

—CAT SA102、サンアプロ（株）製の10質量%水溶液5.20 gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、ミクロゲル（1）の水分散液を得た。動的光散乱式粒径分布測定装置 LB-500（（株）堀場製作所製）を用いて、光散乱法により体積平均粒径を測定したところ、0.28 μmであった。

[0200]（油相成分）

（成分1）酢酸エチル： 12.0 g

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

3.76 g

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

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

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

[0201]（水相成分）

蒸留水： 46.87 g

[0202]〔平版印刷版原版の評価〕

上記各平版印刷版原版Aについて、機上現像性、熱経時安定性（1）、及び耐刷性を以下の評価方法により評価した。評価結果を表Aに示す。

<機上現像性>

平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム（株）製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにより、外面ドラム回転数1,000 rpm、レーザー出力70%、解像度2400 dpiの条

件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

露光された平版印刷版原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)ノ水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(DICグラフィックス(株)製)とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給し、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート紙(76.5kg)(三菱製紙(株)製)に100枚印刷を行った。

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

[0203] <熱経時安定性(1)>

平版印刷版原版を25℃、60%の環境下で1時間調湿した後、梱包した。次に、梱包物を60℃で4日間熱経時した。熱経時終了後、上記機上現像性の評価と同様にして、画像露光及び機上現像を行い印刷用紙の枚数を計測し、熱経時安定性(1)を評価した。枚数が少ない程、熱経時安定性が良好である。

[0204] <耐刷性>

上記機上現像性の評価を行った後、さらに印刷を続けた。印刷枚数の増加に伴い徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン50%網点の網点面積率をグレタ濃度計で測定した値が印刷100枚目の測定値よりも5%低下するまでの印刷枚数を計測した。耐刷性は、下記式に示すように、印刷枚数が5万枚の場合を100とする相対耐刷性により評価した。数値が大きい程、耐刷性が良好である。

$$\text{相対耐刷性} = \left[(\text{対象平版印刷版原版の印刷枚数}) / 50,000 \right] \times 100$$

[0205] [表4]

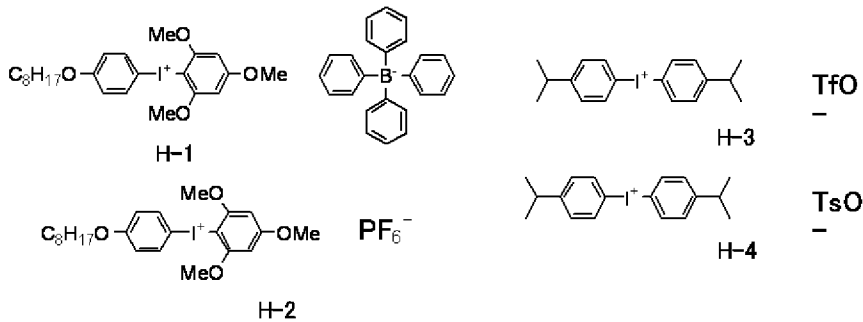
表A

	重合開始剤	機上現像性 (枚数)	熱経時安定性 (I) (枚数)	耐刷性
実施例101	I-1	25	35	80
実施例102	I-3	35	25	75
実施例103	I-5	23	28	80
実施例104	I-6	12	30	83
実施例105	I-10	15	25	82
実施例106	I-13	18	21	85
実施例107	I-18	22	36	74
実施例108	I-25	28	30	79
実施例109	I-39	13	25	82
比較例101	H-1	50	100<	70
比較例102	H-2	20	45	62
比較例103	H-3	25	42	68
比較例104	H-4	100<	55	60

[0206] 表A中、「重合開始剤」の欄に記載のI-1、I-3、I-5、I-6、I-10、I-13、I-18、I-25及びI-39は本発明の特定化合物であり、その構造は先に示したとおりである。また、H-1、H-2、H-3及びH-4は公知の化合物であり、その構造は以下に示すとおりである。式中、TfO⁻はトリフルオロメタンスルホナートアニオンを表し、TsO⁻はトシラートアニオンを表す。化合物H-1～H-4は、公知の方法により合成した。

[0207]

[化25]



[0208] 表Aに記載の結果から、本発明に係る特定化合物を重合開始剤として含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、熱経時安定性（1）、機上現像性、及び耐刷性の全てにおいて優れていることがわかる。

公知の重合開始剤を含有する比較例の平版印刷版原版は、熱経時安定性（1）、機上現像性、及び耐刷性のいずれか1つ以上において劣っている。

[0209] 実施例201～213及び比較例201～204

〔平版印刷版原版Bの作製〕

[0210] 上記平版印刷版原版Aの作製において、上記支持体Aの代りに上記支持体Bを用い、上記画像記録層塗布液（1）の代りに、下記画像記録層塗布液（2）を用い、更に、画像記録層上に下記保護層を形成する他は上記平版印刷版原版Aの作製と同様にして、平版印刷版原版Bを作製した。画像記録層塗布液（2）は下記感光液（2）及びマイクロゲル液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。各平版印刷版原版の作製において使用した画像記録層塗布液（2）中の赤外線吸収剤、重合開始剤を表Bにまとめて記載する。

[0211] <感光液（2）>

・ バインダーポリマー（1）〔上記〕	0.240 g
・ 赤外線吸収剤（D-1）〔上記〕又は（D-2）〔下記〕	0.024 g
・ 表B記載の重合開始剤（特定化合物又は公知の化合物）	表B記載の量
・ 重合性化合物	0.192 g
トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート	
（NKエステル A-9300、新中村化学（株）製）	
・ 酸発色剤	0.080 g

2' - アニリノ - 6' - (N - エチル - N - イソペンチルアミノ) -
3' - メチルスピロ [フタリド - 3, 9' - キサンテン]

(S - 205、福井山田化学工業 (株) 製)

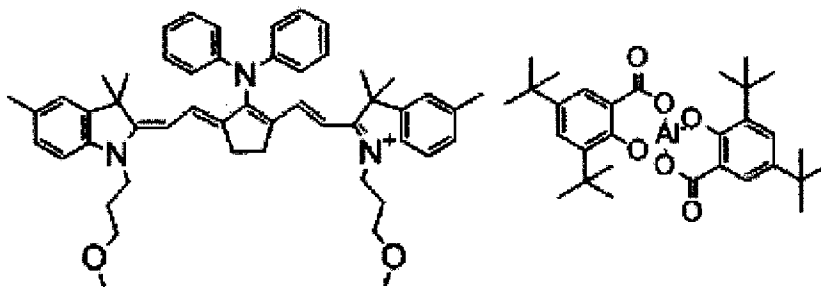
・ フッ素系界面活性剤 (1) [上記]	0.008 g
・ 2 - ブタノン	1.091 g
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	8.609 g

[0212] <ミクロゲル液>

・ ミクロゲル (1) [上記]	2.640 g
・ 蒸留水	2.425 g

上記感光液 (2) に用いた赤外線吸収剤 (D - 2) の構造を以下に示す。

[0213] [化26]



赤外線吸収剤(D-2)

[0214] <保護層の形成>

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液をバー塗布し、120℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量が0.15 g/m²の保護層を形成した。

[0215] <保護層塗布液>

・ 無機層状化合物分散液 (1) [下記]	1.5 g
・ ポリビニルアルコール (CKS50、日本合成化学工業 (株) 製、 スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300) 6質量%水溶液	0.55 g
・ ポリビニルアルコール (PVA-405、(株)クラレ製、 けん化度81.5モル%、重合度500) 6質量%水溶液	0.03 g

・界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス 710、

日本エマルジョン（株）製）1 質量%水溶液 0.86 g

・イオン交換水 6.0 g

[0216] 無機層状化合物分散液（1）の調製法を以下に記載する。

＜無機層状化合物分散液（1）の調製＞

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

[0217] 〔平版印刷版原版の評価〕

上記各平版印刷版原版 B について、平版印刷版原版 A におけると同様に、機上現像性、熱経時安定性（1）、及び耐刷性を評価した。更に、発色性、及び熱経時安定性（2）（リング状発色防止性）を以下の評価方法により評価した。結果を表 B に示す。

[0218] ＜発色性＞

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

露光直後、平版印刷版原版の発色を測定した。測定は、コニカミノルタ（株）製分光測色計 CM2600d とオペレーションソフト CM-S100W とを用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。発色性は、 $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値（明度）を用い、露光部の L^* 値と未露光部の L^* 値との差 ΔL により評価した。表 B には、 ΔL の数値を記載した。 ΔL の値が大きい程、発色性が優れ、発色による平版印刷版の検版性にも優れる。

[0219] ＜熱経時安定性（2）（リング状発色防止性）＞

平版印刷版原版を25℃、60%の環境下で1時間調湿した後、梱包した。次に、梱包物を60℃で4日間熱経時した。熱経時終了後、50×300mmの面積範囲にて、リング状に発色している点を目視で数えた。発色点の数がゼロのものをA、1～9のものをB、10以上のものをCとしてリング状発色防止性を評価した。平版印刷版原版としては、リング状発色がないことが求められる（B、Cはリング状発色の程度差を表わすための指標）。

[0220] [表5]

表B

	赤外線吸収剤	重合開始剤	発色性	熱経時安定性 (2)	機上現像性 (枚数)	熱経時安定性 (1) (枚数)	耐刷性
実施例201	D-1	I-1 (0.245)	5.3	A	20	30	75
実施例202	D-1	I-3 (0.245)	5.8	A	30	20	70
実施例203	D-1	I-5 (0.245)	5.6	A	20	25	75
実施例204	D-1	I-6 (0.245)	5.4	A	8	25	78
実施例205	D-1	I-10 (0.245)	5.5	A	10	20	80
実施例206	D-1	I-13 (0.245)	5.2	A	15	20	82
実施例207	D-1	I-1-Na (0.06) H-4 (0.18)	5.3	A	20	30	75
実施例208	D-1	I-5-Na (0.06) H-4 (0.18)	5.6	A	22	27	75
実施例209	D-1	I-10-Na (0.06) H-4 (0.18)	5.4	A	15	20	80
実施例210	D-1	I-18 (0.245)	5.5	A	20	18	78
実施例211	D-1	I-25 (0.245)	5.6	A	25	25	75
実施例212	D-1	I-34 (0.245)	5.9	A	18	22	78
実施例213	D-2	I-10 (0.245)	5.4	A	15	25	78
比較例201	D-1	H-1 (0.245)	5.0	A	50	100<	75
比較例202	D-1	H-2 (0.245)	3.5	C	20	35	65
比較例203	D-1	H-3 (0.245)	4.0	B	25	32	65
比較例204	D-1	H-4 (0.245)	3.0	A	100<	30	65

[0221] 表B中、「重合開始剤」の欄に記載のI-1、I-1-Na、I-3、I-5、I-5-Na、I-6、I-10、I-10-Na、I-13、I-18、I-25及びI-34は本発明の特定化合物であり、その構造は先に示したとおりである。また、H-1、H-2、H-3及びH-4は公知の化合物であり、その構造は先に示したとおりである。表B中、カッコ内の数値は添加量を表し、単位はgである。

[0222] 表Bに記載の結果から、本発明に係る特定化合物を重合開始剤として含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、熱経時安定性（１）、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性（２）の全てにおいて優れていることがわかる。

公知の重合開始剤を含有する比較例の平版印刷版原版は、熱経時安定性（１）、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性（２）のいずれか１つ以上において劣っている。

[0223] 実施例３０１～３１３及び比較例３０１～３０４

〔平版印刷版原版Cの作製〕

[0224] 上記平版印刷版原版Aの作製において、上記支持体Aの代りに上記支持体Cを用い、上記画像記録層塗布液（１）の代りに、下記組成の画像記録層塗布液（３）をバー塗布し、７０℃で６０秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量０．６ｇ／ｍ^２の画像記録層を形成して、平版印刷版原版Cを作製した。各平版印刷版原版の作製において使用した画像記録層塗布液（３）中の赤外線吸収剤、重合開始剤を表Cにまとめて記載する。

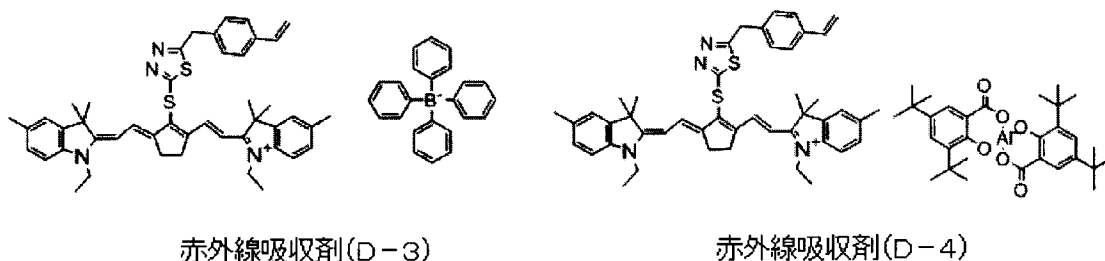
[0225] ＜画像記録層塗布液（３）＞

- ・ 赤外線吸収剤（D－３）又は（D－４）〔下記〕 ０．０１８ｇ
- ・ 表C記載の重合開始剤（特定化合物又は公知の化合物） 表C記載の量
- ・ ボレート化合物 ０．０１０ｇ
- TPB〔下記〕
- ・ ポリマー粒子水分散液（１）（２２質量％）〔下記〕 １０．０ｇ
- ・ 重合性化合物 １．５０ｇ
- SR－３９９（サートマー社製）
- ・ 酸発色剤 ０．０８０ｇ
- ２’－アニリノー６’－（N－エチルーN－イソペンチルアミノ）－
- ３’－メチルスピロ〔フタリドー３，９’－キサンテン〕
- （S－２０５、福井山田化学工業（株）製）
- ・ メルカプト－３－トリアゾール ０．２ｇ

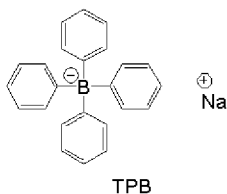
・ Byk 336 (Byk Chemie社製)	0.4 g
・ Klucel M (Hercules社製)	4.8 g
・ ELVACITE 4026 (Ineos Acrylics社製)	2.5 g
・ n-プロパノール	55.0 g
・ 2-ブタノン	17.0 g

[0226] 上記画像記録層塗布液(3)に用いた赤外線吸収剤(D-3)及び(D-4)、TPB、並びに商品名で記載の化合物は下記の通りである。

[0227] [化27]



[0228] [化28]



[0229] SR-399: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

Byk 336: 変性ジメチルポリシロキサン共重合体(25質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液)

Klucel M: ヒドロキシプロピルセルロース(2質量%水溶液)

ELVACITE 4026: 高分岐ポリメチルメタクリレート(10質量%2-ブタノン溶液)

[0230] 上記画像記録層塗布液(3)に用いたポリマー粒子水分散液(1)の調製法を以下に示す。

<ポリマー粒子水分散液(1)の調製>

4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器

を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（PEGMA、エチレングリコールの平均繰返し単位数：50）10g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に、予め混合されたスチレン（St）10g、アクリロニトリル（AN）80g及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0.5gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化はモル基準で98%以上進行しており、質量比でPEGMA/St/AN=10/10/80のポリマー粒子水分散液（1）を調製した。ポリマー粒子の粒径分布は、粒径150nmに極大値を有していた。

[0231] 粒径分布は、ポリマー粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、得られた粒径測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

[0232] [平版印刷版原版の評価]

上記各平版印刷版原版Cについて、平版印刷版原版Bにおけると同様に、熱経時安定性（1）、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性（2）を評価した。評価結果をCに示す。

[0233]

[表6]

表C

	赤外線吸収剤	重合開始剤	発色性	熱経時安定性 (2)	機上現像性 (枚数)	熱経時安定性 (1) (枚数)	耐刷性
実施例301	D-3	I-1 (0.16)	4.3	A	25	35	75
実施例302	D-3	I-2 (0.16)	4.2	A	32	25	73
実施例303	D-3	I-7 (0.16)	4.5	A	22	27	70
実施例304	D-3	I-10 (0.16)	4.4	A	12	20	75
実施例305	D-3	I-14 (0.16)	4.0	A	15	25	78
実施例306	D-3	I-15 (0.16)	4.2	A	15	25	79
実施例307	D-3	I-2-Na (0.04) H-4 (0.12)	4.1	A	30	30	76
実施例308	D-3	I-10-Na (0.04) H-4 (0.12)	4.2	A	15	22	75
実施例309	D-3	I-15-Na (0.04) H-4 (0.12)	4.2	A	20	27	80
実施例310	D-3	I-20 (0.16)	4.6	A	25	23	78
実施例311	D-3	I-21 (0.16)	4.4	A	28	29	75
実施例312	D-3	I-35 (0.16)	4.8	A	25	29	73
実施例313	D-4	I-15 (0.16)	4.3	A	15	20	80
比較例301	D-3	H-1 (0.12)	4.6	A	55	100<	78
比較例302	D-3	H-2 (0.12)	3.2	C	25	38	68
比較例303	D-3	H-3 (0.12)	3.5	B	30	37	60
比較例304	D-3	H-4 (0.12)	2.5	A	100<	35	63

[0234] 表C中、「重合開始剤」の欄に記載のI-1、I-2、I-2-Na、I-7、I-10、I-10-Na、I-14、I-15、I-15-Na、I-20、I-21及びI-35は本発明の特定化合物であり、その構造は先に示したとおりである。また、H-1、H-2、H-3及びH-4は公知の化合物であり、その構造は先に示したとおりである。表C中、かっこ内の数値は添加量を表し、単位はgである。

[0235] 表Cに記載の結果から、本発明に係る特定化合物を重合開始剤として含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、熱経時安定性(1)、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性(2)の全てにおいて優れていることがわかる。

公知の重合開始剤を含有する比較例の平版印刷版原版は、熱経時安定性(1)、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性(2)のいずれか1

つ以上において劣っている。

[0236] 実施例 401～413 及び比較例 401～404

〔平版印刷版原版 D の作製〕

[0237] 上記平版印刷版原版 A の作製において、上記支持体 A の代りに上記支持体 D を用い、上記画像記録層塗布液 (1) の代りに、画像記録層塗布水溶液 (4) をバー塗布し、50℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量 0.93 g/m² の画像記録層を形成して、平版印刷版原版 D を作製した。各平版印刷版原版的作製において使用した、画像記録層塗布液 (4) 中の赤外線吸収剤、酸発生剤を表 D にまとめて記載する。

[0238] <画像記録層塗布液 (4)>

- ・赤外線吸収剤 (D-5) 又は (D-6) 0.045 g
- ・表 D 記載の酸発生剤 (特定化合物又は公知の化合物) 表 D 記載の量
- ・ボレート化合物 0.010 g
- TPB [上記]
- ・ポリマー粒子水分散液 (2) [下記] 0.693 g
- ・酸発色剤 0.080 g
- 2'-アニリノー6'-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-
3'-メチルスピロ [フタリド-3, 9'-キサントゲン]
(S-205、福井山田化学工業 (株) 製)
- ・Glascoll E15 0.09 g
- (Allied Colloids Manufacturing 社製)
- ・ERKOL WX48/20 (ERKOL 社製) 0.09 g
- ・Zonyl FSO100 (DuPont 社製) 0.0075 g

[0239] 上記画像記録層塗布溶液 (4) 用いた商品名で記載の化合物、ポリマー粒子水分散液 (2)、並びに赤外線吸収剤 (D-5) 及び (D-6) は下記の通りである。

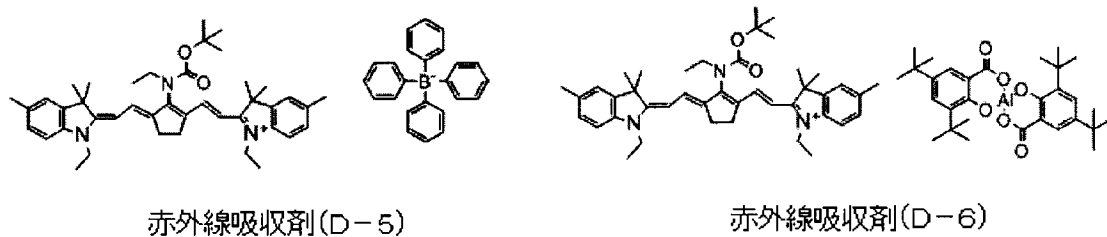
Glascoll E15 : ポリアクリル酸

ERKOL WX48/20 : ポリビニルアルコール／ポリ酢酸ビニル共重合体

Zonyl FSO100 : 界面活性剤

ポリマー粒子水分散液 (2) : アニオン性湿潤剤で安定化されたスチレン／アクリロニトリル共重合体 (モル比 50/50、平均粒径 61 nm、固形分 約 20%)

[0240] [化29]



[0241] [平版印刷版原版の評価]

上記各平版印刷版原版Dについて、平版印刷版原版Bにおけると同様に、熱経時安定性(1)、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性(2)を評価した。評価結果を表Dに示す。

[0242]

[表7]

表D

	赤外線吸収剤	酸発生剤	発色性	熱経時安定性 (2)	機上現像性 (枚数)	熱経時安定性 (1) (枚数)	耐刷性
実施例401	D-5	I-1 (0.3)	5.8	A	22	32	75
実施例402	D-5	I-4 (0.3)	6.0	A	28	25	73
実施例403	D-5	I-8 (0.3)	6.1	A	25	30	70
実施例404	D-5	I-20 (0.3)	6.3	A	24	36	75
実施例405	D-5	I-33 (0.3)	6.4	A	20	29	75
実施例406	D-5	I-39 (0.3)	5.9	A	24	26	73
実施例407	D-5	I-1-Na (0.06) H-4 (0.24)	5.7	A	25	32	75
実施例408	D-5	I-4-Na (0.06) H-4 (0.24)	5.9	A	28	25	73
実施例409	D-5	I-39-Na (0.06) H-4 (0.24)	5.8	A	24	30	75
実施例410	D-5	I-21 (0.3)	5.9	A	24	20	77
実施例411	D-5	I-29 (0.3)	6.3	A	29	30	70
実施例412	D-5	I-37 (0.3)	6.3	A	22	28	80
実施例413	D-6	I-8 (0.3)	6.1	A	24	36	75
比較例401	D-5	H-1 (0.12)	5.5	A	48	100<	70
比較例402	D-5	H-2 (0.12)	4.5	C	21	50	70
比較例403	D-5	H-3 (0.12)	3.5	B	25	40	60
比較例404	D-5	H-4 (0.12)	2.5	A	100<	35	63

[0243] 表D中、「酸発生剤」の欄に記載のI-1、I-1-Na、I-4、I-4-Na、I-8、I-20、I-21、I-29、I-33、I-37及びI-39は本発明の特定化合物であり、その構造は先に示したとおりである。I-39-NaはI-39で表されるアニオンとナトリウムカチオンから構成される化合物である。また、H-1、H-2、H-3及びH-4は公知の化合物であり、その構造は先に示したとおりである。表D中、かっこ内の数値は乾燥塗布量を表し、単位はgである。

[0244] 表Dに記載の結果から、本発明に係る特定化合物を酸発生剤として含有する画像記録層を有する平版印刷版原版は、熱経時安定性(1)、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性(2)の全てにおいて優れていることがわかる。

公知の酸発生剤を含有する比較例の平版印刷版原版は、熱経時安定性(1

）、機上現像性、耐刷性、発色性、及び熱経時安定性（２）のいずれか１つ以上において劣っている。

産業上の利用可能性

[0245] 本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、且つ、光照射により良好に硬化する硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、高い熱経時安定性を有し、検版性及び機上現像性に優れ、且つ、優れた耐刷性を有する平版印刷版を作製できる平版印刷版原版を提供することができる。

更に、本発明によれば、上記平版印刷版原版を用いる平版印刷版の作製方法を提供することができる。

[0246] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

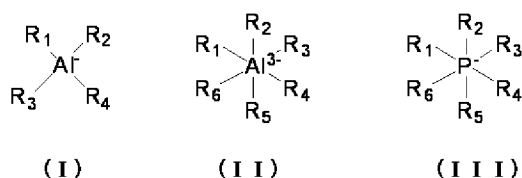
本出願は、２０１７年２月２８日出願の日本特許出願（特願２０１７－０３７５９３）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] (A) アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン、及び、(B) カウンターカチオンからなる塩化合物を含有する硬化性組成物。

[請求項2] 前記有機アニオンが、下記式 (I)、(II) 又は (III) で表わされる請求項 1 に記載の硬化性組成物。

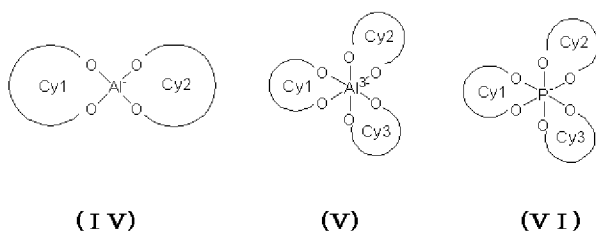
[化1]



式 (I)、(II) 及び (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又は複素環基を表すか、あるいは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の 2 つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成してもよい。

[請求項3] 前記有機アニオンが、下記式 (IV)、(V) 又は (VI) で表わされる請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

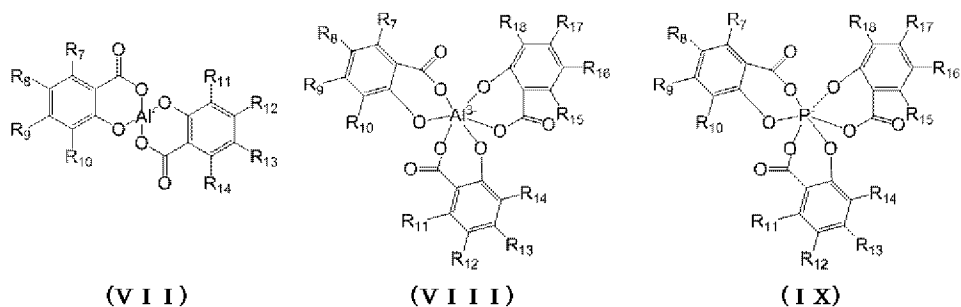
[化2]



式 (IV)、(V) 及び (VI) 中、 $\text{Cy1} \sim \text{Cy3}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、アルミニウム原子又はリン原子、並びに、アルミニウム原子又はリン原子と直接結合する 2 つの酸素原子と共に形成される環構造を表わす。

[請求項4] 前記有機アニオンが、下記式 (V I I) 、 (V I I I) 又は (I X) で表される請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[化3]



式 (V I I) 、 (V I I I) 及び (I X) 中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルウレア基又はアリールウレア基を表すか、あるいは、隣接する 2 つが互いに結合して環を形成していてもよい。

[請求項5] 前記カウンターカチオンが、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 前記カウンターカチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は窒素原子上に正電荷をもつ有機カチオンである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 重合性化合物、赤外線吸収剤を更に含む請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記赤外線吸収剤が、シアニン色素である請求項 7 に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 酸発色剤を更に含む請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

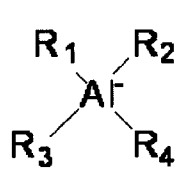
- [請求項10] ポリマー粒子を更に含む請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] バインダーポリマーを更に含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版用硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含有する画像記録層を支持体上に有する平版印刷版原版。
- [請求項14] 前記画像記録層上に、保護層を有する請求項13に記載の平版印刷版原版。
- [請求項15] 請求項13又は14に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも1つにより、前記画像記録層の未露光部分を除去する工程とを含む平版印刷版の作製方法。

補正された請求の範囲
[2018年7月27日(27.07.2018) 国際事務局受理]

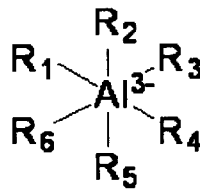
[請求項1] (補正後) (A) アルミニウム原子又はリン原子上に負電荷が存在する有機アニオン、(B) カウンターカチオンからなる塩化合物、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有する硬化性組成物を含有する画像記録層を支持体上に有する平版印刷版原版。

[請求項2] (補正後) 前記有機アニオンが、下記式 (I)、(II) 又は (III) で表わされる請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

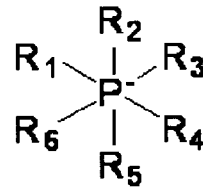
[化1]



(I)



(II)

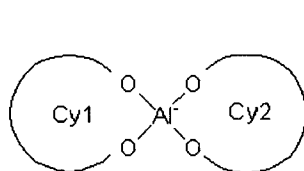


(III)

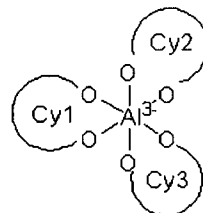
式 (I)、(II) 及び (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又は複素環基を表すか、あるいは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の 2 つ以上が互いに結合してアルミニウム原子又はリン原子と共に環を形成してもよい。

[請求項3] (補正後) 前記有機アニオンが、下記式 (IV)、(V) 又は (VI) で表わされる請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版原版。

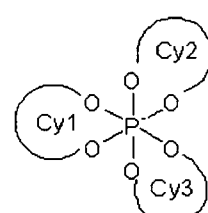
[化2]



(IV)



(V)



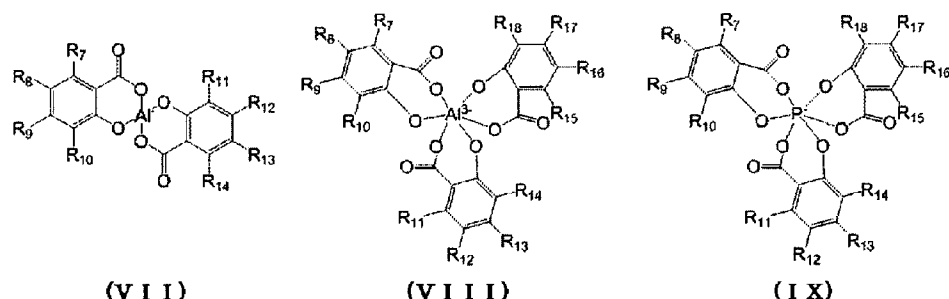
(VI)

式 (IV)、(V) 及び (VI) 中、 $Cy1 \sim Cy3$ は、それぞれ同

じでも異なってもよく、アルミニウム原子又はリン原子、並びに、アルミニウム原子又はリン原子と直接結合する2つの酸素原子と共に形成される環構造を表わす。

[請求項4] (補正後) 前記有機アニオンが、下記式 (VII)、(VIII) 又は (IX) で表される請求項1～3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[化3]



式 (VII)、(VIII) 及び (IX) 中、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇ 及び R₁₈ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルウレア基又はアリールウレア基を表すか、あるいは、隣接する2つが互いに結合して環を形成していてもよい。

[請求項5] (補正後) 前記カウンターカチオンが、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンである請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項6] (補正後) 前記カウンターカチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は窒素原子上に正電荷をもつ有機カチオンである請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項7] (補正後) 前記赤外線吸収剤が、シアニン色素である請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] (補正後) 前記硬化性組成物が、酸発色剤を更に含む請求項1～7の

いずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項9] (補正後) 前記硬化性組成物が、ポリマー粒子を更に含む請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] (補正後) 前記硬化性組成物が、バインダーポリマーを更に含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項11] (補正後) 前記画像記録層上に、保護層を有する請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] (補正後) 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を画像露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水から選ばれる少なくとも 1 つにより、前記画像記録層の未露光部分を除去する工程とを含む平版印刷版の作製方法。

[請求項13] (削除)

[請求項14] (削除)

[請求項15] (削除)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F2/50 (2006.01) i, B41C1/00 (2006.01) i, C08F290/06 (2006.01) i, C05L101/00 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/029 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08F2/50, B41C1/00, C08F290/06, C08L101/00, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-209477 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12	1-4, 6-15
Y	September 1991, claims, page 4, lower right column, line 5 to page 5, lower left column, line 11, page 11, upper right column, line 4 to line 15, page 13, upper right column, line 1 to lower left column, line 8 & US 5532373 A1, claims, column 5, line 39 to column 6, line 31, column 22, line 56 to line 67, column 24, line 64 to column 25, line 43 & EP 422686 A2 & DE 69030477 T	5, 7-15
Y	WO 2007/052470 A1 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) 10 May 2007, paragraphs [0049]-[0053] & US 2009/0110832 A1, paragraphs [0058]-[0060] & EP 1944174 A1 & CN 101316721 A	5, 7-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14.05.2018

Date of mailing of the international search report
29.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-538446 A (EASTMAN KODAK CO.) 05 November 2009, claims & US 2007/0275322 A1, claims & WO 2007/139687 A1 & EP 2021873 A1 & CA 2649088 A1 & CN 101454722 A & RU 2008151777 A & AU 2007268133 A & BR PI0712408 A & ES 2402583 T	5, 7-15
A	JP 47-041100 B1 (KYOWA GAS CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 17 October 1972, entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/50(2006.01)i, B41C1/00(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/50, B41C1/00, C08F290/06, C08L101/00, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 03-209477 A（富士写真フイルム株式会社）1991.09.12, 特許請求の範囲、第4頁右下欄第5行～第5頁左下欄第11行、 第11頁右上欄第4行～第15行、 第13頁右上欄第1行～左下欄第8行 & US 5532373 A1, claims, column 5 line 39 - column 6 line 31, column 22 line 56 - line 67, column 24 line 64 - column 25 line 43 & EP 422686 A2 & DE 69030477 T	1-4, 6-15 5, 7-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

14.05.2018

国際調査報告の発送日

29.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

水野 明梨

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5085

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/052470 A1 (コニカミノルタエムジー株式会社) 2007. 05. 10, [0049] ~ [0053] & US 2009/0110832 A1, [0058] - [0060] & EP 1944174 A1 & CN 101316721 A	5, 7-15
Y	JP 2009-538446 A (イーストマン コダック カンパニー) 2009. 11. 05, 特許請求の範囲 & US 2007/0275322 A1, claims & WO 2007/139687 A1 & EP 2021873 A1 & CA 2649088 A1 & CN 101454722 A & RU 2008151777 A & AU 2007268133 A & BR PI0712408 A & ES 2402583 T	5, 7-15
A	JP 47-041100 B1 (協和ガス化学工業株式会社) 1972. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-15