

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7562527号
(P7562527)

(45)発行日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(24)登録日 令和6年9月27日(2024.9.27)

(51)国際特許分類		F I	
B 4 1 N	1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 C	1/10 (2006.01)	B 4 1 C	1/10
B 4 1 M	1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06
G 0 3 F	7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027 5 0 2
請求項の数 15 (全148頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-528301(P2021-528301)	(73)特許権者	306037311
(86)(22)出願日	令和2年6月26日(2020.6.26)		富士フイルム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/025416		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87)国際公開番号	WO2020/262694	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	令和2年12月30日(2020.12.30)		弁理士法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和3年10月25日(2021.10.25)	(72)発明者	榎本 和朗
(31)優先権主張番号	特願2019-122478(P2019-122478)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
(32)優先日	令和1年6月28日(2019.6.28)		富士フイルム株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	石地 洋平
(31)優先権主張番号	特願2019-158814(P2019-158814)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
(32)優先日	令和1年8月30日(2019.8.30)		富士フイルム株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	柳 俊佑
(31)優先権主張番号	特願2019-169810(P2019-169810)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
	最終頁に続く	審査官	長田 守夫
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び平版印刷方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム支持体と前記アルミニウム支持体上に形成された画像記録層とを有し、
前記画像記録層が、エチレン性不飽和基を有する樹脂粒子A、及び、前記樹脂粒子A以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物Bを含み、且つ、画像記録層のエチレン性不飽和結合価が1.5mmol/g以上であり、
前記樹脂粒子Aがエチレン性不飽和基を有する樹脂を含む粒子であり、
前記樹脂粒子Aに含まれる前記エチレン性不飽和基を有する樹脂が付加重合型樹脂である、平版印刷版原版。

【請求項2】

前記化合物Bが、エチレン性不飽和基を1つ又は2つ有する化合物を含む請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

前記画像記録層が重合開始剤を更に含有し、
前記重合開始剤が電子受容型重合開始剤を含有し、
前記電子受容型重合開始剤が、ハンセンの溶解度パラメータにおけるδdが16以上であり、δpが16～32であり、且つ、δhがδpの60%以下である有機アニオンを有する請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

前記画像記録層のエチレン性不飽和結合価が2.1mmol/g以上である、請求項1

～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記化合物 B のエチレン性不飽和結合当量が 300 g/mol 以下である請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記化合物 B の分子量が 2,500 以下である請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記アルミニウム支持体上の層が、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含み、

前記ヒドロキシカルボン酸又はその塩が、ヒドロキシ基を 2 個以上有する化合物を含む請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

前記画像記録層が電子供与型重合開始剤及び赤外線吸収剤を更に含有し、

前記赤外線吸収剤の HOMO から前記電子供与型重合開始剤の HOMO を減じた値が、 0.70 eV 以下である請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

前記画像記録層が赤外線吸収剤を更に含有し、

前記赤外線吸収剤が、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が 16 以上であり、 δp が 16 ～32 であり、且つ、 δh が δp の 60% 以下である有機アニオンを有する請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 10】

前記画像記録層が、発色剤を更に含有し、

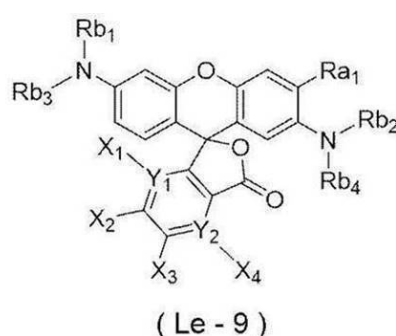
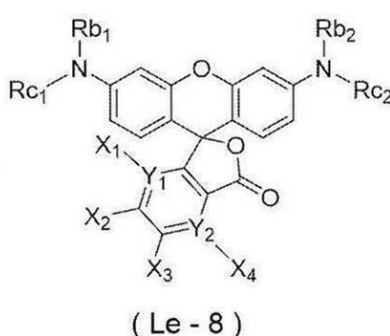
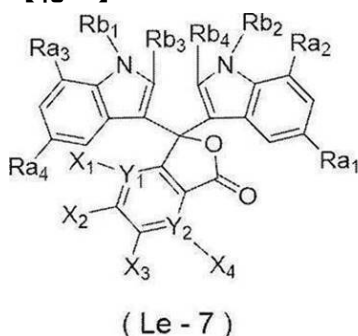
前記発色剤が、酸発色剤である請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 11】

前記酸発色剤が、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素を含み、

前記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素が、下記式 (Le-7) ～式 (Le-9) のいずれかで表される化合物である請求項 10 に記載の平版印刷版原版。

【化 1】



式 (Le-7) ～式 (Le-9) 中、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 $Ra_1 \sim Ra_4$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Rc_1 及び Rc_2 は、各々独立に、アリール基を表す。

【請求項 12】

前記画像記録層が、バインダー樹脂としてポリビニルアセタールを更に含有する請求項 1 ～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 13】

前記アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、前記アルミニウム板上に配置されたア

ルミニウムの陽極酸化皮膜と、を有し、

前記陽極酸化皮膜が、前記アルミニウム板よりも前記画像記録層側に位置し、

前記陽極酸化皮膜が、前記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、

前記マイクロポアの前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、10 nmを超え100 nm以下であり、

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面のL*a*b*表色系における明度L*の値が、70～100である請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項14】

請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、

露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して、印刷機上で非画像部の画像記録層を除去する工程と、

を含む、平版印刷版の作製方法。

【請求項15】

請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、

露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して、印刷機上で非画像部の画像記録層を除去し、平版印刷版を作製する工程と、

作製された平版印刷版にて印刷を行う工程と、

を含む、平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（即ちインキ非受容部）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、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層ともいう）を設けてなる平版印刷版原版（PS版ともいう）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【0003】

また、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課題がクローズアップされている。

上記の環境課題に対して、現像又は製版の、簡易化、無処理化等が指向されている。簡易な作製方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が行われている。即ち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

【0004】

機上現像型の平版印刷版原版としては、例えば、国際公開第2018/159710号に、支持体上に、特定の赤外線吸収剤及び熱可塑性ポリマー粒子を含有し、バインダーポ

10

20

30

40

50

リマーを含有していない画像記録層を有する平版印刷版原版が開示されている。

【0005】

また、別の平版印刷版原版としては、特開2005-297305号公報には、支持体上に、赤外線レーザー露光により画像記録可能な感光-感熱層を有し、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、又は、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能な平版印刷版原版が開示されており、エチレン性不飽和基を有する化合物が内包されたマイクロカプセルを含有する感光-感熱層についても開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の実施形態が解決しようとする課題は、版飛びが発生しにくい平版印刷版が得られる平版印刷版原版を提供することである。

また、本発明の他の実施形態が解決しようとする課題は、版飛びが発生しにくい平版印刷版の作製方法又は平版印刷方法を提供することである。

ここで、本開示における「版飛び」とは、以下の現象を指す。即ち、平版印刷版における画像部表面に、紙の繊維、作業者の衣類の糸くず等の固形物が付着した状態で印刷に供された際に、固形物が付着した箇所に画像部にかかる圧力が局所的に高まることにより、画像部の一部が破壊及び除去されることで、部分的にインキがつかなくなる現象を指す。平版印刷版における「版飛び」を起こすまでの印刷枚数が、「版飛びが発生しにくい」ことを示す指標となる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> アルミニウム支持体と上記アルミニウム支持体上に形成された画像記録層とを有し、

上記画像記録層が、エチレン性不飽和基を有する樹脂粒子A、及び、上記樹脂粒子A以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物Bを含み、且つ、エチレン性不飽和結合価が1.5 mmol/g以上である、平版印刷版原版。

<2> 上記画像記録層のエチレン性不飽和結合価が2.1 mmol/g以上である、<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 上記化合物Bのエチレン性不飽和結合当量が300 g/mol以下である<1>又は<2>に記載の平版印刷版原版。

<4> 上記化合物Bの分子量が2,500以下である<1>~<3>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<5> 上記化合物Bが、エチレン性不飽和結合価が5.0 mmol/g以上の化合物を含む<1>~<4>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<6> 上記エチレン性不飽和結合価が5.0 mmol/g以上の化合物が、下記式(I)で表される化合物である<5>に記載の平版印刷版原版。

式(I) : $X - (Y)_n$

式(I)中、Xは水素結合性基を有するn価の有機基を表し、Yは2以上のエチレン性不飽和基を有する1価の基を表し、nは2以上の整数を表し、Xの分子量/(Yの分子量×n)が1以下である。

<7> 上記エチレン性不飽和結合価が5.0 mmol/g以上の化合物が、アダクト構造、ビウレット構造、及びイソシアヌレート構造からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を有する<5>又は<6>に記載の平版印刷版原版。

<8> 上記化合物Bが、エチレン性不飽和基を1つ又は2つ有する化合物を含む<1>~<4>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<9> 上記化合物Bの含有量が、上記画像記録層の全質量に対して、15質量%~80質量%である<3>~<8>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【0008】

10

20

30

40

50

<10> 上記樹脂粒子Aがエチレン性不飽和基を有する樹脂を含む粒子である<1>～<9>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<11> 上記樹脂粒子Aに含まれる上記エチレン性不飽和基を有する樹脂が、更に親水性構造を有する樹脂である<10>に記載の平版印刷版原版。

<12> 上記親水性構造が、下記式Zで表される親水性基である<11>に記載の平版印刷版原版。

*-Q-W-Y 式Z

式Z中、Qは二価の連結基を表し、Wは親水性構造を有する二価の基又は疎水性構造を有する二価の基を表し、Yは親水性構造を有する一価の基又は疎水性構造を有する一価の基を表し、W及びYのいずれかは親水性構造を有し、*は他の構造との結合部位を表す。

<13> 上記エチレン性不飽和基を有する樹脂が有する上記親水性構造が、ポリアルキレンオキシド構造を含む<11>又は<12>に記載の平版印刷版原版。

<14> 上記ポリアルキレンオキシド構造が、ポリプロピレンオキシド構造を含む、<13>に記載の平版印刷版原版。

<15> 上記ポリアルキレンオキシド構造が、ポリエチレンオキシド構造とポリプロピレンオキシド構造とを含む、<13>又は<14>に記載の平版印刷版原版。

<16> 上記樹脂粒子Aに含まれる上記エチレン性不飽和基を有する樹脂が付加重合型樹脂である<10>～<15>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

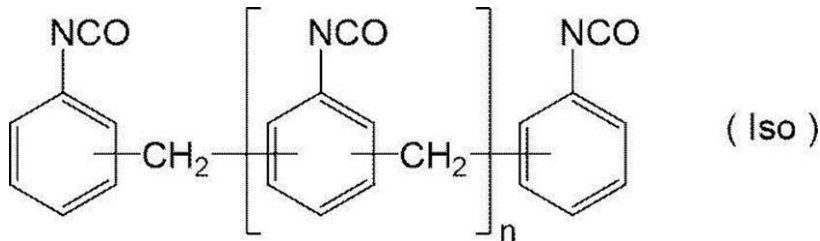
<17> 上記付加重合型樹脂が、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を含む<16>に記載の平版印刷版原版。

【0009】

<18> 上記樹脂粒子Aにおける上記エチレン性不飽和基を有する樹脂が、下記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を含む、<10>～<15>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【0010】

【化1】



【0011】

式(Iso)中、nは0～10の整数を表す。

【0012】

<19> 上記樹脂粒子Aにおける上記エチレン性不飽和基を有する樹脂が、上記式(Iso)で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を含み、且つ、ポリオキシアルキレン構造として、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有する樹脂を含む<18>に記載の平版印刷版原版。

<20> 上記樹脂粒子Aの含有量が、上記画像記録層の全質量に対して、20質量%～60質量%である<1>～<19>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【0013】

<21> 上記アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角が、110°以下である<1>～<20>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<22> 上記アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角が、80°以下である<21>に記載の平版印刷版原版。

<23> 上記アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角が、50°以下である<22>に記載の平版印刷版原版。

< 2 4 > 上記アルミニウム支持体上の層が、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含む< 1 >～< 2 3 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 2 5 > 上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩が、ヒドロキシ基を 2 個以上有する化合物を含む< 2 4 >に記載の平版印刷版原版。

< 2 6 > 上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩が、ヒドロキシ基を 3 個以上有する化合物を含む< 2 4 >又は< 2 5 >に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 1 4 】

< 2 7 > 上記画像記録層が重合開始剤を更に含有する< 1 >～< 2 6 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 2 8 > 上記画像記録層が赤外線吸収剤を更に含有する< 1 >～< 2 7 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 2 9 > 上記画像記録層が電子供与型重合開始剤及び赤外線吸収剤を更に含有し、
上記赤外線吸収剤の H O M O から上記電子供与型重合開始剤の H O M O を減じた値が、
0 . 7 0 e V 以下である< 1 >～< 2 6 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 3 0 > 上記電子供与型重合開始剤の含有量が、上記画像記録層の全質量に対して、0 . 1 質量%～1 0 質量%である< 2 9 >に記載の平版印刷版原版。

< 3 1 > 上記赤外線吸収剤が、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が 1 6 以上であり、 δp が 1 6 ～3 2 であり、且つ、 δh が δp の 6 0 % 以下である有機アニオンを有する< 2 8 >又は< 2 9 >に記載の平版印刷版原版。

< 3 2 > 上記重合開始剤が電子受容型重合開始剤を含有し、

上記電子受容型重合開始剤が、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が 1 6 以上であり、 δp が 1 6 ～3 2 であり、且つ、 δh が δp の 6 0 % 以下である有機アニオンを有する< 2 7 >に記載の平版印刷版原版。

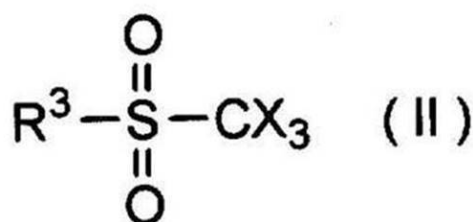
【 0 0 1 5 】

< 3 3 > 上記重合開始剤が電子受容型重合開始剤を含み、

上記電子受容型重合開始剤が、下記式 (II) で表される化合物を含む< 2 7 >に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 1 6 】

【化 2】



【 0 0 1 7 】

式 (II) 中、X はハロゲン原子を表し、 R^3 はアリール基を表す。

【 0 0 1 8 】

< 3 4 > 上記画像記録層が、発色剤を更に含有する< 1 >～< 3 3 >のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 3 5 > 上記発色剤が、酸発色剤である< 3 4 >に記載の平版印刷版原版。

< 3 6 > 上記酸発色剤が、ロイコ色素である< 3 5 >に記載の平版印刷版原版。

< 3 7 > 上記ロイコ色素が、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素である< 3 6 >に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 1 9 】

< 3 8 > 上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素が、下記式 (L e - 1) ～式 (L e - 3) のいずれかで表される化合物である< 3 7 >に記載の平版印刷版原版。

10

20

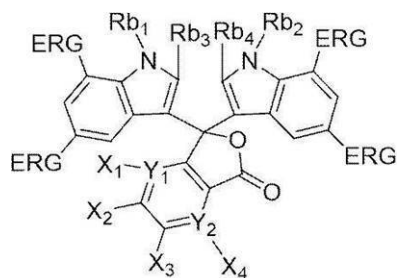
30

40

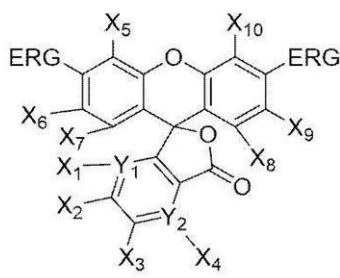
50

【0020】

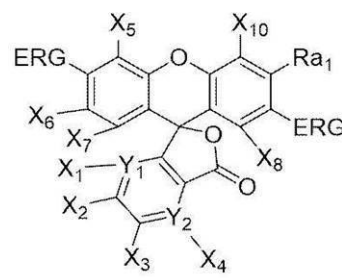
【化3】



(Le-1)



(Le-2)



(Le-3)

10

【0021】

式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) 中、ERG は、各々独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 $X_5 \sim X_{10}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の有機基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

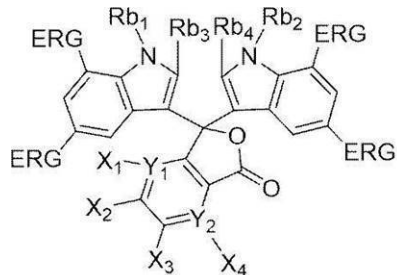
【0022】

<39> 上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素が、下記式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) のいずれかで表される化合物である<37>又は<38>に記載の平版印刷版原版。

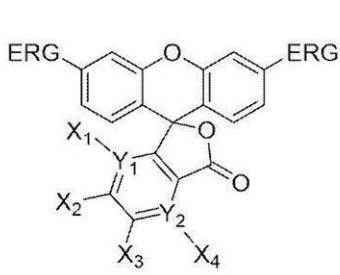
20

【0023】

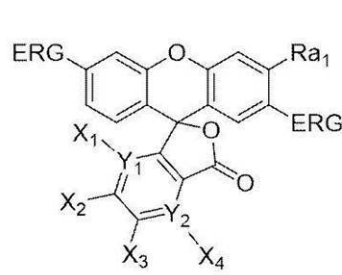
【化4】



(Le-4)



(Le-5)



(Le-6)

30

【0024】

式 (Le-4) ~ 式 (Le-6) 中、ERG は、各々独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

40

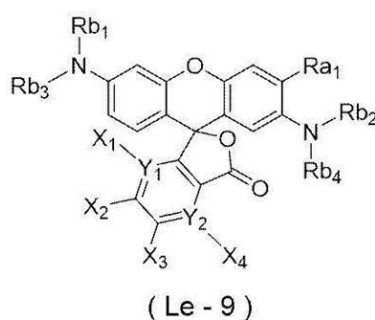
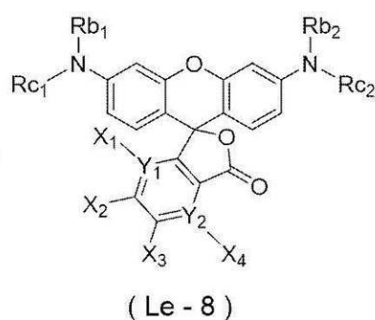
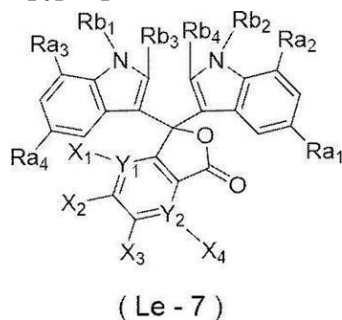
【0025】

<40> 上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素が、下記式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) のいずれかで表される化合物である<37>~<39>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【0026】

50

【化 5】



【0027】

式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) 中、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 $Ra_1 \sim Ra_4$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Rc_1 及び Rc_2 は、各々独立に、アリール基を表す。

【0028】

<41> $Ra_1 \sim Ra_4$ が各々独立にアルコキシ基である <40> に記載の平版印刷版原版。

<42> 上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素が、上記式 (Le-8) で表される化合物である <40> に記載の平版印刷版原版。

<43> $X_1 \sim X_4$ が、水素原子であり、 Y_1 及び Y_2 が C である <42> に記載の平版印刷版原版。

<44> Rb_1 及び Rb_2 が、各々独立に、アルキル基である <42> 又は <43> に記載の平版印刷版原版。

【0029】

<45> 上記画像記録層が、バインダー樹脂としてポリビニルアセタールを更に含有する <1> ~ <44> のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

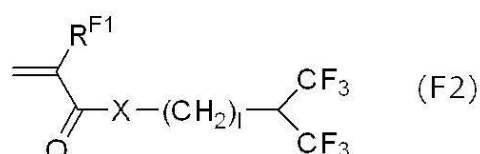
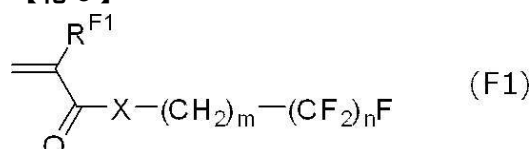
<46> 上記画像記録層が、フルオロ脂肪族基含有共重合体を更に含有する <1> ~ <45> のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

【0030】

<47> 上記フルオロ脂肪族基含有共重合体が、下記式 (F1) 及び下記式 (F2) のいずれかで表される化合物により形成される構成単位を有する <46> に記載の平版印刷版原版。

【0031】

【化 6】



【0032】

式 (F1) 及び (F2) 中、 R^{F1} は、各々独立に、水素原子またはメチル基を表し、 X は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{F2})-$ を表し、 m は 1 ~ 6 の整

10

20

30

40

50

数を表し、 n は1～10の整数を表し、 l は0～10の整数を表し、 R^{F2} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0033】

<48> 上記フルオロ脂肪族基含有共重合体が、ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物により形成される構成単位を更に有する<47>に記載の平版印刷版原版。

【0034】

<49> 上記画像記録層が最表層である<1>～<48>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

【0035】

<50> 上記アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜と、を有し、

上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、

上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、

上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、10nmを超え100nm以下であり、

上記陽極酸化皮膜の上記画像記録層側の表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値が、70～100である<1>～<49>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<51> 上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ10nm～1,000nmの位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20nm～2,000nmの位置までのびる小径孔部と、から構成され、

上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、15nm～100nmであり、

上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、13nm以下である、<50>に記載の平版印刷版原版。

【0036】

<52> <1>～<51>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、

露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して、印刷機上で非画像部の画像記録層を除去する工程と、

を含む、平版印刷版の作製方法。

<53> <1>～<51>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を画像様に露光する工程と、

露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して、印刷機上で非画像部の画像記録層を除去し、平版印刷版を作製する工程と、

作製された平版印刷版にて印刷を行う工程と、

を含む、平版印刷方法。

【発明の効果】

【0037】

本発明の実施形態によれば、版飛びが発生しにくい平版印刷版が得られる平版印刷版原版を提供することができる。

また、本発明の他の実施形態によれば、版飛びが発生しにくい平版印刷版の作製方法又は平版印刷方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】アルミニウム支持体の一実施形態の模式的断面図である。

【図2】アルミニウム支持体の別の一実施形態の模式的断面図である。

【図3】アルミニウム支持体の製造方法における電気化学的粗面化処理に用いられる交番電流波形図の一例を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図4】アルミニウム支持体の製造方法における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図5】陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施形態に限定されるものではない。

なお、本開示において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本開示における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本開示において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

また、本開示中の「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

特に限定しない限りにおいて、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上を併用してもよいものとする。

更に、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位の量は、組成物中に各成分、又は、ポリマー中の各構成単位に該当する物質又は構成単位が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質、又は、ポリマー中に存在する該当する複数の各構成単位の合計量を意味する。

更に、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0040】

また、本開示における重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、特に断りのない限り、TSK gel GMHxL、TSK gel G4000HxL、TSK gel G2000HxL（何れも東ソー（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、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

【0041】

また、本開示における樹脂粒子におけるメジアン径は、特に断りのない限り、光散乱法によって測定された値を指し、メジアン径は粉体のある粒子径から2つに分けたとき、大きい側と小さい側が同数となる径のことを指す。光散乱法による樹脂粒子のメジアン径の測定は、LA-920（（株）堀場製作所製）を用い、上記機器のマニュアルに沿って行われる。

【0042】

本開示において、「平版印刷版原版」の用語は、平版印刷版原版だけでなく、捨て版原版を包含する。また、「平版印刷版」の用語は、平版印刷版原版を、必要により、露光、現像などの操作を経て作製された平版印刷版だけでなく、捨て版を包含する。捨て版原版

10

20

30

40

50

の場合には、必ずしも、露光、現像の操作は必要ない。なお、捨て版とは、例えばカラーの新聞印刷において一部の紙面を単色又は２色で印刷を行う場合に、使用しない版胴に取り付けるための平版印刷版原版である。

また、本開示において、化学構造式における「＊」は、他の構造との結合位置を表す。

以下、本開示を詳細に説明する。

【００４３】

<平版印刷版原版>

本開示に係る平版印刷版原版は、アルミニウム支持体とアルミニウム支持体上に形成された画像記録層とを有し、上記画像記録層が、エチレン性不飽和基を有する樹脂粒子Ａ、及び、上記樹脂粒子Ａ以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物Ｂを含み、且つ、エチレン性不飽和結合価が 1.5 mmol/g 以上である、平版印刷版原版である。

本開示において、エチレン性不飽和基を有する樹脂粒子Ａを「重合性樹脂粒子Ａ」ともいい、樹脂粒子Ａ以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物Ｂを、「重合性化合物Ｂ」ともいう。

本開示に係る平版印刷版原版は、ネガ型の平版印刷版原版である。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像型平版印刷版原版として好適に用いることができる。本開示において、機上現像型平版印刷版原版とは、後述する機上現像方式により現像可能な平版印刷版原版をいう。

【００４４】

従来の平版印刷版原版、例えば、既述の国際公開第２０１８／１５９７１０号又は特開２００５－２９７３０５号公報に記載された平版印刷版原版は、得られる平版印刷版における版飛びの発生を十分抑制できないことを本発明者らは見出した。

そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成を有する平版印刷版原版は、版飛びが発生しにくい平版印刷版が得られることを見出した。

上記効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

本開示に係る平版印刷版原版は、エチレン性不飽和結合価が高い（具体的には、 1.5 mmol/g 以上）画像記録層を有する。 1.5 mmol/g 以上のエチレン性不飽和結合価を有する画像記録層は、層内のエチレン性不飽和基の密度が高いことから、エチレン性不飽和基による重合反応が促進されて、膜強度の高い画像部が形成されるものと考えられる。その結果、本開示に係る平版印刷版原版によれば、版飛びが生じにくい平版印刷版が得られるものと推測される。

また、上記と同様の理由から、本開示に係る平版印刷版原版によれば、平版印刷版における印刷可能な枚数（所謂、耐刷性）にも優れる平版印刷版が得られるものと推測される。

更に言えば、重合性樹脂粒子Ａ及び重合性化合物Ｂを含み、且つ、エチレン性不飽和結合価が高い画像記録層は、この高いエチレン性不飽和結合価を達成するため、バインダーポリマー等の高分子化合物の含有量が少なくなる傾向にある。その結果、比較的低分子である成分により画像記録層が構成されることから、高い現像性も得られるものと推測される。

【００４５】

近年、印刷におけるインキとして、紫外線（ＵＶ）の照射により硬化するインキ（以下、「紫外線硬化型インキ」ともいう）が用いられる場合がある。

紫外線硬化型インキは、瞬間乾燥可能なため生産性が高い、一般に溶剤の含有量が少ない、又は、無溶剤であるため環境汚染が低減されやすい、熱による乾燥を行わないか、又は、熱による乾燥を短時間として画像を形成できるため、印刷対象などの応用範囲が広がる等の利点を有している。

そのため、紫外線硬化型インキを用いた場合の版飛び（以下、「ＵＶ版飛び」ともいう）が生じにくい平版印刷版が得られる平版印刷版原版は、産業上非常に有用であると考えられる。

同様に紫外線硬化型インキを用いた場合の耐刷性（以下、「ＵＶ耐刷性」ともいう）に優れる平版印刷版が得られる平版印刷版原版は、非常に有用であると考えられる。

本開示に係る平版印刷版原版は、上述したように、エチレン性不飽和結合価が高い画像記録層を有することにより、膜強度の高い画像部が形成されるため、UV版飛びが生じにくく、更には、優れたUV耐刷性も有する平版印刷版が得られるものと推測される。

【0046】

〔画像記録層〕

本開示に係る平版印刷版原版は、重合性樹脂粒子A及び重合性化合物Bを含む画像記録層を有する。

本開示における画像記録層は、重合性樹脂粒子A及び重合性化合物Bとの重合反応により硬化部（露光部に該当）が形成される、ネガ型画像記録層である。

また、本開示における画像記録層は、機上現像性の観点から、非硬化部（未露光部に該当）が、湿し水及び印刷インキからなる群より選択される少なくとも一方により除去可能であることが好ましい。

【0047】

〔エチレン性不飽和結合価〕

本開示における画像記録層におけるエチレン性不飽和結合価とは、画像記録層1g当たりのエチレン性不飽和基の量[mmol]を指す。

本開示における画像記録層は、エチレン性不飽和結合価が1.5mmol/g以上であり、版飛びの発生を抑制する及び耐刷性を高める観点からは、1.8mmol/g以上であることが好ましく、2.1mmol/g以上であることがより好ましく、2.5mmol/g以上であることが特に好ましい。

画像記録層のエチレン性不飽和結合価の上限は、特に限定されず、例えば、10.0mmol/g以下であることが好ましい。

【0048】

画像記録層におけるエチレン性不飽和結合価は、以下の方法にて求めることができる。

まず、所定のサンプル量（例えば、画像記録層の表面積にて200cm²）の印刷版について、例えば、画像記録層を溶媒抽出した後に、遠心分離、分取ゲル浸透クロマトグラフィー（分取GPC）、及び分取液体クロマトグラフィー（分取HPLC）を用いて含まれる成分を分離する。次いで、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（熱分解GC/MS）、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC-MS）、核磁気共鳴分光法（NMR）、フーリエ変換型赤外分光法（FT-IR）などを用いて、含まれる成分の構造及び組成を特定し、エチレン性不飽和基の総量[mmol]を求める。求められたエチレン性不飽和基の総量[mmol]を、測定に用いられた画像記録層の質量[g]にて除することで、画像記録層におけるエチレン性不飽和結合価が算出される。

なお、上記の作業を、画像記録層の任意の3点について行い、その平均を本開示における画像記録層のエチレン性不飽和結合価とする。

【0049】

本開示における画像記録層は、重合性樹脂粒子A及び重合性化合物Bの他に、耐刷性及び感光性の観点から、重合開始剤、赤外線吸収剤等を含むことが好ましく、更に、その他の成分を含んでもよい。

【0050】

以下、画像記録層に含まれる各成分の詳細について説明する。

【0051】

〔重合性樹脂粒子A〕

本開示における重合性樹脂粒子Aは、エチレン性不飽和基を有する樹脂（以下、重合性樹脂RAともいう）を含む粒子であることが好ましい。

重合性樹脂粒子Aは、版飛びを生じにくくする観点から、重合性樹脂RAを、重合性樹脂粒子Aの全質量に対して、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましく、95質量%以上含むことが更に好ましく、100質量%であることが特に好ましい。つまり、重合性樹脂粒子Aは、重合性樹脂RAからなる粒子（即ち、重合性樹脂粒子Aの全質量に対して重合性樹脂RAを100質量%で含む粒子）ことが特に

好ましい。

重合性樹脂 R A の含有量の上限は特に限定されず、100 質量%以下であればよい。

【0052】

(エチレン性不飽和結合価)

重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価は、特に制限はないが、版飛びの発生の抑制の観点から、 0.01 mmol/g 以上が好ましく、 0.05 mmol/g 以上がより好ましく、 0.09 mmol/g 以上が更に好ましい。

重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価とは、重合性樹脂粒子 A 1 g 当たりのエチレン性不飽和基の量 $[\text{mmol}]$ を指す。

重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価の上限値は、例えば、 10.0 mmol/g である。

重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価は、以下の方法にて求めることができる。

まず、所定のサンプル量（例えば、 0.2 g ）の重合性樹脂粒子 A について、例えば、熱分解 GC/MS、FT-IR、NMR、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）等を用いて、含まれる成分の構造及び組成を特定し、エチレン性不飽和基の総量 $[\text{mmol}]$ を求める。求められたエチレン性不飽和基の総量 $[\text{mmol}]$ を、重合性樹脂粒子 A のサンプル量 $[\text{g}]$ にて除することで、重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価が算出される。

【0053】

(重合性樹脂 R A)

重合性樹脂粒子 A に含まれる重合性樹脂 R A は、分子内にエチレン性不飽和基を有する樹脂であれば、特に制限はなく、付加重合型樹脂であってもよいし、重縮合型樹脂であってもよく、重付加型樹脂であってもよいが、版飛びを抑制する観点からは、付加重合型樹脂であることが好ましい。

重合性樹脂 R A としての付加重合型樹脂は、製造容易性の観点から、エチレン性不飽和化合物を重合してなる樹脂であることが好ましく、多官能エチレン性不飽和化合物と単官能エチレン性不飽和化合物とを共重合してなる樹脂であることがより好ましい。

【0054】

重合性樹脂 R A は、エチレン性不飽和基を少なくとも有する。

重合性樹脂 R A は、前述の重合性樹脂粒子 A におけるエチレン性不飽和結合価を達成する観点から、エチレン性不飽和基を有する構成単位を有する樹脂であることが好ましい。

重合性樹脂 R A が有するエチレン性不飽和基は、特に制限はないが、(メタ)アクリル基、アリル基、ビニルフェニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基等が挙げられる。中でも、エチレン性不飽和基としては、反応性の観点から、(メタ)アクリル基が好ましく、より具体的には、(メタ)アクリロキシ基及び(メタ)アクリルアミド基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基が最も好ましい。

重合性樹脂 R A が有するエチレン性不飽和基は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

【0055】

ー付加重合型樹脂である重合性樹脂 R A 1ー

以下、まず、付加重合型樹脂である重合性樹脂 R A 1（以下、「重合性樹脂 R A 1」ともいう）について説明する。

エチレン性不飽和基の重合性樹脂 R A 1 への導入方法としては、特に制限はないが、例えば、樹脂合成時にエチレン性不飽和基を2つ以上有する多官能モノマーを用い、樹脂合成後にエチレン性不飽和基を残存させる方法（1）と、樹脂合成後に高分子反応でエチレン性不飽和基を導入する方法（2）と、があるが、本開示においては後者の方法（2）が好ましい。

なお、方法（2）の場合、エチレン性不飽和基が導入される樹脂は、エチレン性不飽和基を有しない樹脂であってもよいし、エチレン性不飽和基が目的とする量よりも少ない樹

10

20

30

40

50

脂であってもよい。

上記の方法により、エチレン性不飽和基を有する構成単位を有する重合性樹脂 R A 1 が得られる。

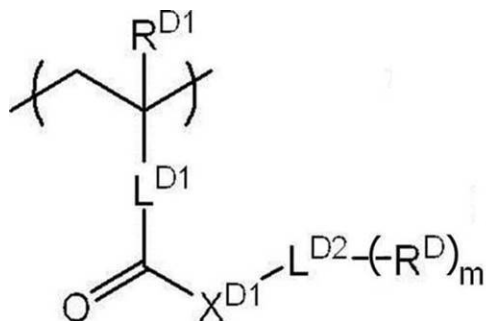
【0056】

(エチレン性不飽和基を有する構成単位)

重合性樹脂 R A 1 におけるエチレン性不飽和基を有する構成単位としては、特に制限はないが、例えば、下記式 D 1 により表される構成単位が挙げられる。

【0057】

【化7】



式 D 1

【0058】

式 D 1 中、 L^{D1} は単結合又は二価の連結基を表し、 L^{D2} は $m+1$ 価の連結基を表し、 X^{D1} は $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 R^N は水素原子又はアルキル基を表し、 R^{D1} は水素原子又はメチル基を表し、 R^D はエチレン性不飽和基を表し、 m は 1 以上の整数を表す。

【0059】

式 D 1 中、 L^{D1} が二価の連結基を表す場合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの 2 以上が結合した二価の基が好ましく、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基、又はフェニレン基がより好ましい。

L^{D1} としては、単結合であることが好ましい。

【0060】

式 D 1 中、 L^{D2} で表される $m+1$ 価の連結基は、下記式 D 2 ~ 下記式 D 6 のいずれかの基を含む連結基であることが好ましく、下記式 D 2 ~ 下記式 D 6 のいずれかの基、又は、下記式 D 2 ~ 下記式 D 6 のいずれかの基と、エステル結合、アルキレン基、及びアルキレンオキシ基からなる群より選ばれる基の 1 つ以上と、を結合した連結基がより好ましい。

【0061】

10

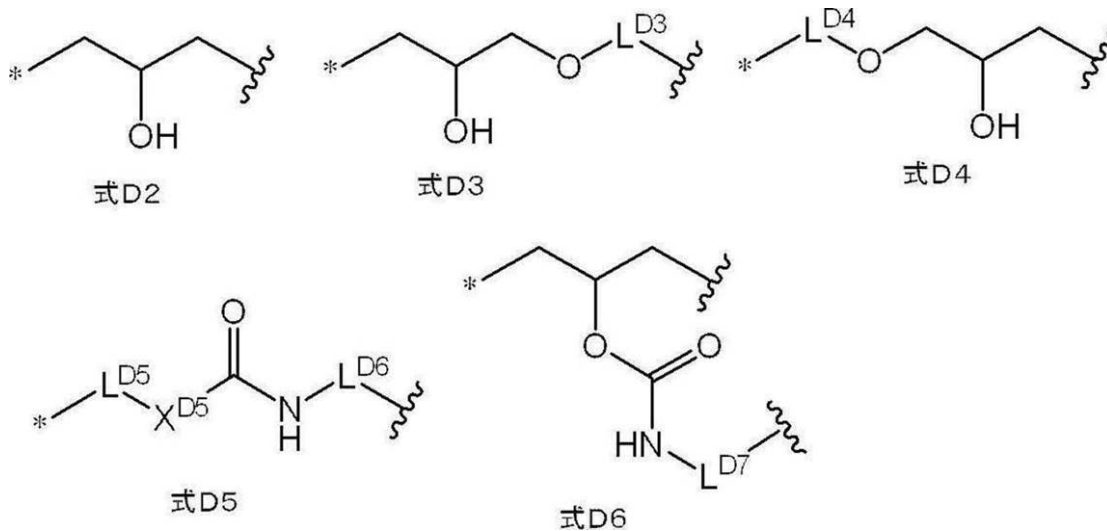
20

30

40

50

【化 8】



10

【0062】

式D2～式D6中、 $L^{D3} \sim L^{D7}$ は二価の連結基を表し、 L^{D5} と L^{D6} は同じでもよいし異なってもよく、 X^{D5} は $-O-$ 又は $-NR^N-$ であり、 R^N は水素原子又はアルキル基を表し、*は式D1中の X^{D1} との結合部位を表し、波線部は式D1中の R^D （好ましくは、後述の式D7中の X^{D2} ）との結合部位を表す。

20

【0063】

式D3中、 L^{D3} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

式D4中、 L^{D4} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

式D5中、 L^{D5} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

30

式D5中、 X^{D5} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であることが好ましい。

式D5中、 L^{D6} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

式D6中、 L^{D7} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

【0064】

式D1中、 X^{D1} が $-NR^N-$ を表す場合、 R^N は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

40

また、 X^{D1} は、 $-O-$ であることが好ましい。

【0065】

式D1中、 R^{D1} はメチル基であることが好ましい。

式D1中、 m は1～4の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

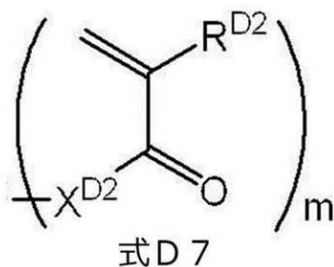
【0066】

式D1中、 R^D で表されるエチレン性不飽和基は、既述の重合性樹脂RAが有するエチレン性不飽和基と同義であり、中でも、下記式D7で表される基であることが好ましい。

【0067】

50

【化 9】



【0068】

10

式 D 7 中、 X^{D2} は $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 R^N は水素原子又はアルキル基を表す。

式 D 7 中、 R^{D2} は水素原子又はメチル基を表す。

式 D 7 中、 m は、式 D 1 における m と同義であり、好ましい態様も同様である。なお、 m 個の R^{D2} のうち少なくとも 1 つはメチル基であることが好ましい。

式 D 7 中の X^{D2} は、 X^{D1} と共に $-O-$ であることが好ましい。

【0069】

エチレン性不飽和基（例えば、（メタ）アクリロキシ基）と、付加重合型樹脂の主鎖との間の原子数は、反応性の観点からは、50～300であることが好ましく、69～278であることが好ましく、135～278であることがより好ましい。

20

【0070】

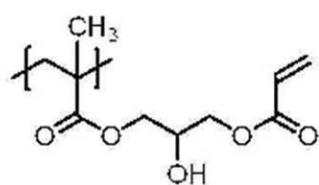
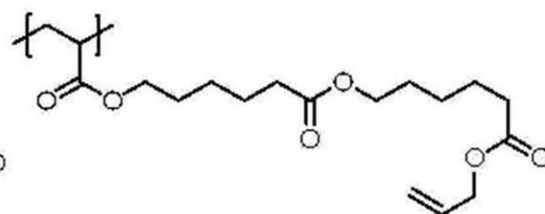
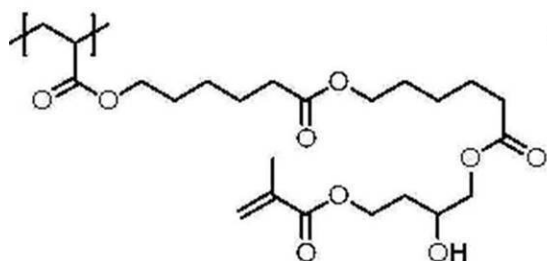
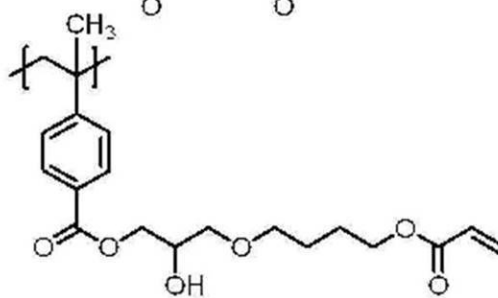
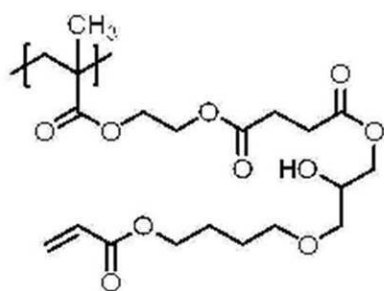
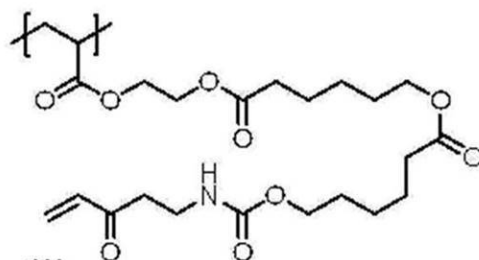
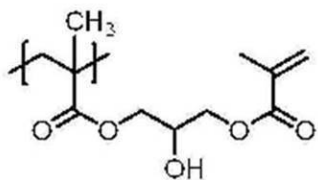
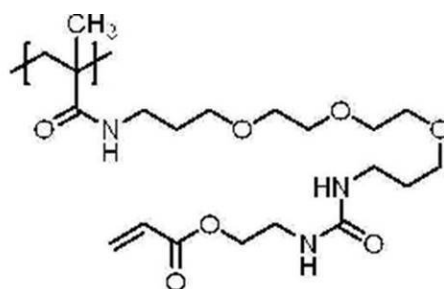
エチレン性不飽和基を有する構成単位的具体例を下記に示すが、これに限定されるものではない。

【0071】

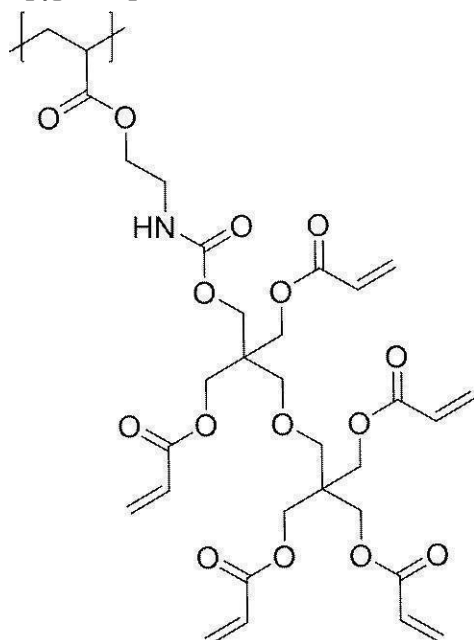
30

40

50

CC(C)(C(=O)OCCCCCOC(=O)OCCCCCOC(=O)OCC(O)COCC(=O)OCC=C)C

【化 1 1】



10

【0073】

エチレン性不飽和基を有する構成単位（好ましくは、式 D 1 で表される構成単位）は、既述の通り、樹脂合成後に高分子反応でエチレン性不飽和基を導入する方法にて重合性樹脂 R A 1 に導入されることが好ましい。

20

以下、樹脂合成後に高分子反応でエチレン性不飽和基を導入する方法について、説明する。

エチレン性不飽和基を有する構成単位は、例えば、メタクリル酸等のカルボキシ基を有する構成単位を含む重合体に対し、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、グリシジルメタクリレートなど）を反応させる方法、ヒドロキシ基、アミノ基等の活性水素を有する基を有する構成単位を含む重合体に対し、イソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど）を反応させる方法等により重合性樹脂 R A 1 に導入することができる。

30

なお、上記カルボキシ基を有する構成単位、又は、上記活性水素を有する基を有する構成単位に対する、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物、又は、イソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物の反応率を調整することにより、カルボキシ基を有する構成単位、又は、活性水素を有する基を有する構成単位を重合性樹脂 R A 1 に残存させてもよい。

ここで、上記カルボキシ基を有する構成単位、及び、上記活性水素を有する基を有する構成単位は、以下、総じて「反応前の構成単位」ともいい、エチレン性不飽和基が導入された後のこれらの構成単位を「反応後の構成単位」ともいう。

【0074】

上記反応前の構成単位は、後述する親水性構造を有する構成単位に該当するため、上記反応率を調整することにより、エチレン性不飽和基を有する構成単位と親水性構造（ここでは、カルボキシ基、アミノ基等）を有する構成単位とを共に有する重合性樹脂 R A 1 を得てもよい。

40

上記反応率は、例えば、10%以上100%以下であることが好ましく、30%以上70%以下であることがより好ましい。

反応率は、下記式 R により定義される値である。

式 R 反応率 = (得られた付加重合型樹脂における反応後の構成単位のモル数 / 得られた付加重合型樹脂における反応前の構成単位の総モル数) × 100

【0075】

また、エチレン性不飽和基を有する構成単位は、グリシジル（メタ）アクリレート等の

50

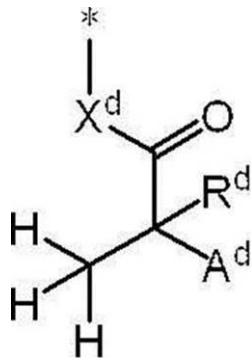
エポキシ基を有する構成単位を含む重合体に対し、カルボキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させる方法により重合性樹脂 R A 1 に導入されてもよい。

【0076】

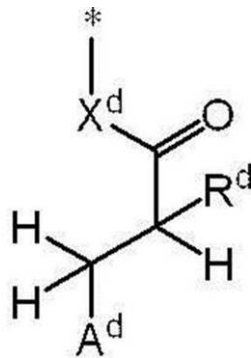
更に、エチレン性不飽和基を有する構成単位は、例えば、下記式 d 1 又は下記式 d 2 により表される部分構造を有する構成単位を含む重合体に対し、塩基化合物を反応させる方法により重合性樹脂 R A 1 に導入されてもよい。この方法では、下記式 d 1 又は下記式 d 2 により表される部分構造の脱離反応によって、エチレン性不飽和基が形成されることにより、エチレン性不飽和基を有する構成単位が重合性樹脂 R A 1 に導入される。

【0077】

【化12】



式 d 1



式 d 2

【0078】

式 d 1 及び式 d 2 中、R^d は水素原子又はアルキル基を表し、A^d はハロゲン原子を表し、X^d は—O—又は—N R^N—を表し、R^N は水素原子又はアルキル基を表し、* は他の構造との結合部位を表す。

式 d 1 及び式 d 2 中、R^d は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

式 d 1 及び式 d 2 中、A^d は塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子であることが好ましい。

式 d 1 及び式 d 2 中、X^d は—O—であることが好ましい。X^d が—N R^N—を表す場合、R^N は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0079】

重合性樹脂 R A 1 におけるエチレン性不飽和基を有する構成単位の含有量は、版飛びの発生抑制の観点から、重合性樹脂 R A 1 (即ち付加重合型樹脂) の全質量に対し、10 質量%～70 質量%であることが好ましく、20 質量%～70 質量%であることがより好ましく、30 質量%～70 質量%であることが更に好ましく、30 質量%～60 質量%であることが特に好ましい。

【0080】

(親水性構造)

重合性樹脂 R A 1 は、分子内に親水性構造を有することが好ましい。

特に、重合性樹脂 R A 1 は、親水性構造の導入量を制御しやすい観点から、親水性構造を有する構成単位を含むことが好ましい。

重合性樹脂 R A 1 は、親水性構造として、版飛びの発生抑制の観点に加え、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び重合性樹脂粒子 A の分散安定性 (特に水への分散安定性) の観点から、イオン性基又は酸基を有することが好ましく、イオン性基を有することがより好ましい。

本開示において、イオン性基とは水中で少なくとも一部がアニオン又はカチオンに解離可能である基をいう。また、重合性樹脂 R A 1 は、親水性構造として、重合性樹脂粒子 A の水への分散安定性の観点から、スルホン酸塩基 (スルホン酸基の塩) 又はスルホン酸基を有することがより好ましい。

一方、重合性樹脂 R A 1 は、親水性構造として、版飛びの発生の抑制の観点に加え、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び重合性樹脂粒子 A の分散安定性（特に有機溶剤への分散安定性）の観点から、ポリアルキレンオキシド構造又はポリエステル構造を有することが好ましく、ポリアルキレンオキシド構造を有することがより好ましい。

更に、重合性樹脂 R A 1 は、親水性構造として、版飛びの発生の抑制の観点に加え、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び粒子の分散安定性の観点から、イオン性基又は酸基と、ポリアルキレンオキシド構造と、を有することが特に好ましい。

【0081】

酸基として具体的には、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び粒子の分散安定性（特に水への分散安定性）の観点から、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、又は、硫酸モノエステル基が好ましく、スルホン酸基、又は、カルボン酸基がより好ましい、カルボン酸基が特に好ましい。

10

【0082】

イオン性基として具体的には、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び粒子の分散安定性（特に水への分散安定性）の観点から、対イオンを解離してアニオンを生じる基（即ちアニオン性基）が好ましく、酸基の塩がより好ましく、具体的には、スルホン酸塩基、カルボン酸塩基、又は硫酸モノエステル塩基が更に好ましく、カルボン酸塩基が特に好ましい。

ここで、酸基の塩における対カチオンとしては、無機カチオンであっても、有機カチオンであってもよいが、無機カチオンであることが好ましい。また、対カチオンは、一価のカチオンだけでなく、多価カチオンであってもよいが、一価のカチオンであることが好ましい。

20

無機カチオンとしては、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンがより好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましく、具体的には、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又はカリウムイオンが特に好ましい。

有機カチオンとしては、第四級アンモニウムカチオン、芳香族含窒素ヘテロ環の窒素原子をアルキル化したカチオンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムカチオンとしては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、ジメチルベンジルアンモニウムカチオンが挙げられる。

芳香族含窒素ヘテロ環の窒素原子をアルキル化したカチオンとしては、ピリジニウムカチオンが挙げられる。

30

中でも、酸基の塩における対カチオンは、アルカリ金属イオン又は第四級アンモニウムカチオンが好ましく、アルカリ金属イオンが特に好ましい。

【0083】

ポリアルキレンオキシド構造として具体的には、重合性樹脂粒子 A の分散安定性、特に、有機溶剤への分散安定性の観点から、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリ（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）構造であることが好ましい。

また、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点からは、上記ポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を含むことが好ましく、ポリエチレンオキシド構造とポリプロピレンオキシド構造とを含むことがより好ましい。

40

ポリアルキレンオキシド構造におけるアルキレンオキシド構造の数は、重合性樹脂粒子 A の分散安定性、特に、有機溶剤への分散安定性の観点から、2 以上であることが好ましく、5 以上であることがより好ましく、5～200 であることが更に好ましく、8～150 であることが特に好ましい。

【0084】

ポリエステル構造として具体的には、特に制限はないが、ラク톤の開環重合鎖、及び、ヒドロキシカルボン酸の重縮合鎖が好ましく挙げられる。

ポリエステル構造におけるヒドロキシカルボン酸構造（又はラク톤の開環構造）の数は、粒子の分散安定性、特に有機溶剤への分散安定性の観点から、2 以上であることが好

50

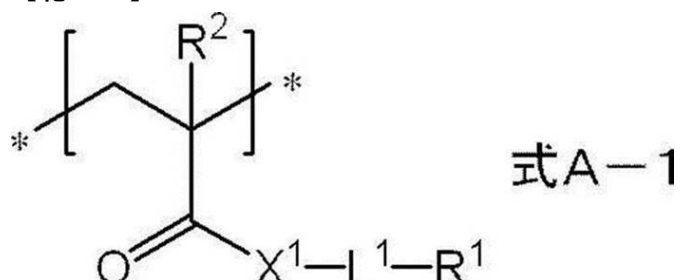
ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることが更に好ましく、4～10であることが特に好ましい。

【0085】

重合性樹脂RA1は、親水性構造であるイオン性基又は酸基を有する構成単位として、下記式A-1で表される構成単位を有することが好ましい。

【0086】

【化13】



10

【0087】

式A-1中、X¹は-O-又は-NR³-を表し、L¹は炭素数1～20の二価の連結基を表し、R¹はイオン性基又は酸基を表し、R²は水素原子又はメチル基を表し、R³は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

【0088】

式A-1中、R¹で表されるイオン性基又は酸基は既述の親水性構造におけるイオン性基又は酸基と同様であり、好ましい例も同様である。

式A-1中、X¹は-O-であることが好ましい。

式A-1中、L¹は炭素数2～10の二価の連結基であることが好ましく、炭素数2～8の二価の連結基であることがより好ましく、炭素数2～8のアルキレン基であることが更に好ましく、炭素数2～5のアルキレン基であることが特に好ましい。

二価の連結基は、具体的には、アルキレン基、又は、アルキレン基を1つ以上とエーテル結合及びエステル結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を1つ以上とを結合した基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましい。

式A-1中、R³は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

20

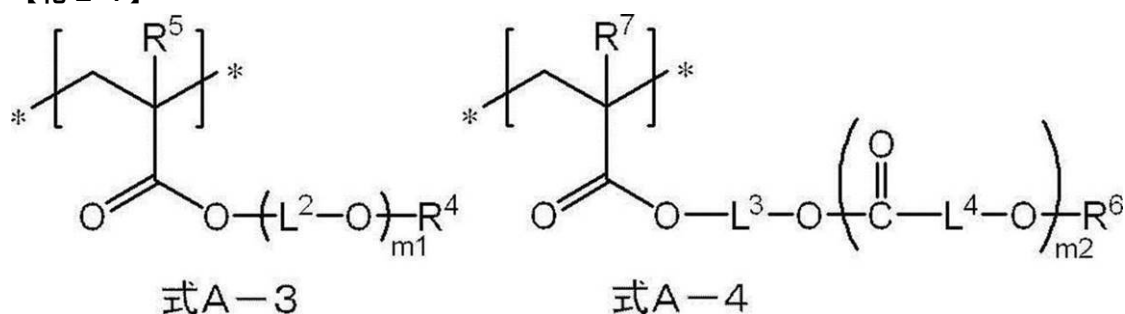
30

【0089】

上記付加重合型樹脂は、親水性構造であるポリアルキレンオキシド構造又はポリエステル構造を有する構成単位として、下記式A-3又は式A-4で表される構成単位を有することが好ましく、下記式A-3で表される構成単位を有することがより好ましい。

【0090】

【化14】



40

【0091】

式A-3及び式A-4中、L²はエチレン基又はプロピレン基を表し、L³は炭素数2～10のアルキレン基を表し、L⁴は炭素数1～10のアルキレン基を表し、R⁴及びR⁶は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、R⁵及びR⁷は各々独

50

立に、水素原子又はメチル基を表し、 m_1 は 2 ～ 200 の整数を表し、 m_2 は 2 ～ 20 の整数を表す。

【0092】

式 A-3 中、 L^2 は、エチレン基又は 1, 2-プロピレン基であることが好ましい。

式 A-4 中、 L^3 は、炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基であることがより好ましく、エチレン基であることが更に好ましい。

式 A-4 中、 L^4 は、炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 3 ～ 8 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 4 ～ 6 のアルキレン基であることが更に好ましい。

式 A-3 及び式 A-4 中、 R^4 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、又はフェニル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

式 A-3 中、 m_1 は、5 ～ 200 の整数であることが好ましく、8 ～ 150 の整数であることがより好ましい。

式 A-4 中、 m_2 は、2 ～ 10 の整数であることが好ましく、4 ～ 10 の整数であることがより好ましい。

【0093】

重合性樹脂 RA1 は、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び粒子の分散安定性の観点から、上記式 A-1 で表される構成単位と上記式 A-3 又は式 A-4 で表される構成単位とを有することが特に好ましく、上記式 A-1 で表される構成単位と上記式 A-3 で表される構成単位とを有することが最も好ましい。

【0094】

重合性樹脂 RA1 は、親水性構造として、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び重合性樹脂粒子 A の分散安定性の観点から、下記式 Z で表される基を有することが好ましい。

*-Q-W-Y 式 Z

式 Z 中、Q は二価の連結基を表し、W は親水性構造を有する二価の基又は疎水性構造を有する二価の基を表し、Y は親水性構造を有する一価の基又は疎水性構造を有する一価の基を表し、W 及び Y のいずれかは親水性構造を有し、* は他の構造との結合部位を表す。

【0095】

式 Z 中、Q は、炭素数 1 ～ 20 の二価の連結基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 10 の二価の連結基であることがより好ましい。

Q で表される二価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、エステル結合、アミド結合、又はこれらを 2 以上組み合わせた基であることが好ましく、フェニレン基、エステル結合、又はアミド結合であることがより好ましい。

【0096】

式 Z 中、W で表される親水性構造を有する二価の基は、ポリアルキレンオキシ基、又は、ポリアルキレンオキシ基の一方の末端に $-CH_2CH_2NR^W-$ が結合した基であることが好ましい。ここで、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

式 Z 中、W で表される疎水性構造を有する二価の基は、 $-R^{WA}-$ 、 $-O-R^{WA}-O-$ 、 $-R^WN-R^{WA}-NR^W-$ 、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ 、又は、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ であることが好ましい。ここで、 R^{WA} は、各々独立に、炭素数 6 ～ 120 の直鎖、分岐若しくは環状アルキレン基、炭素数 6 ～ 120 のハロアルキレン基、炭素数 6 ～ 120 のアリーレン基、又は、炭素数 6 ～ 120 のアラルキレン基を表す。 R^W は、上記 R^W と同義である。

【0097】

式 Z 中、Y で表される親水性構造を有する一価の基は、 $-OH$ 、 $-C(=O)OH$ 、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基、又は、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基の他方の末端に $-CH_2CH_2N(R^W)-$ が結合した基であることが好ましい。ここで、 R^W は、上記 R^W と同義である。

Y における疎水性構造を有する一価の基は、炭素数 6 ～ 120 の直鎖、分岐若しくは環

10

20

30

40

50

状アルキル基、炭素数6～120のハロアルキル基、炭素数6～120のアリール基、炭素数6～120のアルキルアリール基、炭素数6～120のアラルキル基、 $-OR^{WB}$ 、 $-C(=O)OR^{WB}$ 、又は $-OC(=O)R^{WB}$ であることが好ましい。 R^{WB} は、炭素数6～20を有するアルキル基を表す。

【0098】

重合性樹脂RA1における親水性構造を有する構成単位の含有量は、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び重合性樹脂粒子Aの分散安定性の観点から、重合性樹脂RA1（即ち付加重合型樹脂）の全質量に対し、1質量%～30質量%であることが好ましく、3質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～15質量%であることが更に好ましく、5質量%～10質量%であることが特に好ましい。

10

また、親水性構造がイオン性基である場合は、重合性樹脂RA1におけるイオン性基を有する構成単位の含有量は、機上現像性、機上現像カス抑制性、及び重合性樹脂粒子Aの分散安定性の観点から、重合性樹脂RA1（即ち付加重合型樹脂）の全質量に対し、1質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、3質量%～15質量%であることが更に好ましく、3質量%～10質量%であることが特に好ましい。

【0099】

（架橋構造）

重合性樹脂RA1は、分子内に架橋構造を有していてもよい。

架橋構造は、特に制限はないが、多官能エチレン性不飽和化合物を重合してなる構成単位、又は、1種以上の反応性基同士が樹脂内で共有結合を形成した構成単位にて重合性樹脂RA1に導入されることが好ましい。

20

多官能エチレン性不飽和化合物の官能数としては、版飛びの発生の抑制の観点から、2～15であることが好ましく、3～10であることがより好ましく、4～10であることが更に好ましく、5～10であることが特に好ましい。

また、上記を言い換えると、架橋構造を有する構成単位は、版飛びの発生の抑制の観点から、2官能性～15官能性分岐単位であることが好ましく、3官能性～10官能性分岐単位であることがより好ましく、4官能性～10官能性分岐単位であることが更に好ましく、5官能性～10官能性分岐単位であることが特に好ましい。

なお、n官能性分岐単位とは、n本の分子鎖が出ている分岐単位のことをいい、言い換えると、n-官能性分岐点（即ち、架橋構造）を有する構成単位のことである。

30

【0100】

多官能エチレン性不飽和化合物におけるエチレン性不飽和基としては、特に限定されないが、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、芳香族ビニル基、マレイミド基等が挙げられる。

また、上記多官能エチレン性不飽和化合物は、多官能（メタ）アクリレート化合物、又は多官能（メタ）アクリルアミド化合物、又は、多官能芳香族ビニル化合物であることが好ましい。

【0101】

多官能（メタ）アクリレート化合物としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチ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、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス（β-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリアクリレート等が挙げられる。

40

多官能（メタ）アクリルアミド化合物としては、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N-〔トリス（3-アクリルアミドプロポキシメチル）メチル〕アクリルアミド等が挙

50

げられる。

多官能芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0102】

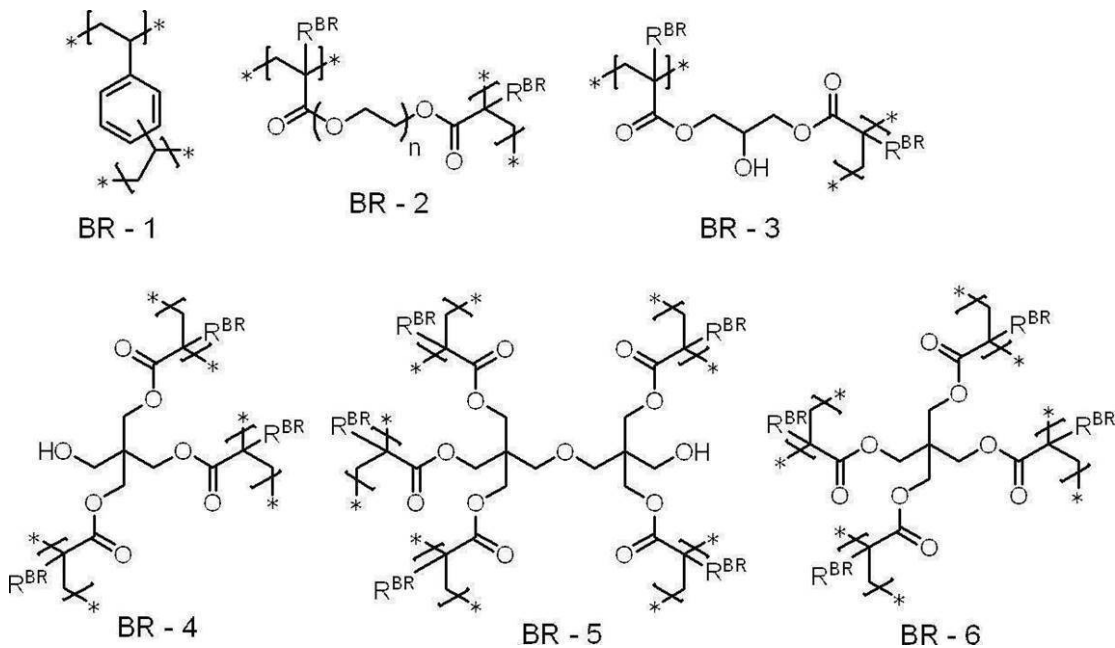
架橋構造を有する構成単位の炭素数としては、特に制限はないが、8～100であることが好ましく、8～70であることがより好ましい。

【0103】

架橋構造を有する構成単位としては、UV耐刷性、版飛びの発生の抑制の観点から、下記BR-1～BR-17で表される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位が好ましい。また、架橋構造を有する構成単位としては、下記BR-1～BR-10又はBR-13～BR-17で表される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位を含むことがより好ましく、下記BR-1～BR-7又はBR-13～BR-17で表される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位が更に好ましく、下記BR-1で表される構成単位が特に好ましい。

【0104】

【化15】



【0105】

10

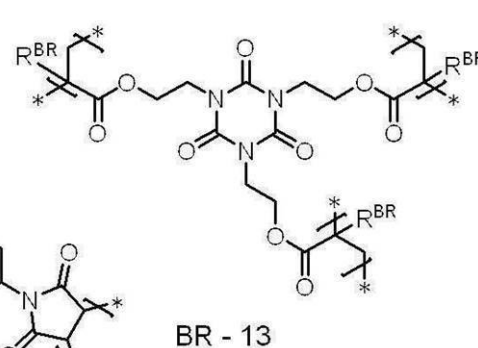
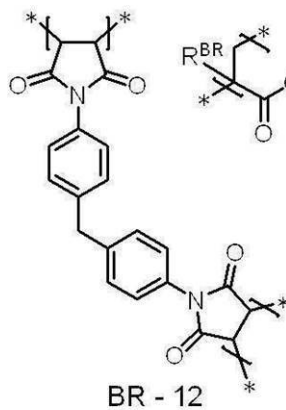
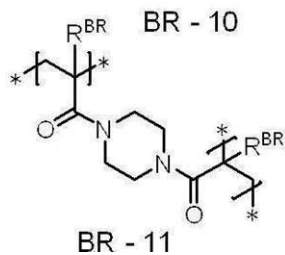
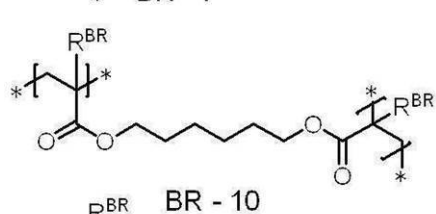
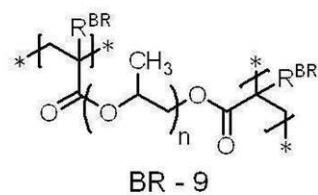
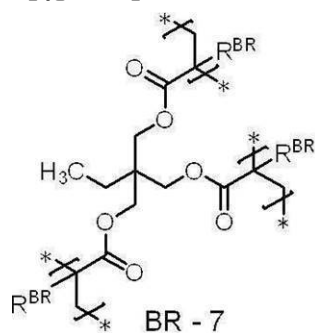
20

30

40

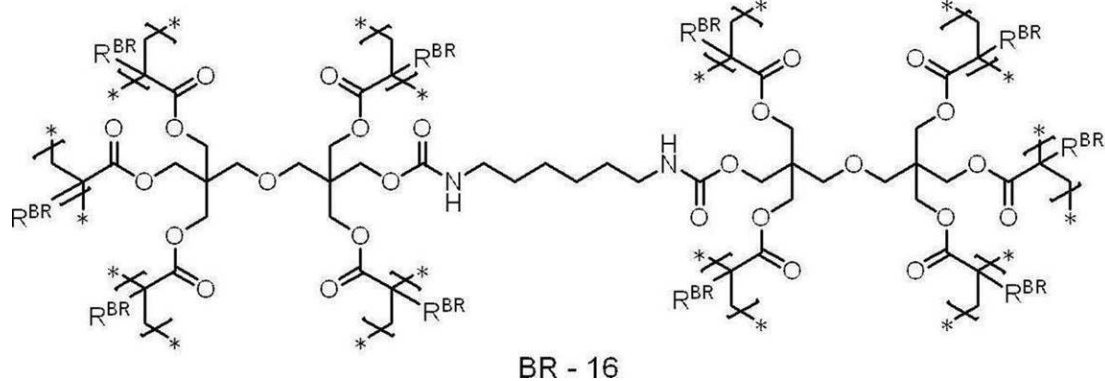
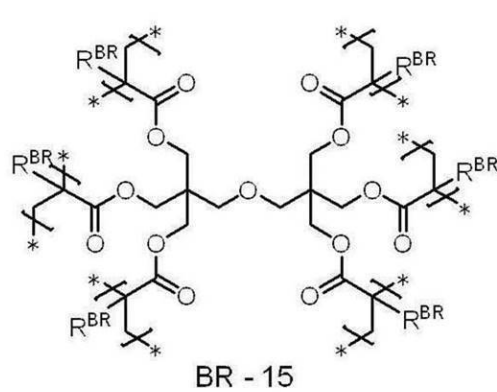
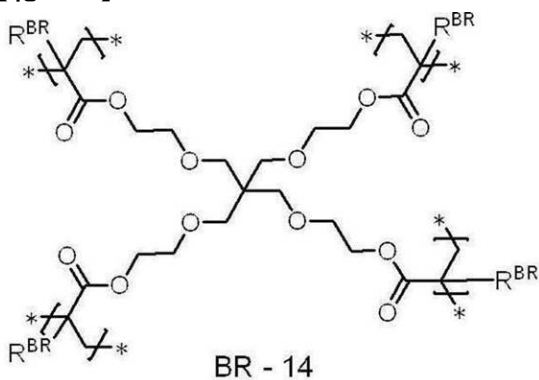
50

【化 1 6】



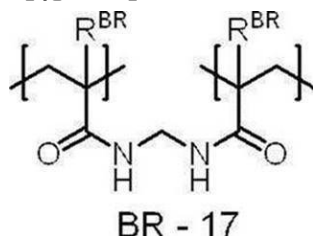
【 0 1 0 6】

【化 1 7】



【 0 1 0 7】

【化 18】



【0108】

上記BR-1～BR-17で表される構成単位中、 R^{BR} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し、 n は1～20の整数を表す。

10

【0109】

重合性樹脂RA1における架橋構造を有する構成単位の含有量は、版飛びの発生の抑制の観点から、重合性樹脂RA1（即ち付加重合型樹脂）の全質量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましく、3質量%～30質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることが更に好ましく、5質量%～15質量%であることが特に好ましい。

【0110】

－その他の構成単位－

重合性樹脂RA1は、既述の、エチレン性不飽和結合を有する構成単位、親水性構造を有する構成単位、及び、架橋構造を有する構成単位以外の構成単位（その他の構成単位）を有していてもよい。

20

その他の構成単位を形成する化合物（即ちモノマー）としては、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロニトリル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、 N -ビニル複素環化合物、ビニルハライド化合物、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物等の単官能エチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられる。

その他の構成単位を形成する化合物（即ちモノマー）として、具体的には、例えば、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリロイルモルフォリン、ダイアセトンアクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロキシメチルエチレンカーボネート、 p - t -ブチルスチレン、メタクリルアミド、 N -ビニルピロリドン等がより好ましく挙げられる。

30

中でも、重合性樹脂RA1は、スチレン等の芳香族ビニル化合物に由来する構成単位、アクリロニトリル等のアクリロニトリル化合物に由来する構成単位、及び、 N -ビニルピロリドン等の N -ビニル複素環化合物に由来する構成単位、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の（メタ）アクリレート化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の構成単位を有することが更に好ましく、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位を有することが特に好ましい。中でも特に、重合性樹脂RA1は、アクリロニトリルに由来する構成単位、及びスチレンに由来する構成単位を有することが好ましい。

40

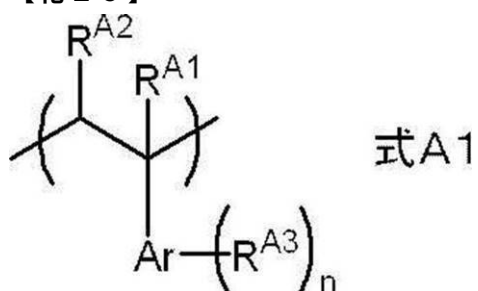
【0111】

芳香族ビニル化合物により形成される構成単位としては、下記式A1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0112】

50

【化19】



【0113】

式A1中、 R^{A1} 及び R^{A2} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表し、Arは芳香環基を表し、 R^{A3} は置換基を表し、nはArの最大置換基数以下の整数を表す。

式A1中、 R^{A1} 及び R^{A2} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、いずれも水素原子であることが更に好ましい。

式A1中、Arはベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

式A1中、 R^{A3} はアルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であることがより好ましく、メチル基又はメトキシ基であることが更に好ましい。

式A1中、 R^{A3} が複数存在する場合、複数の R^{A3} は同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。

式A1中、nは0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

【0114】

上記構成単位を得るための芳香族ビニル化合物としては、芳香環にビニル基が結合した構造を有する化合物であればよいが、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等が挙げられ、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

スチレン化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、β-メチルスチレン、p-メチル-β-メチルスチレン、α-メチルスチレン、及びp-メトキシ-β-メチルスチレン等が挙げられ、スチレンが好ましく挙げられる。

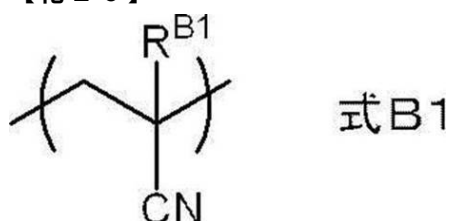
ビニルナフタレン化合物としては、1-ビニルナフタレン、メチル-1-ビニルナフタレン、β-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等が挙げられ、1-ビニルナフタレンが好ましく挙げられる。

【0115】

また、アクリロニトリル化合物により形成される構成単位としては、下記式B1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0116】

【化20】



【0117】

式B1中、 R^{B1} は水素原子又はアルキル基を表す。

式B1中、 R^{B1} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水

素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

【0118】

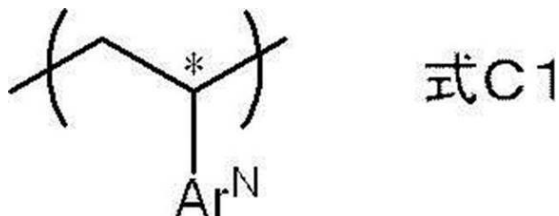
上記構成単位を得るためのアクリロニトリル化合物としては、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられ、アクリロニトリルが好ましく挙げられる。

【0119】

N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位としては、下記式C1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

【0120】

【化21】



10

【0121】

式C1中、 Ar^N は窒素原子を含む複素環構造を表し、 Ar^N 中の窒素原子が*で示した炭素原子と結合する。

式C1中、 Ar^N により表される複素環構造は、ピロリドン環、カルバゾール環、ピロール環、フェノチアジン環、スクシンイミド環、フタルイミド環、カプロラクタム環、及びイミダゾール環であることが好ましく、ピロリドン環であることがより好ましい。

20

また、 Ar^N により表される複素環構造は公知の置換基を有していてもよい。

【0122】

上記構成単位を得るためのN-ビニル複素環化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルコハク酸イミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、及びN-ビニルイミダゾールが挙げられ、N-ビニルピロリドンが好ましい。

【0123】

重合性樹脂RA1は、その他の構成単位を、1種単独で有していても、2種以上を有していても、有していなくてもよい。

30

重合性樹脂RA1におけるその他の構成単位の含有量は、版飛びの抑制、感度、及び機上現像性等の観点から、重合性樹脂RA1(即ち付加重合型樹脂)の全質量に対し、0質量%~90質量%であることが好ましく、10質量%~70質量%であることがより好ましく、20質量%~60質量%であることが更に好ましく、30質量%~60質量%であることが特に好ましい。

【0124】

(重合性樹脂RA1を含む重合性樹脂粒子Aの合成)

重合性樹脂RA1を含む重合性樹脂粒子Aの合成法としては、重合性樹脂RA1を含み、前述のエチレン性不飽和結合価を達成しうる粒子の合成法であれば特に制限はなく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー重合法、マイクロエマルジョン重合法、等の、公知の樹脂粒子の合成法が用いられる。

40

本開示においては、各種モノマーに対する合成適性の観点、及び、後述する、重合性樹脂粒子Aの分散性(特に水への分散性)、粒子径等の制御の観点から、重合性樹脂RA1を含む重合性樹脂粒子Aの合成法としては、乳化重合法を用いることが好ましい。

【0125】

重合性樹脂RA1を含む重合性樹脂粒子Aの合成法としては、例えば、粒子合成時にエチレン性不飽和基を2つ以上有する多官能モノマーを用いて、粒子合成後にエチレン性不飽和基を残存させる方法(1')と、粒子合成後に高分子反応でエチレン性不飽和基を導入する方法(2')と、があるが、本開示においては後者の方法(2')が好ましい。

50

方法（２'）の場合、表面に活性なエチレン性不飽和基が多く存在する重合性樹脂粒子 A が合成されるため、この重合性樹脂粒子 A と後述する重合性化合物 B 等との反応性が上がり、強固な架橋部を形成しやすいと考えられる。

なお、方法（２'）の場合、エチレン性不飽和基が導入される粒子は、エチレン性不飽和基を有しない樹脂を含む粒子であってもよいし、エチレン性不飽和基が目的とする量よりも少ない樹脂を含む粒子であってもよい。

【０１２６】

また、上記方法（２'）の場合、粒子の表面に近い方にエチレン性不飽和基が導入される部位（例えば、既述のカルボキシ基、活性水素を有する基等）が存在すると、重合性樹脂粒子 A の表面により多くのエチレン性不飽和基を導入することができる。

10

このような重合性樹脂粒子 A の合成法としては、例えば、既述の、メタクリル酸等のカルボキシ基を有する構成単位、又は、活性水素を有する基を有する構成単位（既述の反応前の構成単位）が粒子の表面に近い方に多く存在するよう、合成に用いるモノマーの比率を変えて重合させる方法、即ち、シード重合法を適用すればよい。

【０１２７】

重合性樹脂 R A 1 の具体例については、以下に示すものが挙げられるが、重合性樹脂 R A 1 はこれらに限定されるものではない。

以下、具体例中、n は 2 ～ 2 0 0 の整数を表す。

【０１２８】

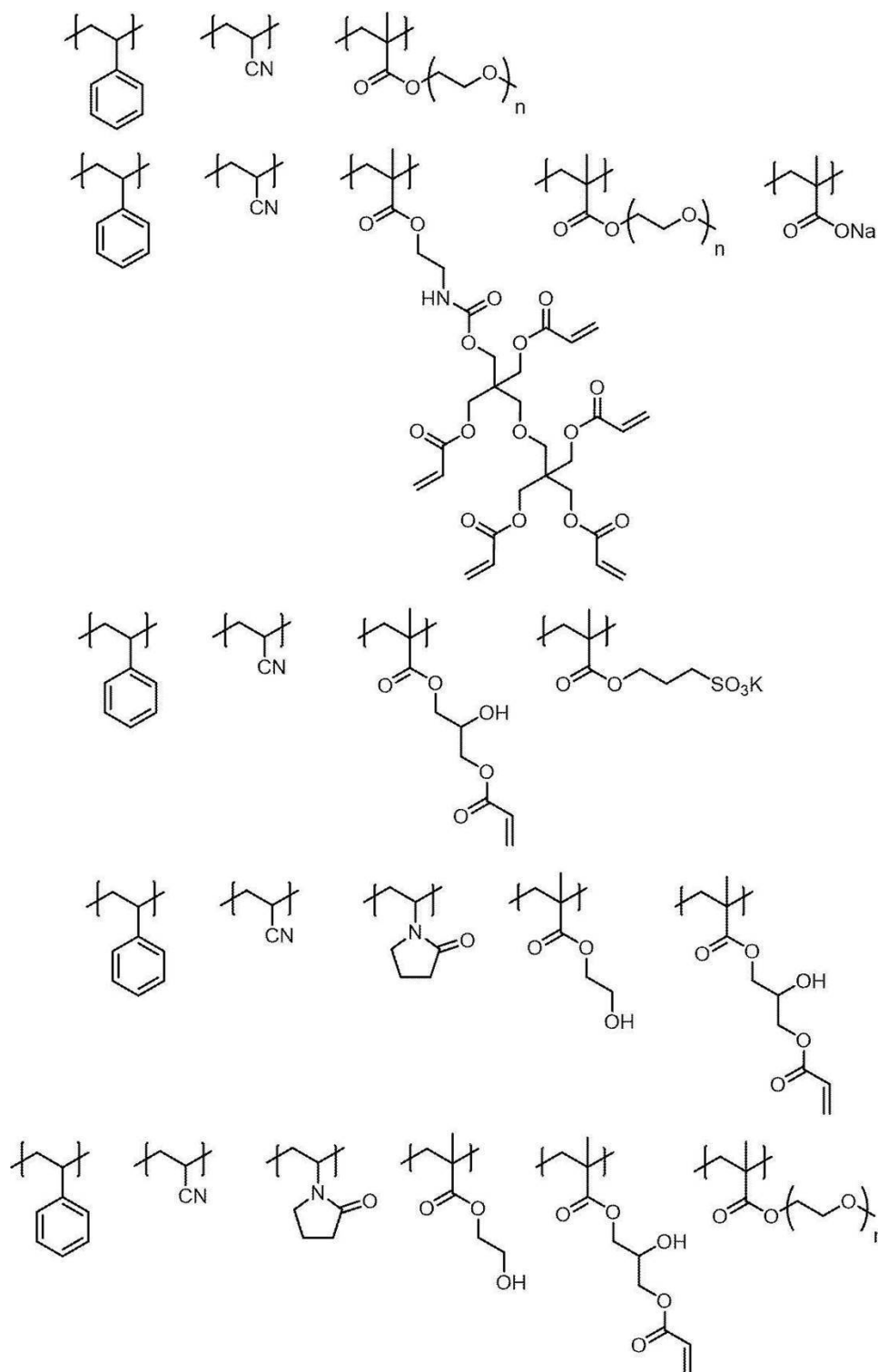
20

30

40

50

【化 2 2】



10

20

30

40

【 0 1 2 9】

ーその他の重合性樹脂 R A 2ー

本発明における重合性樹脂 R A は、付加重合型樹脂に限定されず、重縮合型樹脂であってもよいし、重付加型樹脂であってもよい。

ここで、重縮合型樹脂とは、重縮合反応により得られる樹脂をいい、重付加型樹脂とは、重付加反応により得られる樹脂をいう。重縮合型樹脂としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられる。重付加型樹脂としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリカーボネート等が挙げられる。

付加重合型樹脂である重合性樹脂 R A 1 以外の重合性樹脂 R A 2 (以下、重合性樹脂 R

50

A 2ともいう)としては、より具体的には、ウレア結合、ウレタン結合、アミド結合、カーボネート結合、エステル結合、及び、イミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の結合を主鎖に有し、且つ、エチレン性不飽和基を有する樹脂等が挙げられ、ウレア結合、ウレタン結合、アミド結合、及び、エステル結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の結合を主鎖に有し、且つ、エチレン性不飽和基を有する樹脂が好ましく、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の結合を主鎖有し、且つ、エチレン性不飽和基を有する樹脂が更に好ましい。

より具体的には、重合性樹脂 R A 2 は、エチレン性不飽和基を有する、ポリウレア、ポリウレタン、ポリウレタンウレア、ポリアミド、又はポリエステルであることが好ましく、エチレン性不飽和基を有する、ポリウレア、又はポリウレタンであることがより好ましい。

10

【0130】

また、重合性樹脂 R A 2 は、マイクロゲル（架橋性樹脂粒子）の形態であってもよい。マイクロゲルは、エチレン性不飽和基を有していてもよいし、有していなくともよい。マイクロゲルによる重合性樹脂粒子 A としては、エチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、モノマー）を内包するマイクロゲルであることが好ましい。

但し、内包されたエチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、モノマー）は、露光されても、未反応のままマイクロゲル内に残存するか、又は、マイクロゲルの内部で架橋反応が起こるのみである。そのため、マイクロゲルに内包される内包されたエチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、モノマー）は、重合性化合物 B と反応しにくく、露光部の硬化には寄与し難いと考えられる。

20

【0131】

マイクロゲルとして具体的には、分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られるものが好ましい。

上記多価フェノール化合物としては、フェノール性ヒドロキシ基を有するベンゼン環を複数有している化合物が好ましい。

上記活性水素を有する化合物を有する化合物としては、ポリオール化合物、又は、ポリアミン化合物が好ましく、ポリオール化合物がより好ましく、プロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が更に好ましい。

30

分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られる樹脂の粒子としては、特開2012-206495号公報の段落0032~0095に記載のポリマー粒子が好ましく挙げられる。

【0132】

重合性樹脂 R A 2 は、親水性構造を有することが好ましく、親水性構造としては、重合性樹脂 R A 1 が有する親水性構造と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0133】

本開示における重合性樹脂 R A 2 としては、特に、耐刷性、着肉性、特色着肉性、UV版飛び抑制性、機上現像性、機上現像時の現像カス抑制性の観点から、ウレア結合を含む樹脂であることが好ましい。

40

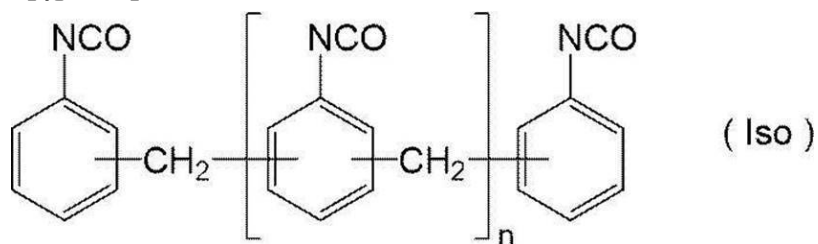
より具体的には、重合性樹脂 R A 2 は、ウレア結合を含む樹脂であって、下記式 (I s o) で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を含むことがより好ましく、下記式 (I s o) で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を含み、且つ、ポリオキシアルキレン構造として、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有する樹脂を含むことが特に好ましい。

また、重合性樹脂 R A 2 は、上記ウレア結合を含む樹脂を含む粒子は、マイクロゲル（即ち架橋樹脂粒子）であることが好ましい。

50

【0134】

【化23】



【0135】

式 (Iso) 中、 n は 0 ～ 10 の整数を表す。

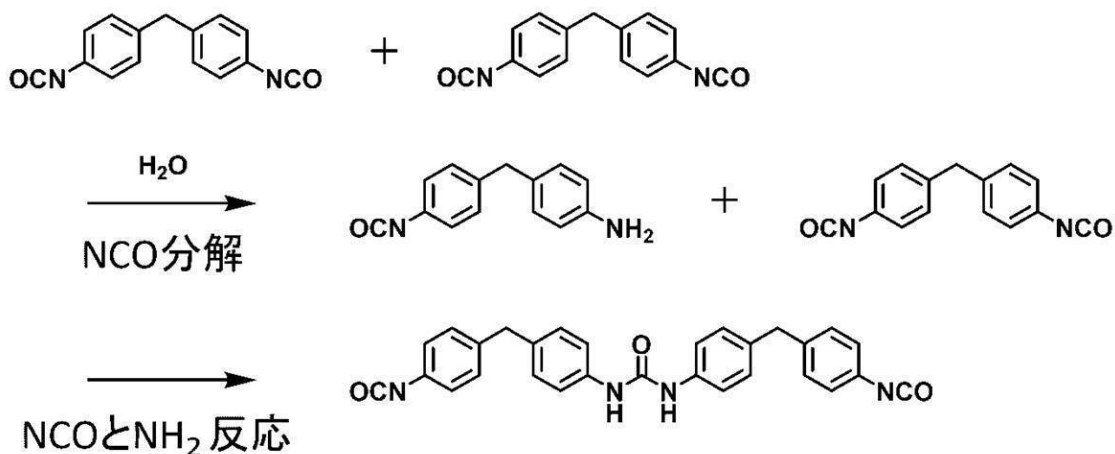
【0136】

上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水との反応の一例としては、下記に示す反応が挙げられる。なお、下記の例は、 $n = 0$ 、4、4-異性体を使用した例である。

下記に示すように、上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水とを反応させると、水によりイソシアネート基の一部が加水分解し、アミノ基が生じ、生じたアミノ基とイソシアネート基とが反応し、ウレア結合が生成し、二量体が形成される。また、下記反応が繰り返され、ウレア結合を有する樹脂が形成される。

【0137】

【化24】



【0138】

また、特定樹脂 a 2 の 1 つである上記ウレア結合を含む樹脂は、エチレン性不飽和基を有する。エチレン性不飽和基としては、下記式 (PETA) で表される基を有することがより好ましい。

【0139】

10

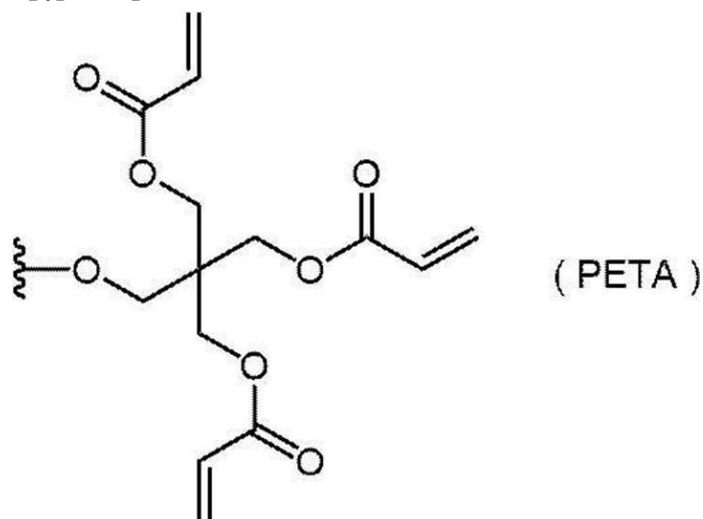
20

30

40

50

【化 2 5】



10

【0140】

式 (PETA) 中、波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

【0141】

また、上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水との反応において、アルコール化合物、アミン化合物等のイソシアネート基と反応性を有する化合物（例えば、活性水素を有する化合物）を添加することにより、アルコール化合物、アミン化合物等の構造を、重合性樹脂 RA2 に導入することもできる。

20

上記活性水素を有する化合物としては、既述の、マイクロゲルに用いられる活性水素を有する化合物が挙げられ、好ましい態様も同様である。

【0142】

(その他の成分)

重合性樹脂粒子 A に含まれる重合性樹脂 RA 以外の成分（以下、その他の成分ともいう）としては、例えば、エチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、モノマー）、重合開始剤残渣、低分子界面活性剤等が挙げられる。

その他の成分の含有量は、重合性樹脂粒子 A の全質量に対して 20 質量% 以下であることが好ましく、10 質量% 以下であることがより好ましく、5 質量% 以下であることが更に好ましく、0 質量% であることが特に好ましい。つまり、重合性樹脂粒子 A は、その他の成分を含まず、重合性樹脂 RA からなる粒子であることが特に好ましい。

30

【0143】

重合性樹脂 RA1 を含む重合性樹脂粒子 A の具体例としては、実施例にて合成する粒子 R-2 ~ R-6 が挙げられるが、重合性樹脂粒子 A はこれらに限定されるものではない。

重合性樹脂 RA2 を含む重合性樹脂粒子 A の具体例としては、実施例にて合成する粒子 R-1、R-7 ~ R-11 が挙げられるが、重合性樹脂粒子 A はこれらに限定されるものではない。

【0144】

— 粒子の特性 —

<< 分散性 >>

重合性樹脂粒子 A は、現像性及び機上現像性の観点からは、水分散性を有することが好ましい。

本開示において、「水分散性を有する粒子」とは、20℃の環境下で、5.0g の粒子を 100mL の水に混合し、10 分間、300rpm (revolutions per minute、以下同様) の攪拌速度で攪拌することにより分散し、20℃の環境下で 1 時間静置した場合に、目視により沈殿物が確認されないか、又は、少量の沈殿物が目視により確認されるが、容易に再分散可能な状態であるものをいう。

40

重合性樹脂粒子 A は、上記 1 時間の静置後に目視により沈殿物が確認されないか、又は

50

、少量の沈殿物が目視により確認されるが、容易に再分散可能な状態であることが好ましく、目視により沈殿物が確認されず、分散性が良好な状態であることがより好ましい。

【0145】

また、重合性樹脂粒子Aは、耐刷性、現像性、及び現像性の観点からは、有機溶媒分散性を有することが好ましい。

本開示において、「有機溶媒分散性」とは、MEK/MFG/メタノール=48/30/22（質量比、SP値=11.1）、1-プロパノール/水=1/1（質量比、SP値=17.7）、及び単独のアルコール性有機溶媒（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、MFGなど）のうち少なくとも1つの有機溶媒に分散する場合を指す。これらの有機溶媒を後述する塗布溶媒として用い、本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層を形成してもよい。

10

本開示において、MEKはメチルエチルケトンを表し、MFGは1-メトキシ-2-プロパノールを表す。

本開示において、「有機溶媒分散性を有する粒子」とは、20℃の環境下で、5.0gの粒子を100mLの上記有機溶媒の少なくとも1つに混合し、10分間、300rpmの攪拌速度で攪拌することにより分散し、20℃の環境下で1時間静置した場合に、少量の沈殿物が目視により確認されるが、容易に再分散可能な状態であるものをいう。

重合性樹脂粒子Aは、上記1時間の静置後に少量の沈殿物が目視により確認されるが、容易に再分散可能な状態であることが好ましく、目視により沈殿物が確認されず、分散性が良好な状態であることがより好ましい。

20

本開示における重合性樹脂粒子Aが有機溶媒分散性を有する粒子であれば、画像記録層形成時の塗布液において粒子が良好に分散した状態で塗布を行うことができる。このような塗布液を用いて画像記録層を形成した場合には、重合性樹脂粒子Aが凝集状態で塗布されにくいため、画像記録層の塗布面状に優れ、耐刷性、現像性、及び機上現像性に優れやすいと考えられる。

【0146】

塗布溶媒として好ましい有機溶媒のSP値としては、9.3~18.0であり、より好ましくは10.0~15.0、更に好ましくは10.5~12.5である。

本開示における重合性樹脂粒子Aは、上記SP値を有する有機溶媒に分散可能であることが好ましい。

30

なお、代表的な有機溶媒のSP値は下記の通りである。

MEK（SP値=9.3）、MFG（SP値=11.2）、メタノール（SP値=14.7）、エタノール（SP値=12.4）、1-プロパノール（SP値=11.9）、2-プロパノール（SP値=11.2）、1-ブタノール（SP値=11.4）、水（SP値=23.4）

本開示におけるSP値は、沖津法（沖津俊直著「日本接着学会誌」29（5）（1993））によって算出するものとする。

具体的には、SP値は以下の式で計算されるものである。なお、 ΔF は文献記載の値である。

$$SP \text{ 値 } (\delta) = \Sigma \Delta F \text{ (Molar Attraction Constants)} / V \text{ (モル容積)}$$

40

また、本開示におけるSP値の単位は $\text{MPa}^{1/2}$ である。

また、有機溶剤として複数の有機溶媒の混合物を用いる場合、SP値は各有機溶剤の含有質量比に応じた加重平均値として求められる。

具体的には、上記加重平均値とは、下記数式1によって求められる「X」である。

詳細には、2種以上の有機溶剤を含む有機溶剤AのSP値は、下記数式1において、 S_i に、含有される*i*種目（*i*は1以上の整数を表す）の有機溶剤のSP値を代入し、 W_i に、有機溶剤A全体に占める*i*種目の有機溶剤の質量含有率を代入することによって算出されるXである。

【0147】

【数1】

50

$$X = \frac{\sum (S_i \times W_i)}{\sum W_i} \quad \text{数式 1}$$

【0148】

<<メジアン径>>

特定粒子の粒子径は、メジアン径にて、版飛びの発生の抑制の観点から、1,000nm以下であることが好ましく、50nm～300nmであることがより好ましい。

メジアン径の測定方法は既述の通りである。

10

【0149】

<<変動係数>>

重合性樹脂粒子Aの粒子径の変動係数は、100%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、25%以下であることがより好ましい。

上記変動係数の下限は特に限定されず、0%であってもよい。

上記変動係数は、粒子合成時における、攪拌速度、温度等の反応条件を適宜設定すること、重合性樹脂RA1であれば、親水性構造の含有量（特に、ポリアルキレンオキシド構造の量）を増加させること等により、低下させることができる。

本開示において、重合性樹脂粒子Aの粒子径の変動係数は、下記顕微鏡法による粒子径の直接観測による測定により行われる。

20

【0150】

上記顕微鏡法による粒子径の直接観測による測定について詳細を説明する。

1. サンプル作製

重合性樹脂粒子Aを含む分散液1gをアルミカップ上に展開し、自然乾燥により固化させ、すり鉢で粉碎して粉末サンプルを得る。

2. SEM測定

得られたサンプルを、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子（株）製）により測定する。粒子数が50個以上となる視野を2つ得た後、粒子径をフェレー法（平行線で挟む：平行線の幅＝径）にてすべて測定し、粒子100個以上の粒子径を得る。

3. 変動係数

粒子径順に数値を展開後、メジアン径の定義と同様に、大きい粒子と小さい粒子の数が同数となる点を中心粒子径とし、中心粒子径からの振れ幅から、顕微鏡法による粒子の変動係数を求める。

30

【0151】

重合性樹脂粒子Aは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本開示に係る平版印刷版原版の画像記録層における重合性樹脂粒子Aの含有量は、版飛びの発生の抑制の観点から、画像記録層の全質量に対し、10質量%～60質量%であることが好ましく、20質量%～60質量%であることが好ましく、20質量%～55質量%であることがより好ましく、版飛びの発生を抑制する観点、及び、機上現像性の観点から、25質量%～55質量%であることが更に好ましく、30質量%～55質量%であることが特に好ましい。

40

【0152】

[重合性化合物B]

本開示における重合性化合物Bは、重合性樹脂粒子A以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物である。

本開示において、重合性化合物Bとしては、重合性樹脂粒子A以外のエチレン性不飽和基を有する化合物であっても、後述するバインダーポリマーは除くものとする。

重合性化合物Bが有するエチレン性不飽和基としては、重合性樹脂RAが有するエチレン性不飽和基と同様であり、好ましい例も同様である。

重合性化合物Bの分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）は、2, 5

50

00以下であることが好ましく、50～2,500であることがより好ましく、70～2,000であることが更に好ましい。また、重合性化合物Bの分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）は、200～2,500であることも好ましい態様の1つである。

【0153】

重合性化合物Bは、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する付加重合性化合物（即ち、エチレン性不飽和化合物）である。重合性化合物Bは、エチレン性不飽和基を2個以上有することが好ましく、3個以上有することが好ましい。重合性化合物Bが有するエチレン性不飽和基は、例えば、20個以下であることが好ましい。

重合性化合物Bのエチレン性不飽和結合価としては、版飛びを発生しにくくする観点から、例えば、1mmol/g～12mmol/gが好ましく、5mmol/g～12mmol/gがより好ましく、7mmol/g～12mmol/gが更に好ましい。

重合性化合物B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もつ。

【0154】

ーオリゴマーー

重合性化合物Bは、オリゴマーを含むことが好ましい。

本開示においてオリゴマーとは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が600～10,000であり、且つ、エチレン性不飽和基を少なくとも1つ含む重合性化合物を表す。

耐薬品性及び機上現像カスの抑制性に優れる観点から、オリゴマーの分子量としては、1,000～5,000であることが好ましく、1,000～2,500であることがより好ましい。

【0155】

また、耐薬品性を向上させる観点から、1分子のオリゴマーにおけるエチレン性不飽和基の数は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、6以上であることが更に好ましく、10以上であることが特に好ましい。

また、オリゴマーにおけるエチレン性不飽和基の数の上限値は、特に制限はないが、20以下であることが好ましい。

【0156】

耐薬品性及び機上現像カスの抑制性により優れる観点から、オリゴマーとしては、エチレン性不飽和基の数が7以上であり、且つ、分子量が1,000～10,000以下であることが好ましく、エチレン性不飽和基の数が7～20であり、且つ、分子量が1,000～5,000（より好ましくは、1,000～2,500）であることがより好ましい。

【0157】

耐薬品性により優れる観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物、及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ウレタン結合を有する化合物であることが好ましい。

本開示においてエポキシ残基とは、エポキシ基により形成される構造を指し、例えば、酸基（カルボン酸基等）とエポキシ基との反応により得られる構造と同様の構造を意味する。

【0158】

<<ウレタン結合を有する化合物>>

ウレタン結合を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物と、の反応により得られる化合物が挙げられる。

【0159】

ポリイソシアネート化合物としては、2官能～5官能のポリイソシアネート化合物が挙げられ、2官能又は3官能のポリイソシアネート化合物が好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキ

10

20

30

40

50

サン、ジイソシアン酸イソホロン、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、9H-フルオレン-2, 7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2, 7-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、これらのポリイソシアネートのダイマー、トリマー(イソシアヌレート結合)等が好ましく挙げられる。また、上記のポリイソシアネート化合物と公知のアミン化合物とを反応させたビウレット体を用いてもよい。

10

【0160】

ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物としては、1つのヒドロキシ基と1以上のエチレン性不飽和基とを有する化合物が好ましく、1つのヒドロキシ基と2以上のエチレン性不飽和基とを有する化合物がより好ましい。

ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

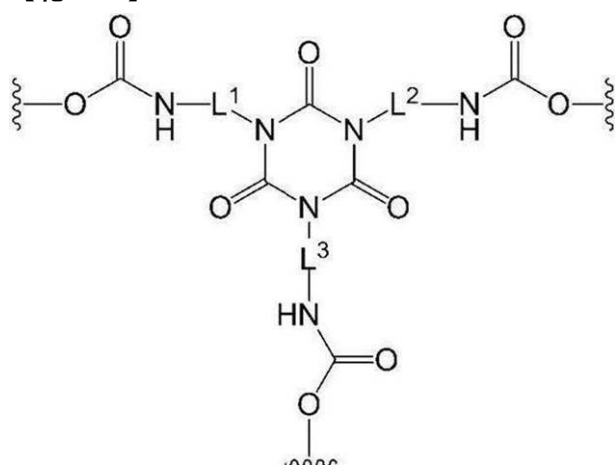
【0161】

ウレタン結合を有する化合物としては、例えば、下記式(Ac-1)又は式(Ac-2)で表される基を少なくとも有する化合物であることが好ましく、下記式(Ac-1)で表される基を少なくとも有する化合物であることがより好ましい。

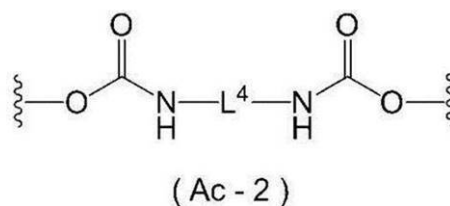
20

【0162】

【化26】



(Ac-1)



(Ac-2)

30

【0163】

式(Ac-1)及び式(Ac-2)中、 $L^1 \sim L^4$ は各々独立に、炭素数2~20の二価の炭化水素基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

40

式(Ac-1)及び式(Ac-2)中、 $L^1 \sim L^4$ としては、各々独立に、炭素数2~20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2~10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数4~8のアルキレン基であることが更に好ましい。また、上記アルキレン基は、分岐又は環構造を有していてもよいが、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

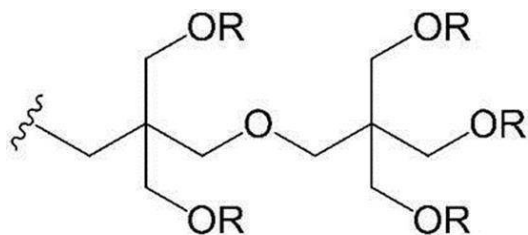
【0164】

式(Ac-1)又は式(Ac-2)における波線部は、各々独立に、下記式(Ae-1)又は式(Ae-2)で表される基における波線部と直接結合することが好ましい。

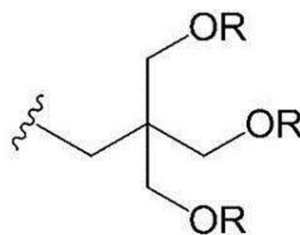
50

【0165】

【化27】



(Ae-1)



(Ae-2)

10

【0166】

式(Ae-1)及び式(Ae-2)中、Rは各々独立に、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表し、波線部分は式(Ac-1)及び式(Ac-2)における波線部との結合位置を表す。

【0167】

また、ウレタン結合を有する化合物として、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応により得られるポリウレタンオリゴマーに、高分子反応によりエチレン性不飽和基を導入した化合物を用いてもよい。また、例えば、酸基を有するポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタンオリゴマーに、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、ウレタン結合を有する化合物を得てもよい。

20

【0168】

<<エステル結合を有する化合物>>

また、エステル結合を有する化合物におけるエチレン性不飽和基の数は、3以上であることが好ましく、6以上であることが更に好ましい。

【0169】

<<エポキシ残基を有する化合物>>

エポキシ残基を有する化合物としては、化合物内にヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。

30

また、エポキシ残基を有する化合物におけるエチレン性不飽和基の数は、2~6であることが好ましく、2~3であることがより好ましい。

上記エポキシ残基を有する化合物としては、例えば、エポキシ基を有する化合物にアクリル酸を反応することにより得ることができる。

【0170】

重合性化合物Bとして用いられるオリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、UA-510H、UA-306H、UA-306I、UA-306T(以上、共栄社化学(株)製)、UV-1700B、UV-6300B、UV7620EA(以上、日本合成化学工業(株)製)、U-15HA(新中村化学工業(株)製)、EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL885、EBECRYL800、EBECRYL3416、EBECRYL860(以上、ダイセル・オルネクス(株)製)等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【0171】

耐薬品性及び機上現像カスの抑制性を向上させる観点から、画像記録層における重合性化合物Bの全質量に対する上記オリゴマーの含有量は、30質量%~100質量%であることが好ましく、50質量%~100質量%であることがより好ましく、80質量%~100質量%であることが更に好ましい。

【0172】

(重合性化合物B1)

50

特定化合物 B は、耐刷性を高める観点から、エチレン性不飽和結合価が 5.0 mmol/g 以上の化合物（以下、重合性化合物 B 1 とともいう）を含んでいてもよい。

重合性化合物 B 1 のエチレン性不飽和結合価は、 5.5 mmol/g 以上であることが好ましく、 6.0 mmol/g 以上であることがより好ましい。重合性化合物 B 1 のエチレン性不飽和結合価の上限は、例えば、 10.0 mmol/g 以下が挙げられ、 8.5 mmol/g 以下であることがより好ましい。

【0173】

ここで、本開示における化合物のエチレン性不飽和結合価は、以下の方法にて求める。まず、所定のサンプル量（例えば、 0.2 g ）の化合物について、例えば、熱分解 GC/MS、FT-IR、NMR、TOF-SIMS 等を用いて、化合物の構造を特定し、エチレン性不飽和基の総量（ mmol ）を求める。求められたエチレン性不飽和基の総量（ mmol ）を、化合物のサンプル量（ g ）にて除することで、化合物におけるエチレン性不飽和結合価が算出される。

【0174】

重合性化合物 B 1 は、上記 $\text{C}=\text{C}$ 価を満たす観点から、下記式（I）で表される化合物であることが好ましい。

式（I）： $\text{X}-(\text{Y})_n$

式（I）中、X は水素結合性基を有する n 価の有機基を表し、Y は 2 以上のエチレン性不飽和基を有する 1 価の基を表し、 n は 2 以上の整数を表し、X の分子量 / (Y の分子量 $\times n$) が 1 以下である。

【0175】

式（I）の X における水素結合性基としては特に制限はなく、水素結合可能な基であればよく、水素結合供与性基であっても、水素結合受容型基であっても、その両方であってもよい。上記水素結合性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、カルボニル基、スルホニル基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、アミド基、スルホンアミド基等が挙げられる。中でも、上記水素結合性基としては、機上現像性及び耐刷性の観点から、ウレタン基、ウレア基、イミド基、アミド基、及びスルホンアミド基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基を含むことが好ましく、ウレタン基、ウレア基、イミド基、及びアミド基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基を含むことがより好ましく、ウレタン基、ウレア基、及びイミド基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基であることが更に好ましく、ウレタン基及びウレア基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基を含むことが特に好ましい。

【0176】

式（I）における X は、エチレン性不飽和結合を有しない有機基であることが好ましい。

また、式（I）における X は、機上現像性及び耐刷性の観点から、1 価～ n 価の脂肪族炭化水素基、1 価～ n 価の芳香族炭化水素基、ウレタン結合、ウレア結合、ビウレット結合、及びアロファネート結合からなる群より選ばれた 2 種以上の構造を組み合わせた基であることが好ましく、1 価～ n 価の脂肪族炭化水素基、1 価～ n 価の芳香族炭化水素基、ウレタン結合、ウレア結合、及びビウレット結合からなる群より選ばれた 2 種以上の構造を組み合わせた基であることがより好ましい。

【0177】

式（I）における X は、機上現像性及び耐刷性の観点から、多官能イソシアネート化合物が多量化した多量化体（トリメチロールプロパンアダクト体等の多官能アルコール化合物のアダクト体を含む。）から末端のイソシアネート基を除いた基であることが好ましく、二官能イソシアネート化合物が多量化した多量化体（多官能アルコール化合物のアダクト体を含む。）から末端のイソシアネート基を除いた基であることがより好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートが多量化した多量化体（多官能アルコール化合物のアダクト体を含む。）から末端のイソシアネート基を除いた基であることが特に好ましい。

【0178】

式（I）における X の分子量は、機上現像性及び耐刷性の観点から、 $100 \sim 1,000$

0 が好ましく、150～800であることがより好ましく、150～500であることが特に好ましい。

【0179】

式(I)のYにおけるエチレン性不飽和基としては特に制限はなく、反応性、機上現像性、及び耐刷性の観点から、ビニルフェニル基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリル基、(メタ)アクリロキシ基、及び(メタ)アクリルアミド基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基であることが好ましい。上記と同様の観点から、式(I)のYにおけるエチレン性不飽和基としては、ビニルフェニル基、(メタ)アクリロキシ基、及び(メタ)アクリルアミド基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基であることがより好ましく、(メタ)アクリロキシ基であることが更に好ましい。即ち、式(I)のYにおけるエチレン性不飽和基は、機上現像性及び耐刷性の観点から、(メタ)アクリロキシ基を含むことが好ましい。

10

【0180】

式(I)におけるYは、3つ以上の(メタ)アクリロキシ基を有する基であることが好ましく、5つ以上の(メタ)アクリロキシ基を有する基であることがより好ましく、5つ以上12つ以下の(メタ)アクリロキシ基を有する基であることが更に好ましい。

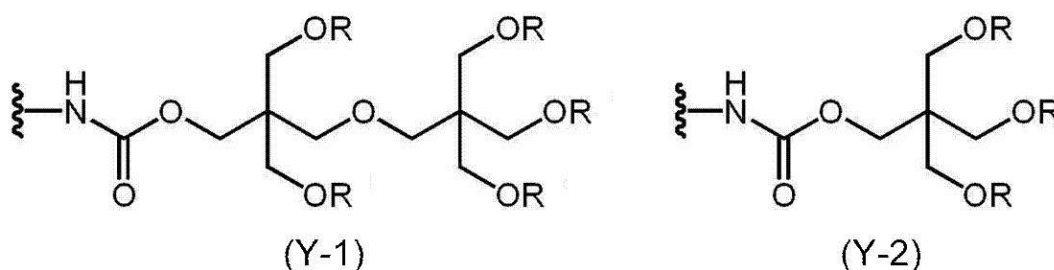
【0181】

式(I)におけるYは、機上現像性及び耐刷性の観点から、下記式(Y-1)又は式(Y-2)で表される構造を有していてもよい。

【0182】

20

【化28】



【0183】

30

式(Y-1)及び式(Y-2)中、Rは、各々独立に、アクリル基又はメタクリル基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

【0184】

式(Y-1)又は式(Y-2)においては、Rは全て同じ基であることが好ましい。また、式(Y-1)又は式(Y-2)においては、Rは、アクリル基であることが好ましい。

【0185】

更に、式(I)におけるn個のYは、全て同じ基であることが好ましい。

【0186】

式(I)におけるYの分子量は、機上現像性及び耐刷性の観点から、200以上1,000以下であることが好ましく、250以上800以下であることがより好ましい。

40

【0187】

式(I)におけるnは2以上の整数であり、機上現像性及び耐刷性の観点から、2～3であることがより好ましい。

【0188】

Xの分子量/(Yの分子量×n)は1以下であり、機上現像性及び耐刷性の観点から、0.01～0.8であることが好ましく、0.1～0.5であることがより好ましい。

【0189】

重合性化合物B1の構造は、上述のように、多官能イソシアネート化合物の多量化体(アダクト体を含む。)の末端イソシアネート基を、エチレン性不飽和基を有する化合物により封止した構造が好ましく挙げられる。中でも、多官能イソシアネート化合物の多量化

50

体としては、2官能イソシアネート化合物の多量化体が好ましい。

【0190】

また、重合性化合物B1は、機上現像性及び耐刷性の観点から、多官能イソシアネート化合物が多量化した多量化体の末端イソシアネート基に、ヒドロキシ基（水酸基ともいう）を末端に有する多官能エチレン性不飽和化合物を反応させてなる化合物であることが好ましい。また、上記と同様の観点から、重合性化合物B1は、2官能イソシアネート化合物が多量化した多量化体（多官能アルコール化合物のアダクト体を含む）の末端イソシアネート基に、ヒドロキシ基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を反応させてなる化合物であることがより好ましい。更に、上記と同様の観点から、重合性化合物B1は、ヘキサメチレンジイソシアネートが多量化した多量化体（多官能アルコール化合物のアダクト体を含む）の末端イソシアネート基に、ヒドロキシ基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を反応させてなる化合物であることが特に好ましい。

10

【0191】

上記多官能イソシアネート化合物としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、脂肪族多官能イソシアネート化合物であってもよいし、芳香族多官能イソシアネート化合物であってもよい。上記多官能イソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2,7-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,3-フェニレンジイソシアナート、トリレン-2,4-ジイソシアナート、トリレン-2,6-ジイソシアナート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2,2-ビス（4-イソシアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジイソシアナトナフタレン、これらのポリイソシアネートのダイマー、トリマー（イソシアヌレート結合）等が好ましく挙げられる。また、上記のポリイソシアネート化合物と公知のアミン化合物とを反応させたビウレット体を用いてもよい。

20

また、上記ヒドロキシ基を有する多官能エチレン性不飽和化合物は、ヒドロキシ基を有する3官能以上のエチレン性不飽和化合物であることが好ましく、ヒドロキシ基を有する5官能以上のエチレン性不飽和化合物であることがより好ましい。上記ヒドロキシ基を有する多官能エチレン性不飽和化合物は、ヒドロキシ基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。

30

【0192】

重合性化合物B1は、機上現像性及び耐刷性の観点から、アダクト構造、ビウレット構造、及びイソシアヌレート構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有することが好ましい。上記と同様の観点から、重合性化合物B1は、トリメチロールプロパンアダクト構造、ビウレット構造、及びイソシアヌレート構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有することがより好ましく、トリメチロールプロパンアダクト構造を有することが特に好ましい。

【0193】

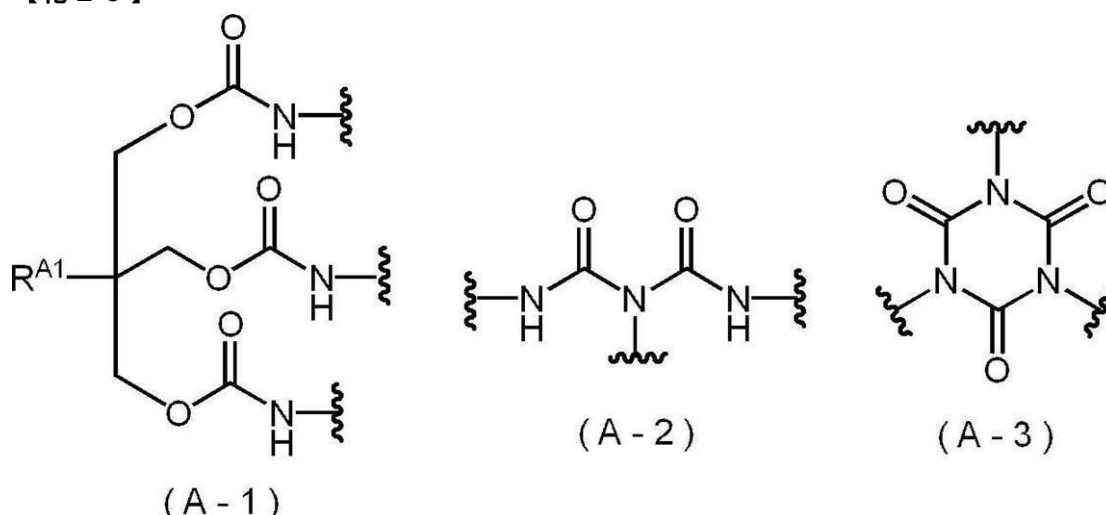
重合性化合物B1は、機上現像性及び耐刷性の観点から、下記式（A-1）～式（A-3）のいずれかで表される構造を有することが好ましく、下記式（A-1）で表される構造を有することがより好ましい。

40

【0194】

50

【化 29】



10

【0195】

式 (A-1) 中、 R^{A1} は、水素原子、又は、炭素数 1～8 のアルキル基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

【0196】

式 (A-1) における R^{A1} は、機上現像性及び耐刷性の観点から、水素原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましく、エチル基であることが特に好ましい。

20

【0197】

重合性化合物 B 1 は、機上現像性及び耐刷性の観点から、ウレタン基を有する (メタ) アクリレート化合物、即ち、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーであることが好ましい。

【0198】

重合性化合物 B 1 は、エチレン性不飽和結合価が 5.0 mmol/g 以上であれば、ポリエステル結合を有するオリゴマー (以降、ポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマーともいう) であってもよいし、エポキシ残基を有するオリゴマー (以降、エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマーともいう) であってもよい。

30

ここで、エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマー中のエポキシ残基は、既述の通りである。

【0199】

重合性化合物 B 1 であるポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマーにおけるエチレン性不飽和基の数は、3 以上であることが好ましく、6 以上であることが更に好ましい。

【0200】

重合性化合物 B 1 であるエポキシ (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、化合物内にヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。また、エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマーにおけるエチレン性不飽和基の数は、2～6 であることが好ましく、2～3 であることがより好ましい。上記エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、例えば、エポキシ基を有する化合物にアクリル酸を反応することにより得ることができる。

40

【0201】

重合性化合物 B 1 の分子量 (分子量分布を有する場合には、重量平均分子量) としては、1,000 超であればよく、1,100～10,000 が好ましく、1,100～5,000 がより好ましい。

【0202】

重合性化合物 B 1 は、合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

重合性化合物 B 1 の具体例としては、例えば、以下に挙げる市販品が挙げられるが、本

50

開示にて用いられる重合性化合物 B 1 はこれらに限定されるものではない。なお、カッコ内には、エチレン性不飽和基の官能基数（又は平均官能基数）及び $C=C$ 価を示した。

重合性化合物 B 1 の具体例としては、新中村化学工業（株）製の U-10HA（官能基数：10、 $C=C$ 価：8 mmol/g）、U-15HA（官能基数：15、 $C=C$ 価：6 mmol/g）、共栄社化学（株）製の UA-510H（官能基数：10、 $C=C$ 価：8 mmol/g）、ダイセル・オルネクス（株）製の KRM8452（官能基数：10、 $C=C$ 価：7 mmol/g）、サートマー社製の CN8885NS（官能基数：9、 $C=C$ 価：6 mmol/g）、CN9013NS（官能基数：9、 $C=C$ 価：6 mmol/g）等のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが挙げられる。

また、重合性化合物 B 1 の具体例としては、新中村化学工業（株）製の NKオリゴ E A-7420/PGMAc（官能基数：10～15、 $C=C$ 価：5 mmol/g）、サートマー社製の CN153（ $C=C$ 価：5 mmol/g）等のエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーが挙げられる。

更に、重合性化合物 B 1 の具体例としては、サートマー社製の CN2267（ $C=C$ 価：5 mmol/g）等のポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーが挙げられる。

【0203】

重合性化合物 B 1 を用いる場合、画像記録層における重合性化合物 B の全質量に対する上記重合性化合物 B 1 の含有量は、10質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることが更に好ましい。

【0204】

重合性化合物 B は、上記オリゴマー及び重合性化合物 B 1 以外の化合物を含んでいてもよい。

重合性化合物 B としてのオリゴマー以外の化合物は、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が 1,000 未満の低分子化合物であることが好ましい。

重合性化合物 B としての低分子化合物は、単量体、2量体、3量体、又は、それらの混合物などの化学的形態であってもよい。

また、重合性化合物 B としての低分子化合物は、耐薬品性の観点から、エチレン性不飽和基を 3 つ以上有する化合物、及び、イソシアヌル環構造を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも一方の化合物であることが好ましい。

【0205】

重合性化合物 B としての低分子化合物は、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が 50 以上 1,000 未満であればよく、50 以上 600 未満であることが好ましく、耐薬品性及び機上現像カスの抑制性に優れる観点から、100～600 であることが好ましく、200～600 であることがより好ましく、300～600 であることが更に好ましい。

【0206】

重合性化合物 B が上記低分子化合物を含む場合、耐薬品性及び機上現像カスの抑制性の観点から、上記オリゴマーと低分子化合物との比（オリゴマー／低分子化合物）は、質量基準で、10/1～1/10 であることが好ましく、10/1～3/7 であることがより好ましく、10/1～7/3 であることが更に好ましい。

【0207】

重合性化合物 B としての低分子化合物の例には、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）、そのエステル類又はアミド類が挙げられ、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、又は、アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和力

10

20

30

40

50

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可能である。これらは、特表 2006-508380 号公報、特開 2002-287344 号公報、特開 2008-256850 号公報、特開 2001-342222 号公報、特開平 9-179296 号公報、特開平 9-179297 号公報、特開平 9-179298 号公報、特開 2004-294935 号公報、特開 2006-243493 号公報、特開 2002-275129 号公報、特開 2003-64130 号公報、特開 2003-280187 号公報、特開平 10-333321 号公報等に記載されている。

10

【0208】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、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ある。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ある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

20

【0209】

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た 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

30

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

式 (M) 中、 $\text{R}^{\text{M}4}$ 及び $\text{R}^{\text{M}5}$ は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0210】

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

40

【0211】

(重合性化合物 B2)

重合性化合物 B としては、低分子化合物として、エチレン性不飽和結合基を 1 つ又は 2 つ有する化合物 (以下、重合性化合物 B2 とする) を含んでいてもよい。

50

重合性化合物 B 2 が有するエチレン性不飽和基の好ましい態様は、重合性化合物 B 1 におけるエチレン性不飽和基と同様である。

また、重合性化合物 B 2 は、機上現像性の低下を抑制する観点から、エチレン性不飽和結合基を 2 つ有する化合物（即ち、2 官能の重合性化合物）であることが好ましい。

【0212】

重合性化合物 B 2 としては、機上現像性及び耐刷性の観点から、メタクリレート化合物、即ち、メタクリロキシ基を有する化合物であることが好ましい。

【0213】

重合性化合物 B 2 としては、機上現像性の観点から、アルキレンオキシ構造又はウレタン結合を含むことが好ましい。

【0214】

重合性化合物 B 2 の分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）としては、50 以上 1,000 未満であることが好ましく、200～900 であることがより好ましく、250～800 であることが更に好ましい。

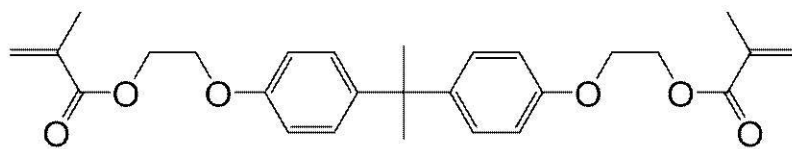
【0215】

重合性化合物 B 2 の具体例を以下に挙げるが、本開示にて用いられる重合性化合物 B 2 はこれらに限定されるものではない。なお、下記（2）の化合物中、例えば、 $n + m = 10$ である

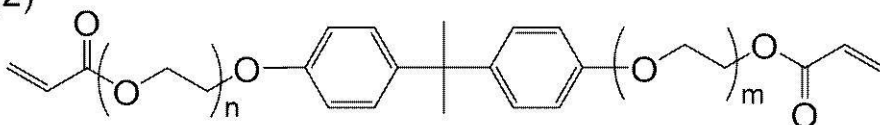
【0216】

【化30】

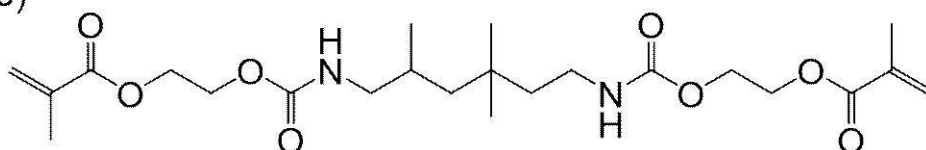
(1)



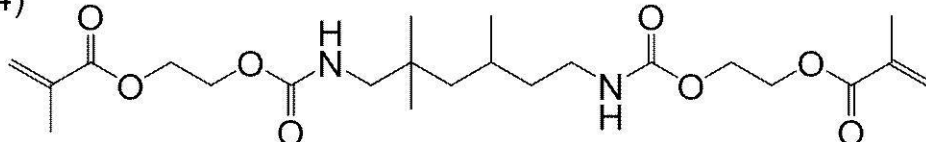
(2)



(3)



(4)



【0217】

重合性化合物 B 2 としては、以下に示す市販品を用いてもよいが、本開示にて用いられる重合性化合物 B 2 はこれらに限定されるものではない。

重合性化合物 B 2 の具体例としては、新中村化学工業（株）製の B P E - 8 0 N（上記（1）の化合物）、B P E - 1 0 0、B P E - 2 0 0、B P E - 5 0 0、サートマー社製の C N 1 0 4（上記（1）の化合物）等のエトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレートが挙げられる。

また、重合性化合物 B 2 の具体例としては、新中村化学工業（株）製の A - B P E - 1 0（上記（2）の化合物）、A - B P E - 4 等のエトキシ化ビスフェノール A ジアクリレートが挙げられる。

更に、重合性化合物 B 2 の具体例としては、A Z E l e c t r o n i c s 社製の F S T 5 1 0 等の 2 官能メタクリレートが挙げられる。

【0218】

ここで、上記「F S T 5 1 0」は、1モルの 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと 2モルのヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物あって、上記 (3) の化合物のメチルエチルケトン 8 2 質量% 溶液である。

【0219】

重合性化合物 B 2 を用いる場合、画像記録層における重合性化合物 B の全質量に対する上記重合性化合物 B 2 の含有量は、10 質量% ~ 100 質量% であることが好ましく、50 質量% ~ 100 質量% であることがより好ましく、80 質量% ~ 100 質量% であることが更に好ましい。

10

【0220】

重合性化合物 B の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、任意に設定できる。

つまり、重合性化合物 B は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

重合性化合物 B の含有量は、画像記録層の全質量に対して、好ましくは 5 質量% ~ 75 質量%、より好ましくは 10 質量% ~ 70 質量%、特に好ましくは 15 質量% ~ 60 質量% である。

【0221】

本開示において、重合性化合物 B としては、重合性樹脂粒子 A との反応性の観点から、エチレン性不飽和結合当量が、300 g / m o l 以下の化合物が好ましく、150 g / m o l 以下である化合物が好ましい。

20

また、重合性化合物 B のエチレン性不飽和結合当量の下限としては、例えば、50 g / m o l が挙げられる。

ここで、エチレン性不飽和結合当量とは、分子量 (g / m o l) をエチレン性不飽和基の数で除した値である。

【0222】

本開示において、重合性化合物 B としては、重合性樹脂粒子 A との反応性の観点から、分子量が 2, 500 以下 (より好ましくは、100 ~ 2, 500) の化合物であることが好ましい。

30

【0223】

重合性化合物 B が、エチレン性不飽和結合当量が 300 g / m o l 以下及び / 又は分子量が 2, 500 以下 (より好ましくは、100 ~ 2, 500) の化合物である場合、版飛びを発生しにくくする観点から、画像記録層の全質量に対して、15 質量% ~ 80 質量% であることが好ましく、15 質量% ~ 70 質量% であることがより好ましく、20 質量% ~ 65 質量% であることが更に好ましい。

【0224】

本開示において、画像記録層に占める重合性樹脂粒子 A 及び重合性化合物 B の総量の割合は、40 質量% ~ 90 質量% が好ましく、50 質量% ~ 85 質量% がより好ましく、50 質量% ~ 80 質量% が更に好ましい。

40

【0225】

[重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤を含有することが好ましい。

重合性開始剤としては、特に制限はなく、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤等が挙げられる。

中でも、重合開始剤は、少なくとも電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

【0226】

(電子受容型重合開始剤)

画像記録層は、版飛びを発生しにくくする観点から、電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

50

本開示に用いられる電子受容型重合開始剤は、光、熱又はその両方のエネルギーによりラジカル、カチオン等の重合開始種を発生する化合物であって、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、光重合開始剤などを適宜選択して用いることができる。

電子受容型重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、オニウム化合物がより好ましい。

また、電子受容型重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤であることが好ましい。

電子受容型重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化合物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ化合物、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、(h)ジスルホン化合物、(i)オキシムエステル化合物、及び(j)オニウム化合物が挙げられる。

上記電子受容型重合開始剤の中でも好ましいものとして、硬化性の観点から、(i)オキシムエステル化合物及び(j)オニウム化合物が挙げられる。

【0227】

(a)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。

(b)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。

(c)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を使用することができる。

(d)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。

(e)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。

(f)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を挙げることができる。

(g)ヘキサアリア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。

(h)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。

(i)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。

【0228】

本開示においては、電子受容型重合開始剤は、(j)オニウム化合物であることが特に好ましい。

以下、(j)オニウム化合物について詳細に説明する。

(j)オニウム化合物としては、版飛びを発生しにくくする観点から、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物、又はアジニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩化合物又はスルホニウム塩化合物がより好ましく、ヨードニウム塩化合物が更に好ましい。

これら化合物の具体例を以下に示すが、本開示はこれに限定されるものではない。

【0229】

ヨードニウム塩化合物の例としては、ジアリアルヨードニウム塩化合物が好ましく、特に電子供与性基、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化合物がより好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩化合物が好ましい。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

10

20

30

40

50

エトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート等が挙げられる。

【0230】

スルホニウム塩化合物の例としては、トリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、特に電子求引性基、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化合物が好ましく、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化合物が更に好ましい。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等が挙げられる。

【0231】

また、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物の対アニオンとしては、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが好ましく、スルホンイミドアニオンがより好ましい。

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

また、スルホンイミドアニオンとしては、ビスアリールスルホンイミドアニオンが好ましい。

スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、Phはフェニル基を、Meはメチル基を、Etはエチル基を、それぞれ表す。

【0232】

10

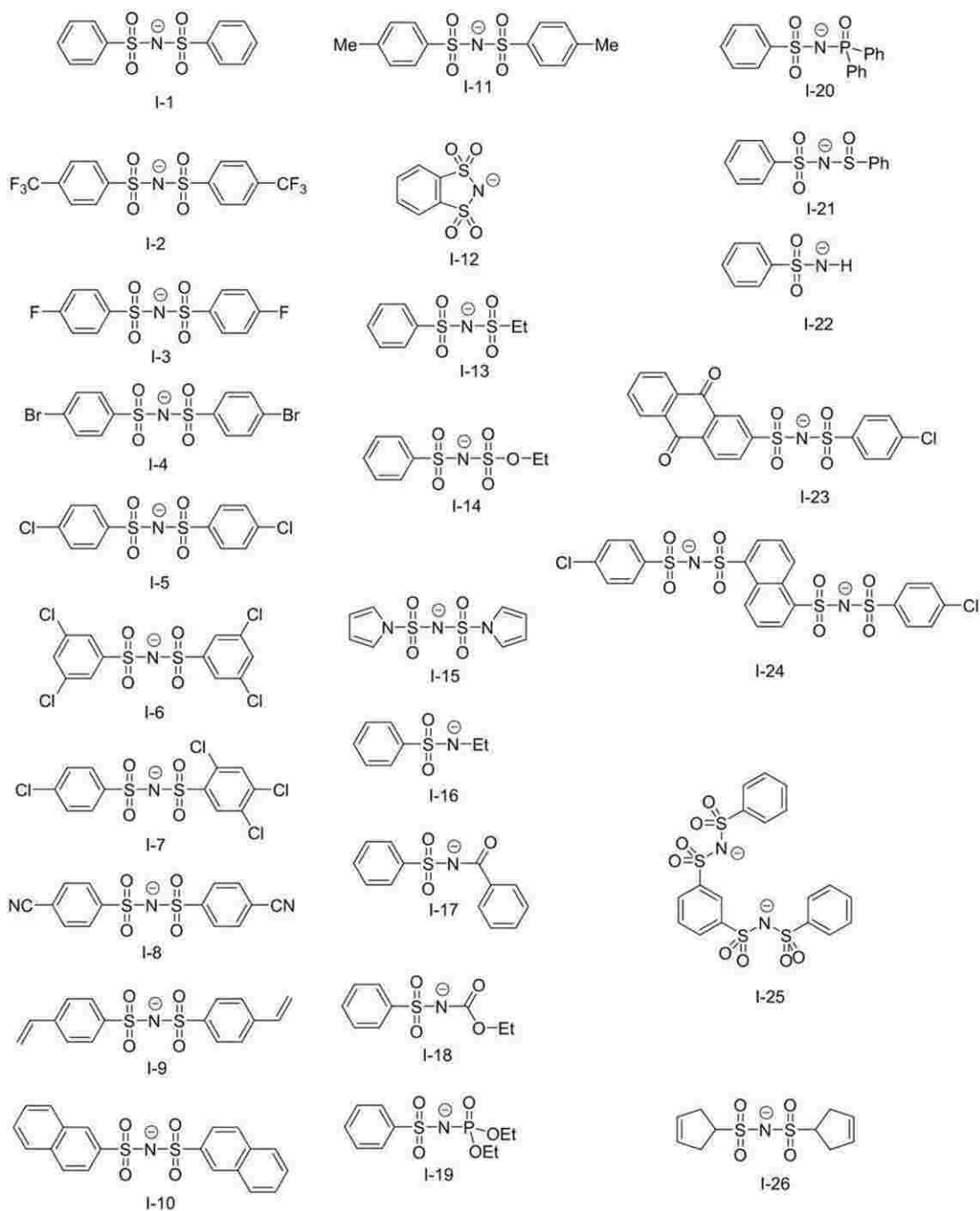
20

30

40

50

【化 3 1】

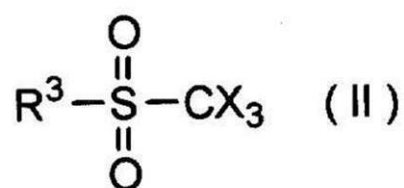


【 0 2 3 3 】

また、上記電子受容型重合開始剤は、現像性、及び、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、下記式(II)で表される化合物を含んでもよい。

【 0 2 3 4 】

【化 3 2】



【 0 2 3 5 】

式(II)中、Xはハロゲン原子を表し、R³はアリール基を表す。

【0236】

式(II)におけるXとしては、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

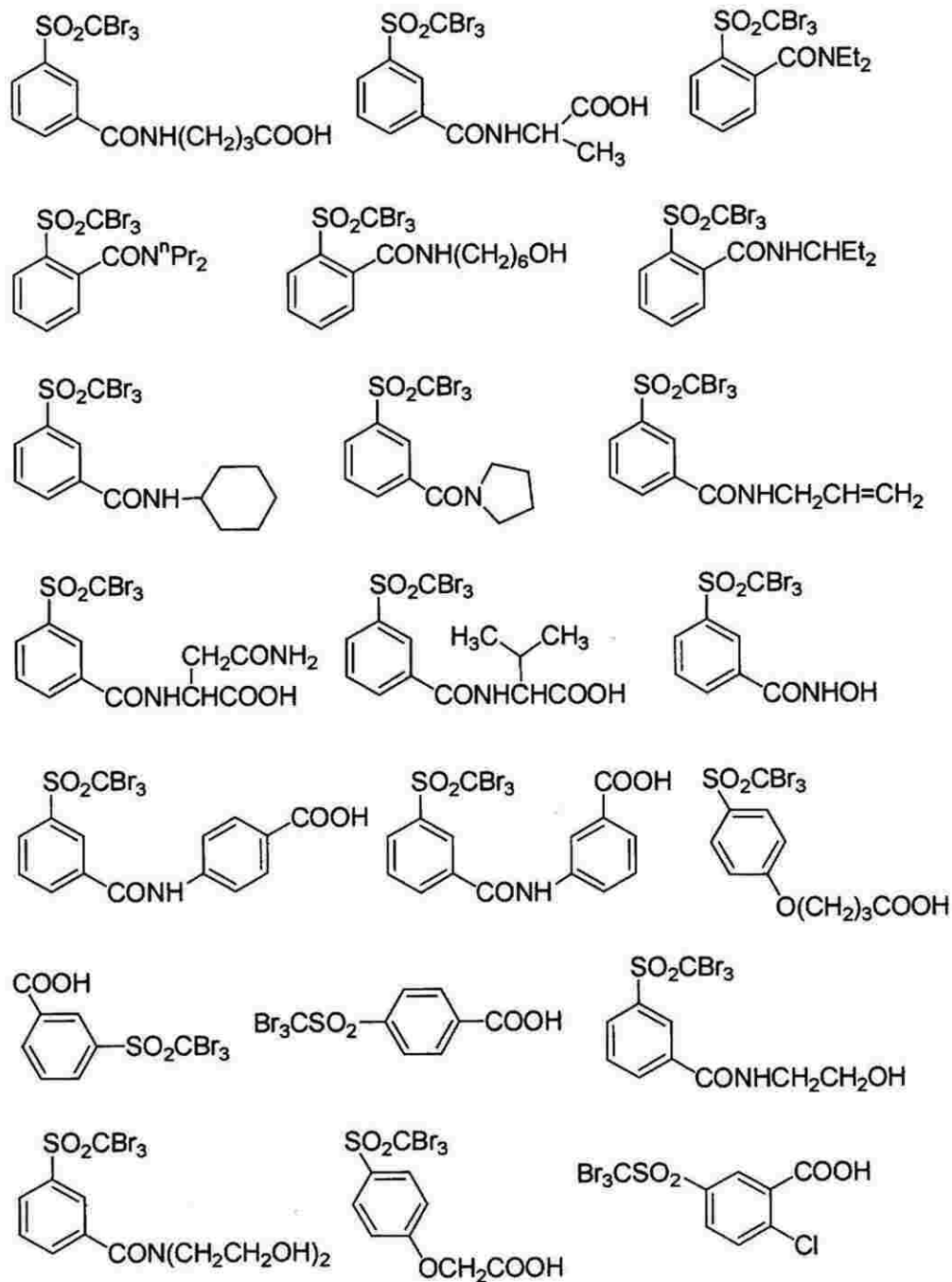
また、式(II)において、R³としては、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基が好ましい。

【0237】

上記式(II)で表される電子受容型重合開始剤の具体例としては、下記式に示す化合物などが挙げられるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【0238】

【化33】



10

20

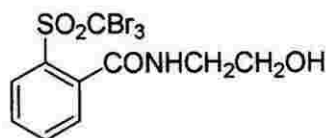
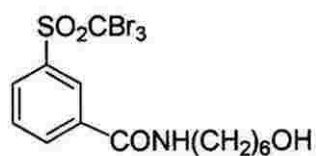
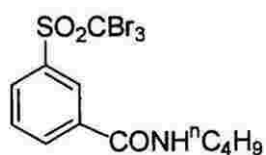
30

40

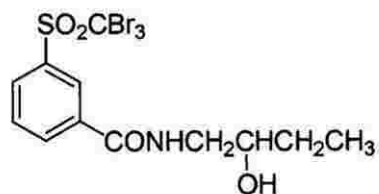
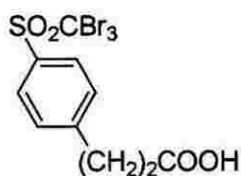
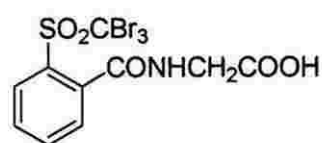
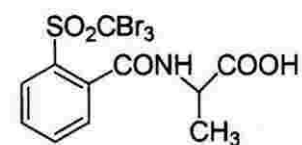
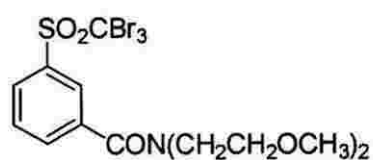
50

【 0 2 3 9 】

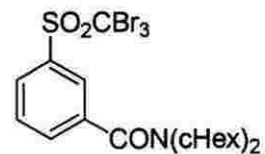
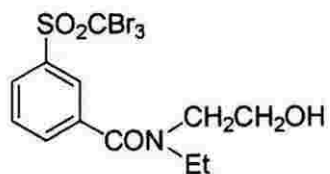
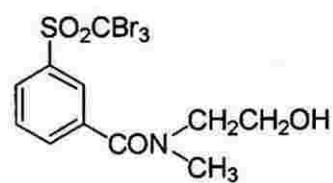
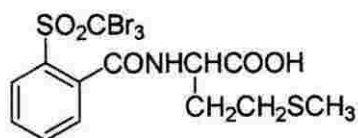
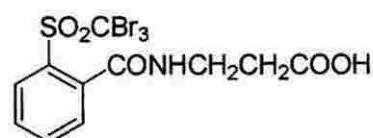
【 化 3 4 】



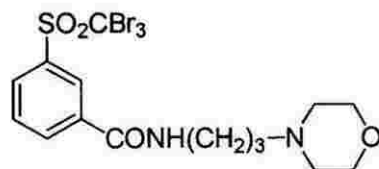
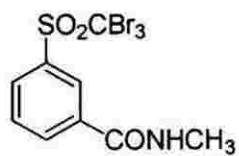
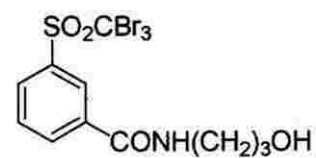
10



20



30

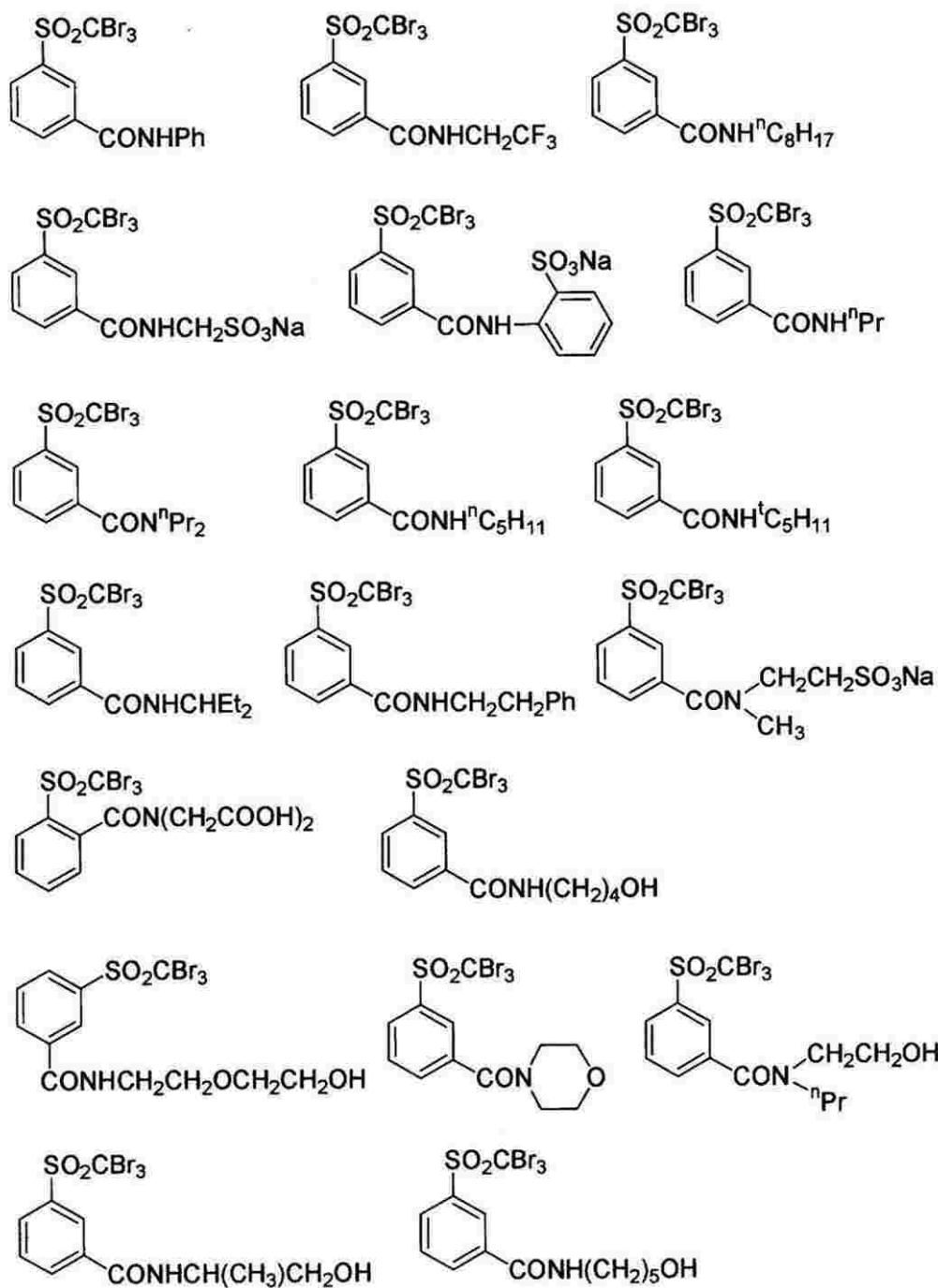


40

【 0 2 4 0 】

50

【化 3 5】



【 0 2 4 1】

10

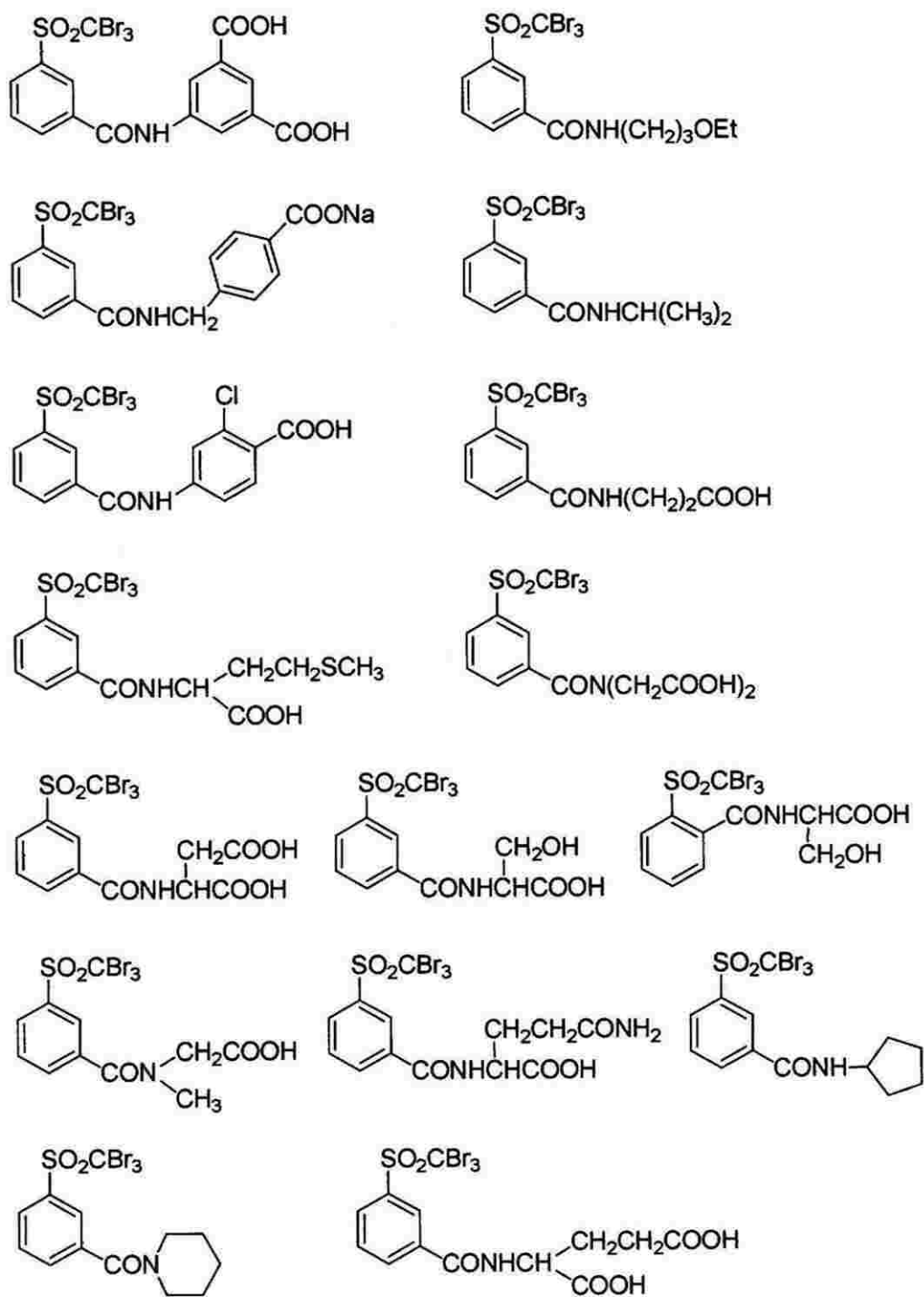
20

30

40

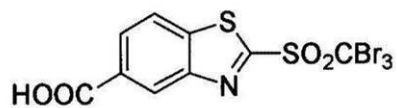
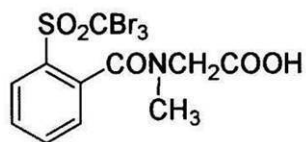
50

【化 3 7】

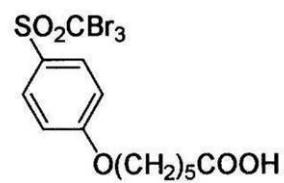
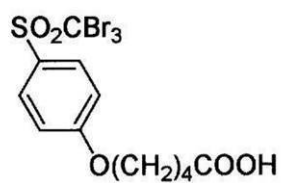
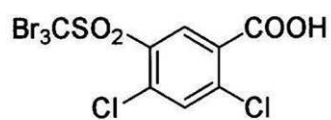
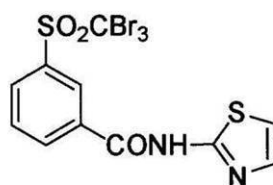
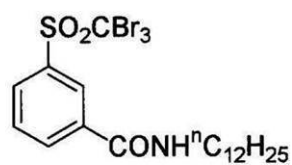


【 0 2 4 3】

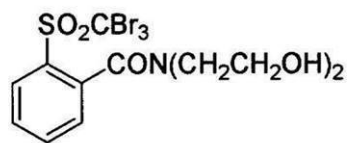
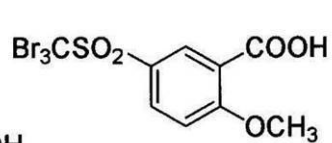
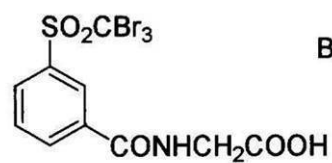
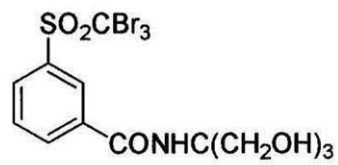
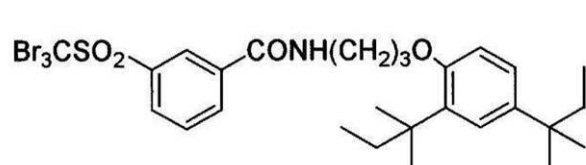
【化 3 8】



10



20



30

【 0 2 4 4】

40

50

【化 3 9】



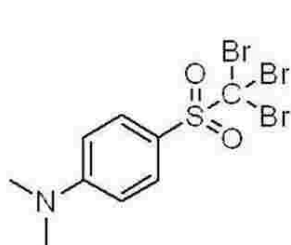
(IS-1)



(IS-2)



(IS-3)



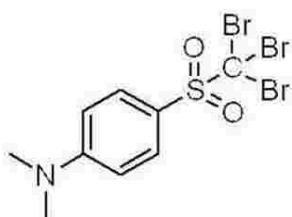
(IS-4)



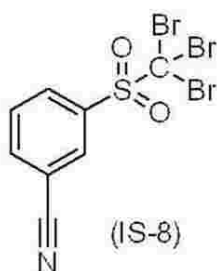
(IS-5)



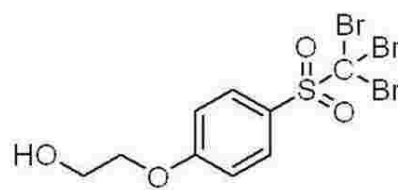
(IS-6)



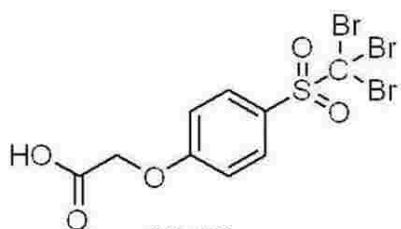
(IS-7)



(IS-8)



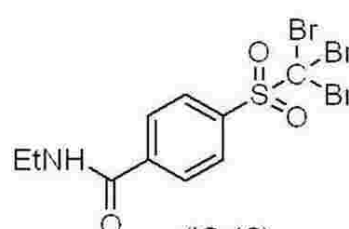
(IS-9)



(IS-10)



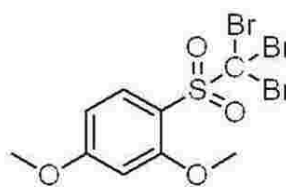
(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

【0245】

電子受容型重合開始剤の最低空軌道（LUMO）は、版飛びを発生しにくくする観点から、 -3.00 eV 以下であることが好ましく、 -3.02 eV 以下であることがより好ましい。

また、電子受容型重合開始剤のLUMOの下限としては、 -3.80 eV 以上であることが好ましく、 -3.60 eV 以上であることがより好ましい。

【0246】

電子受容型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、 $0.1\text{ 質量}\%$ ～ $50\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $0.5\text{ 質量}\%$ ～ $30\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 0

10

20

30

40

50

． 8 質量%～20 質量%であることが特に好ましい。

【0247】

(電子供与型重合開始剤)

重合開始剤としては、平版印刷版における耐薬品性、及び、版飛びの抑制に寄与する観点から、電子供与型重合開始剤を更に含むことが好ましく、電子供与型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤の両方を含むことがより好ましい。

電子供与型重合開始剤としては、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。

(ii) 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。

(iii) 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。

(iv) 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。

【0248】

電子供与型重合開始剤の中でも、画像記録層は、ボレート化合物を含有することが好ましい。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、化合物の安定性の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート化合物が特に好ましい。

ボレート化合物が有する対カチオンとしては、特に制限はないが、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であることが好ましく、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であることがより好ましい。また、ボレート化合物が有する対カチオンとしては、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウムイオンも好適なものとして挙げられる。

【0249】

ボレート化合物として具体的には、ナトリウムテトラフェニルボレートが好ましく挙げられる。

【0250】

また、本開示に用いられる電子供与型重合開始剤の最高被占軌道（HOMO）は、版飛びを発生しにくくする観点から、 -6.00 eV 以上であることが好ましく、 -5.95 eV 以上であることがより好ましく、 -5.93 eV 以上であることが更に好ましい。

また、電子供与型重合開始剤のHOMOの上限としては、 -5.00 eV 以下であることが好ましく、 -5.40 eV 以下であることがより好ましい。

【0251】

本開示において、最高被占軌道（HOMO）及び最低空軌道（LUMO）の計算は、以下の方法により行う。

まず、計算対象となる化合物における対アニオンは無視する。

量子化学計算ソフトウェアGaussian 09を用い、構造最適化はDFT（B3LYP/6-31G（d））で行う。

MO（分子軌道）エネルギー計算は、上記構造最適化で得た構造でDFT（B3LYP/6-31+G（d，p）/CPCM（solvent=methanol））で行う。

上記MOエネルギー計算で得られたMOエネルギーEbare（単位：hartree）を以下の公式により、本開示においてHOMO及びLUMOの値として用いるEscala

10

20

30

40

50

$l e d$ (単位: $e V$) へ変換する。

$$E s c a l e d = 0.823168 \times 27.2114 \times E b a r e - 1.07634$$

なお、 27.2114 は単に $h a r t r e e$ を $e V$ に変換するための係数であり、 0.823168 と -1.07634 とは調節係数であり、計算対象となる化合物の $H O M O$ と $L U M O$ とを計算が実測の値に合うように定める。

【0252】

以下に電子供与型重合開始剤の好ましい具体例として、 $B-1 \sim B-8$ 及び他の化合物を示すが、これらに限定されないことは、言うまでもない。また、下記化学式において、 $B u$ は n -ブチル基を表し、 Z は対カチオンを表す。

Z^+ で表される対カチオンとしては、 $N a^+$ 、 K^+ 、 $N^+(B u)_4$ 等が挙げられる。また、 Z^+ で表される対カチオンとしては、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウムイオンであってもよい。

【0253】

10

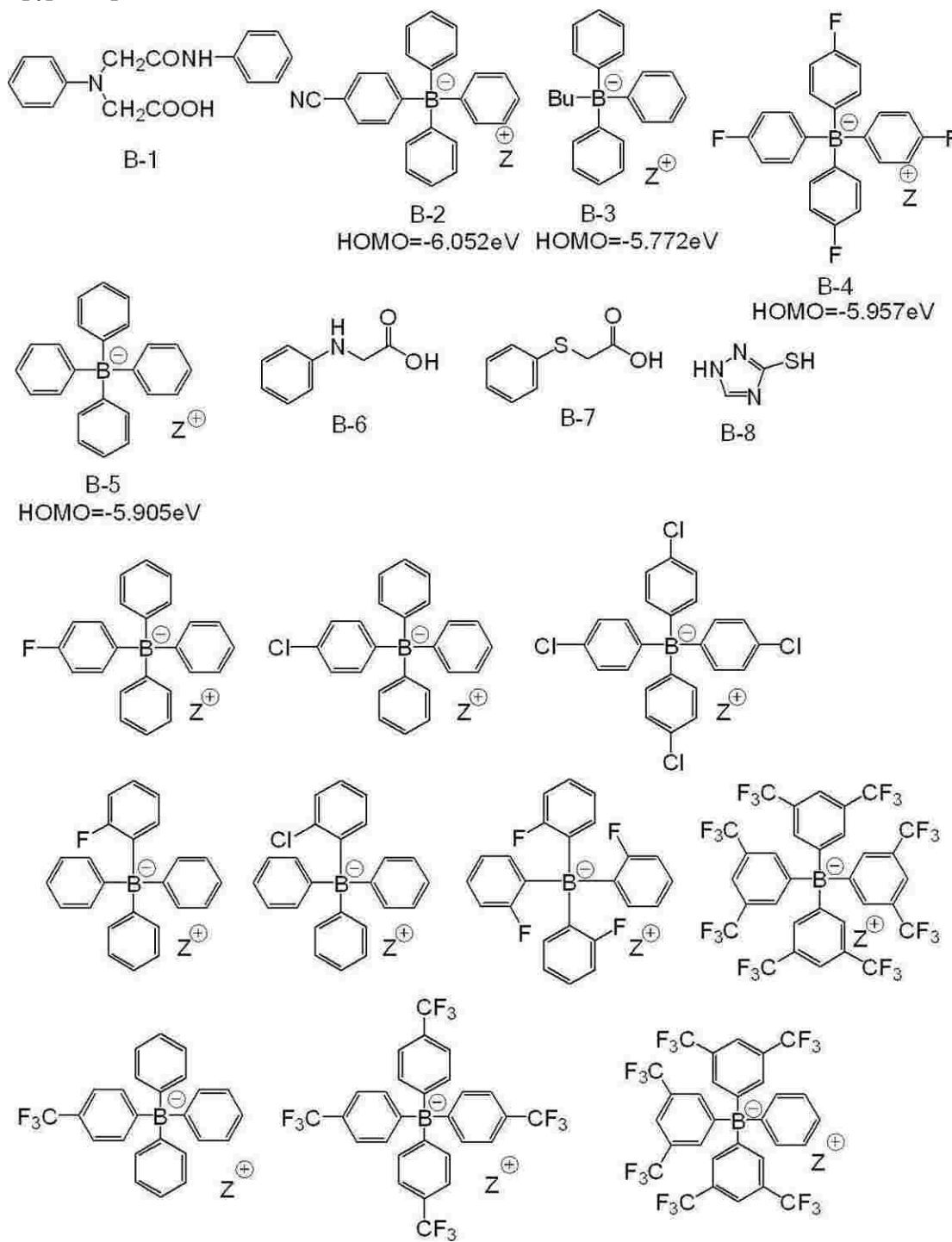
20

30

40

50

【化 4 0】



【 0 2 5 4】

10

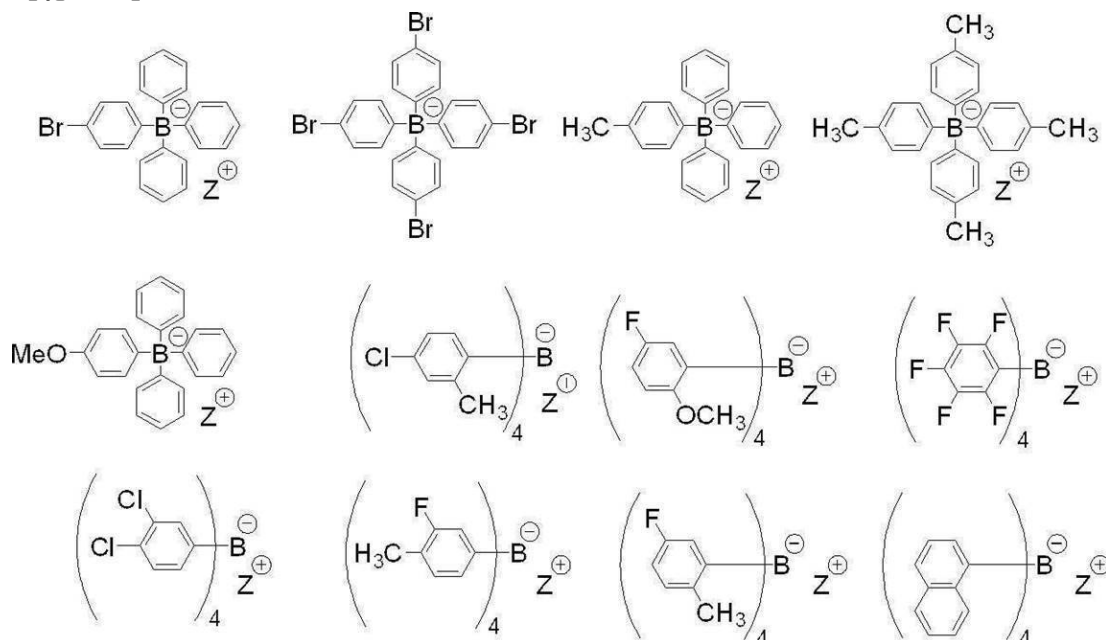
20

30

40

50

【化 4 1】



10

【 0 2 5 5 】

電子供与型重合開始剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

20

電子供与型重合開始剤の含有量は、反応性を高める観点から、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～10質量%が好ましく、1.0質量%～10質量%がより好ましく、3.0質量%～7.0質量%が更に好ましい。

【 0 2 5 6 】

また、本開示における好ましい態様の一つは、上記電子受容型重合開始剤と、上記電子供与型重合開始剤と、が塩を形成している態様である。

具体的には、例えば、上記オニウム化合物が、オニウムイオンと、上記電子供与型重合開始剤におけるアニオン（例えば、テトラフェニルボレートアニオン）との塩である態様が挙げられる。また、より好ましくは、上記ヨードニウム塩化合物におけるヨードニウムカチオン（例えば、ジ-*p*-トリルヨードニウムカチオン）と、上記電子供与型重合開始剤におけるボレートアニオンとが塩を形成した、ヨードニウムボレート化合物が挙げられる。

30

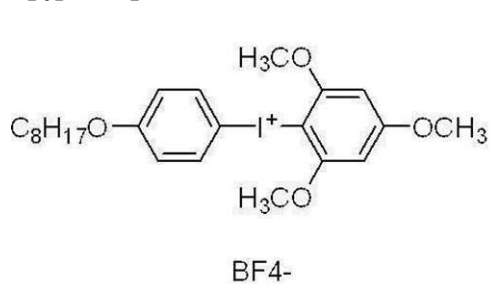
上記電子受容型重合開始剤と上記電子供与型重合開始剤とが塩を形成している態様の具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 5 7 】

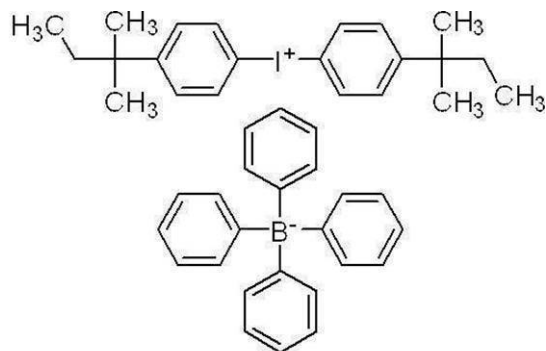
40

50

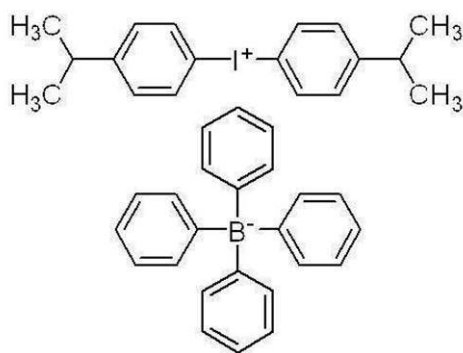
【化 4 2】



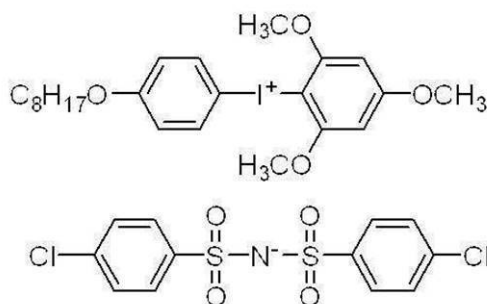
(IA-1)



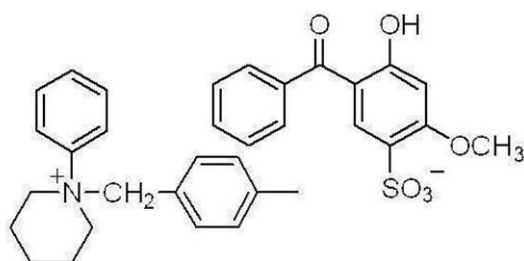
(IA-2)



(IA-3)



(IA-4)



(IA-5)

【 0 2 5 8 】

本開示において、画像記録層が、オニウムイオンと、上述の電子供与型重合開始剤におけるアニオンと、を含む場合、画像記録層は電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤を含むものとする。

【 0 2 5 9 】

〔赤外線吸収剤〕

本開示における画像記録層は、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

赤外線吸収剤として用いられる染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、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。

【 0 2 6 0 】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。中で

10

20

30

40

50

も、シアニン色素が特に好ましい。

【0261】

上記赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素又は窒素原子を有するカチオン性のポリメチン色素であることが好ましい。カチオン性のポリメチン色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

【0262】

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に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落0016～0021、特開2002-040638号公報の段落0012～0037に記載の化合物等が挙げられる。シアニン色素の具体例として好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034～0041、又は特開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、又は特開2012-206495号公報の段落0105～0113に記載の化合物が挙げられる。

また、シアニン色素としては、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。

【0263】

赤外線吸収剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

上記画像記録層中の赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～10.0質量%が好ましく、0.5質量%～5.0質量%がより好ましい。

【0264】

－電子供与型重合開始剤と赤外線吸収剤との関係－

本開示における画像記録層は、版飛びを発生しにくくする観点から、上記電子供与型重合開始剤及び上記赤外線吸収剤を含有し、上記赤外線吸収剤のHOMOから上記電子供与型重合開始剤のHOMOを減じた値が0.70eV以下であることが好ましく、0.70eV～-0.10eVであることがより好ましい。

なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

【0265】

－赤外線吸収剤及び電子受容型重合開始剤の好ましい態様－

本開示における赤外線吸収剤としては、版飛びを発生しにくくする観点から、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が16以上であり、 δp が16～32であり、且つ、 δh が δp の60%以下である有機アニオンを有することが好ましい態様である。

本開示における電子受容型重合開始剤としては、版飛びを発生しにくくする観点から、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が16以上であり、 δp が16～32であり、且つ、 δh が δp の60%以下である有機アニオンを有することが好ましい態様である。

【0266】

ここで、本開示におけるハンセンの溶解度パラメータにおける δd 、 δp 、及び δh は、ハンセン(Hansen)の溶解度パラメータにおける分散項 δd [単位: MPa^{0.5}]、極性項 δp [単位: MPa^{0.5}]、及び水素結合項 δh [単位: MPa^{0.5}]を用いる。ここで、ハンセン(Hansen)の溶解度パラメータは、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された溶解度パラメータを、分散項 δd 、極性項 δp 、及び水素結合項 δh の3成分に分割し、3次元空間に表したものである。

ハンセン(Hansen)の溶解度パラメータの詳細については、Charles M. Hansen著の文献「Hansen Solubility Parameters」；

10

20

30

40

50

A Users Handbook (CRC Press, 2007)」に記載されている。
【0267】

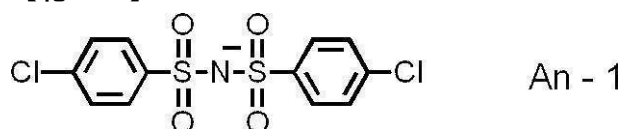
本開示において、上記有機アニオンのハンセンの溶解度パラメータにおける δd 、 δp 、及び δh は、コンピュータソフトウェア「Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP ver. 4.1.07)」を用いることにより、その化学構造から推算した値である。

【0268】

ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が16以上であり、 δp が16～32であり、且つ、 δh が δp の60%以下である有機アニオンの具体例としては、以下に示すものが好適に挙げられるが、これらに限定されないことは言うまでもない。

【0269】

【化43】



【0270】

[バインダーポリマー]

本開示における画像記録層は、バインダーポリマーを含有してもよい。

バインダーポリマーとしては、公知の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマーが制限なく用いることができる。

【0271】

本開示にて用いられるバインダーポリマーは、例えば、経時による機上現像性の低下を抑制する観点から、ガラス転移温度(T_g)が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることが更に好ましく、90℃以上であることが特に好ましい。

また、バインダーポリマーのガラス転移温度の上限としては、画像記録層への水の浸み込みやすさの観点から、200℃が好ましく、120℃以下がより好ましい。

【0272】

上記のガラス転移温度を有するバインダーポリマーとしては、経時による機上現像性の低下をより抑制する観点から、ポリビニルアセタールが好ましい。

【0273】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化させて得られた樹脂である。

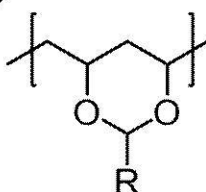
特に、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、ブチルアルデヒドでアセタール化（即ち、ブチラル化）したポリビニルブチラルが好ましい。

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化することで、下記(a)で表される構成単位を含むことが好ましい。

【0274】

【化44】

(a)



【0275】

ここで、Rとしては、アセタール化に用いられたアルデヒドの残基を表す。

Rとしては、水素原子、アルキル基等の他、後述するエチレン性不飽和基が挙げられる。

【0276】

上記（a）で表される構成単位の含有量（上記（a）で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量ともいう。また、アセタール化度ともいう。）としては、ポリビニルアセタールの全構成単位（主鎖の全エチレン基量）に対して、50mol%～90mol%が好ましく、55mol%～85mol%がより好ましく、55mol%～80mol%が更に好ましい。

なお、アセタール化度とは、アセタール基が結合しているエチレン基量（上記（a）で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量）を、主鎖の全エチレン基量で除して求めたモル分率を百分率で示した値である。

また、後述のポリビニルアセタールの各構成単位の含有量においても、同様である。

10

【0277】

ポリビニルアセタールは、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有することが好ましい。

ここで、ポリビニルアセタールが有するエチレン性不飽和基としては特に制限はなく、反応性、機上現像性、及び耐刷性の観点から、ビニルフェニル基（スチリル基）、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アクリロキシ基、及び（メタ）アクリルアミド基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基であることがより好ましく、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロキシ基等が好ましい。

【0278】

ポリビニルアセタールが、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有する構成単位を含むことが好ましい。

20

エチレン性不飽和基を有する構成単位としては、上述のアセタール環を有する構成単位であってもよいし、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位であってもよい。

中でも、露光時の架橋密度増加の観点から、ポリビニルアセタールは、アセタール環にエチレン性不飽和基が導入された化合物であることが好ましい。即ち、上述の（a）で表される構成単位において、Rにエチレン性不飽和基を有することが好ましい。

【0279】

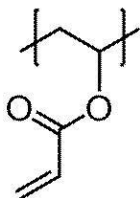
エチレン性不飽和基を有する構成単位が、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、例えば、アクリレート基を有する構成単位、具体的には、下記（d）で表される構成単位であってもよい。

30

【0280】

【化45】

(d)



40

【0281】

エチレン性不飽和基を有する構成単位がアセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、この構成単位の含有量（アクリレート基量ともいう）としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、1mol%～15mol%が好ましく、1mol%～10mol%がより好ましい。

【0282】

ポリビニルアセタールとしては、更に、機上現像性等の観点から、ヒドロキシ基を有する構成単位を含むことが好ましい。つまり、上記ポリビニルアセタールは、ビニルアルコールに由来する構成単位を含むことが好ましい。

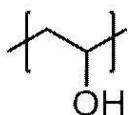
ヒドロキシ基を有する構成単位としては、下記（b）で表される構成単位が挙げられる。

50

【0283】

【化46】

(b)



【0284】

上記(b)で表される構成単位の含有量(水酸基量ともいう)としては、機上現像性の観点から、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、5mol%~50mol%が好ましく、10mol%~40mol%がより好ましく、20mol%~40mol%が更に好ましい。

10

【0285】

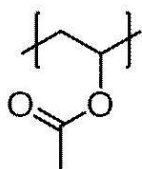
上記ポリビニルアセタールとしては、更に、その他の構成単位を含んでいてもよい。

その他の構成単位としては、例えば、アセチル基を有する構成単位、具体的には、以下(c)で表される構成単位が挙げられる。

【0286】

【化47】

(c)



20

【0287】

上記(c)で表される構成単位の含有量(アセチル基量ともいう)としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、0.5mol%~10mol%が好ましく、0.5mol%~8mol%がより好ましく、1mol%~3mol%が更に好ましい。

【0288】

ここで、上記アセタール化度、アクリレート基量、水酸基量、及びアセチル基量、は、以下のようにして求めることができる。

30

即ち、 ^1H NMR測定によって、アセタールのメチル又はメチレン部位、アクリレート基のメチル部位、水酸基及びアセチル基のメチル部位のプロトンピーク面積比からmol含有率を算出する。

【0289】

上記ポリビニルアセタールの重量平均分子量としては、10,000~150,000が好ましい。

【0290】

上記ポリビニルアセタールのハンセンの溶解度パラメータは、 $17.5\text{ MPa}^{1/2} \sim 20.0\text{ MPa}^{1/2}$ であることが好ましく、 $18.0\text{ MPa}^{1/2} \sim 19.5\text{ MPa}^{1/2}$ であることがより好ましい。

40

本開示において、化合物が付加重合型、重縮合型等のポリマーである場合は、モノマー単位ごとのSP値をモル分率で掛け合わせた総量で示し、化合物がモノマー単位を有しない低分子化合物である場合は、化合物全体のSP値とする。

なお、本開示において、ポリマーのSP値は、ポリマーの分子構造からPolymer Handbook (fourth edition)に記載のHoy法により計算してもよい。

【0291】

上記ポリビニルアセタールの具体例[P-1~P-3]を以下に挙げるが、本開示に用いられるポリビニルアセタールはこれらに限定されるものではない。

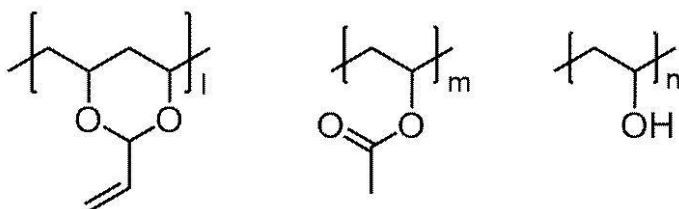
50

下記構造中、「l」は50mol%～90mol%であり、「m」は0.5mol%～10質量%であり、「n」は5mol%～50mol%であり、「o」は1mol%～15mol%である。

【0292】

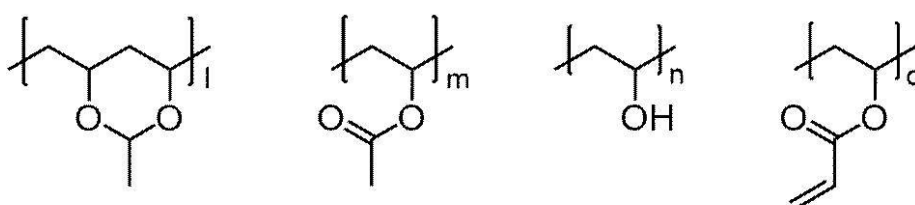
【化48】

P-1



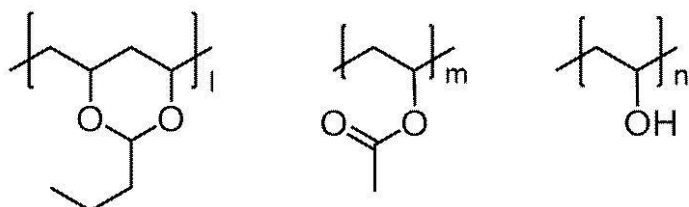
10

P-2



20

P-3



【0293】

上記ポリビニルアセタールとしては、市販品を用いることができる。

ポリビニルアセタールの市販品としては、積水化学工業（株）製のエスレックBLシリーズ（具体的には、エスレック BL-10, BL-1, BL-5Z, BL-7Z等）、エスレックBMシリーズ（具体的には、エスレック BM-1, BM-S（Z）, BM-5等）、エスレックBHシリーズ（具体的には、エスレック BH-S, BH-6, BH-3（Z））、エスレックBXシリーズ（エスレック BX-L等）、エスレックKSシリーズ（エスレック KS-10等）が挙げられる。

30

【0294】

但し、版飛びを発生しにくくする観点からは、重合性樹脂粒子A及び重合性化合物Bの画像記録層中の含有量を高めることが好ましく、画像記録層は、バインダーポリマーを含有しない又は少量含有することが好ましい。

バインダーポリマーの含有量は、現像性の向上及び版飛びを発生しにくくする観点から、画像記録層の全質量に対して、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%が更に好ましく、0質量%が特に好ましい。

40

【0295】

〔発色剤〕

本開示における画像記録層は、発色剤を含有することが好ましく、酸発色剤を含むことがより好ましい。

発色剤としては、特に、酸発色剤が好ましい。

本開示で用いられる「発色剤」とは、光、酸等の刺激により発色又は消色し画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味する。また、「酸発色剤」とは、電子受容型化合物（例えば酸等のプロトン）を受容した状態で加熱することにより、発色又は消色し

50

画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味する。

酸発色剤としては、特に、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、電子受容型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。

【0296】

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も呼ばれる)、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、

【0297】

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、

【0298】

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-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、

【0299】

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-(

10

20

30

40

50

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、

【0300】

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、

【0301】

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

10

20

30

40

50

ニル) } アミノ-5, 7-ジメチルフルオラン等のフルオラン類、

【0302】

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-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-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-フェニルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン-3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-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-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等のフタリド類、

【0303】

その他、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(3H), 9'-(9H)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(3H), 9'-(9H)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(3H), 9'-(9H)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。

【0304】

上記の中でも、本開示に用いられる酸発色剤は、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、及びスピロラクタム化合物からなる群より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。

【0305】

また、上記酸発色剤は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、ロイコ色素であることが好ましい。

上記ロイコ色素としては、ロイコ構造を有する色素であれば、特に制限はないが、スピロ構造を有することが好ましく、スピロラクトン環構造を有することがより好ましい。

また、上記ロイコ色素としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素であることが好ましい。

更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式(Le-1)~式(Le-3)のいずれかで表される化

10

20

30

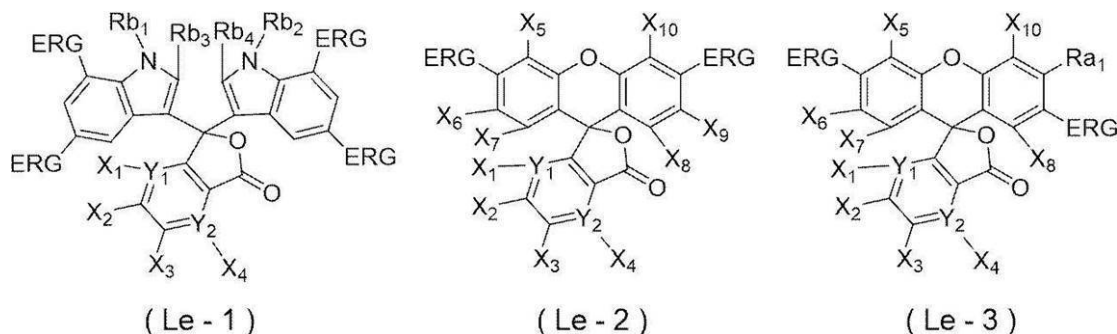
40

50

化合物であることが好ましく、下記式（Le-2）で表される化合物であることがより好ましい。

【0306】

【化49】



10

【0307】

式（Le-1）～式（Le-3）中、ERGは、各々独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 $X_5 \sim X_{10}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の有機基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

20

【0308】

式（Le-1）～式（Le-3）のERGにおける電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキル基であることが好ましく、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基であることがより好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基、又はジアリールアミノ基であることが更に好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基であることが特に好ましい。

30

式（Le-1）～式（Le-3）における $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、又は、塩素原子であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式（Le-2）又は式（Le-3）における $X_5 \sim X_{10}$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリーロシカルボニル基、又はシアノ基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基であることがより好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリール基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

40

式（Le-1）～式（Le-3）における Y_1 及び Y_2 は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、少なくとも1方がCであることが好ましく、 Y_1 及び Y_2 の両方がCであることがより好ましい。

式（Le-1）～式（Le-3）における Ra_1 は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

式（Le-1）～式（Le-3）における $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

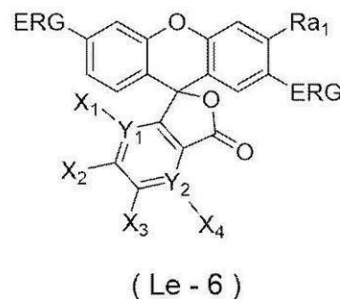
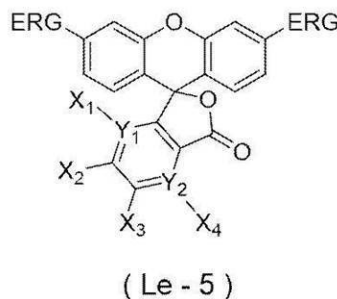
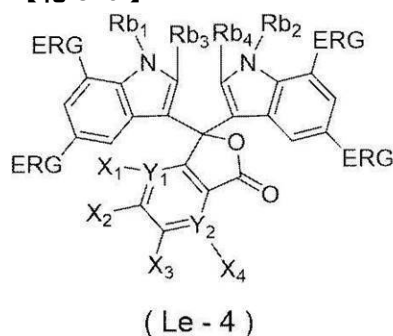
50

【0309】

また、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式（Le-4）～式（Le-6）のいずれかで表される化合物であることがより好ましく、下記式（Le-5）で表される化合物であることが更に好ましい。

【0310】

【化50】



10

【0311】

式（Le-4）～式（Le-6）中、ERGは、各々独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

20

【0312】

式（Le-4）～式（Le-6）におけるERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 $Rb_1 \sim Rb_4$ はそれぞれ、式（Le-1）～式（Le-3）におけるERG、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 $Rb_1 \sim Rb_4$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

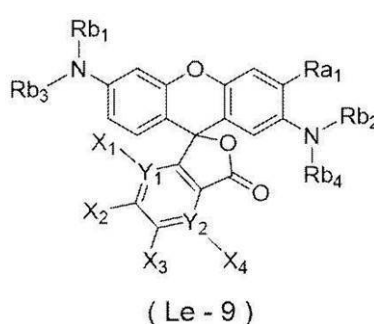
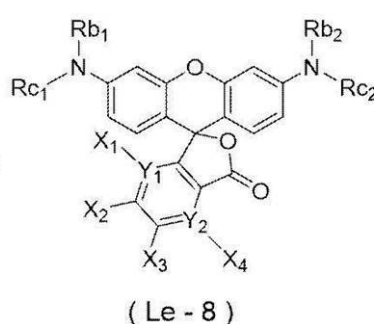
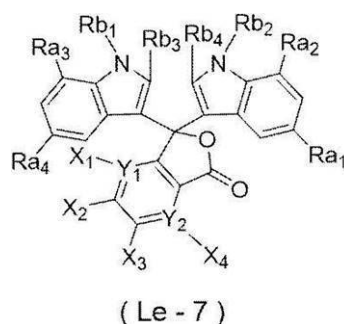
【0313】

更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式（Le-7）～式（Le-9）のいずれかで表される化合物であることが更に好ましく、下記式（Le-8）で表される化合物であることが特に好ましい。

30

【0314】

【化51】



40

【0315】

式（Le-7）～式（Le-9）中、 $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 $Ra_1 \sim Ra_4$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Rc_1 及び Rc_2 は、各々独立に、

50

アリール基を表す。

【0316】

式(L e - 7) ~ 式(L e - 9)における $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及び Y_2 は、式(L e - 1) ~ 式(L e - 3)における $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及び Y_2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(L e - 7) ~ 式(L e - 9)における $R a_1 \sim R a_4$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

式(L e - 7) ~ 式(L e - 9)における $R b_1 \sim R b_4$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

10

式(L e - 7) ~ 式(L e - 9)における $R c_1$ 及び $R c_2$ は、各々独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フェニル基、又は、アルキルフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

また、式(L e - 8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、 $X_1 \sim X_4$ が水素原子であり、 Y_1 及び Y_2 がCであることが好ましい。

更に、式(L e - 8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、 $R b_1$ 及び $R b_2$ が、各々独立に、アルキル基又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましい。

20

【0317】

式(L e - 1) ~ 式(L e - 9)におけるアルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

また、式(L e - 1) ~ 式(L e - 9)におけるアルキル基の炭素数は、1 ~ 20であることが好ましく、1 ~ 8であることがより好ましく、1 ~ 4であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

式(L e - 1) ~ 式(L e - 9)におけるアリール基の炭素数は、6 ~ 20であることが好ましく、6 ~ 10であることがより好ましく、6 ~ 8であることが特に好ましい。

【0318】

また、式(L e - 1) ~ 式(L e - 9)における一価の有機基、アルキル基、アリール基、ジアルキルアニリノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基等の各基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、これら置換基は、更にこれら置換基により置換されていてもよい。

30

【0319】

好適に用いられる上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素の具体例としては、以下の化合物(S - 1 ~ S - 14)が挙げられる。

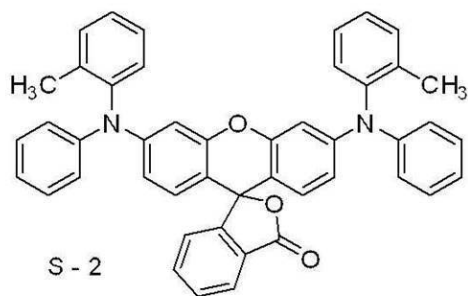
【0320】

40

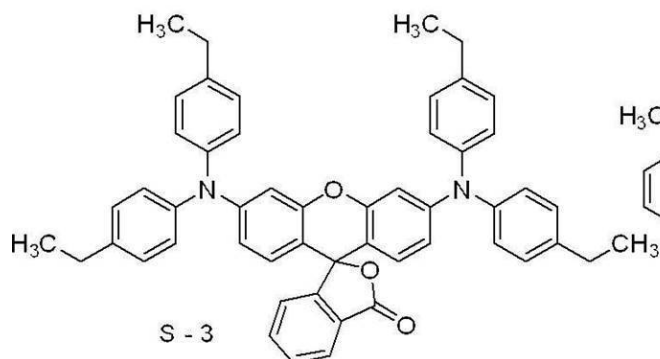
【化 5 2】



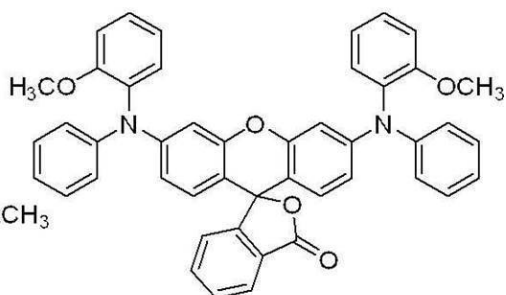
S - 1



S - 2



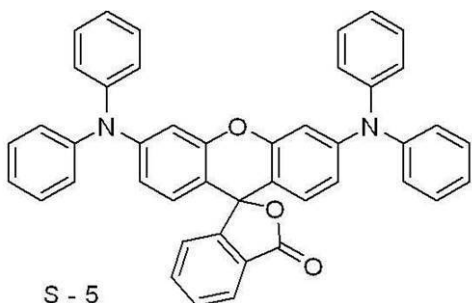
S - 3



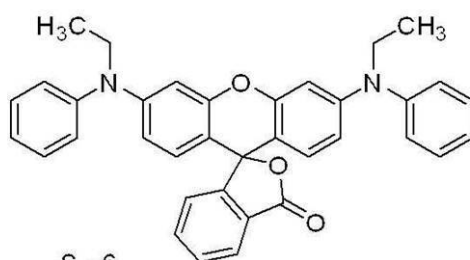
S - 4

【 0 3 2 1】

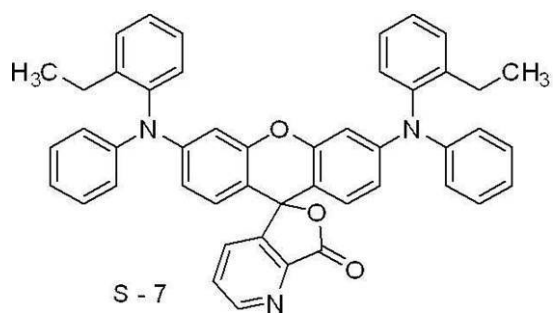
【化 5 3】



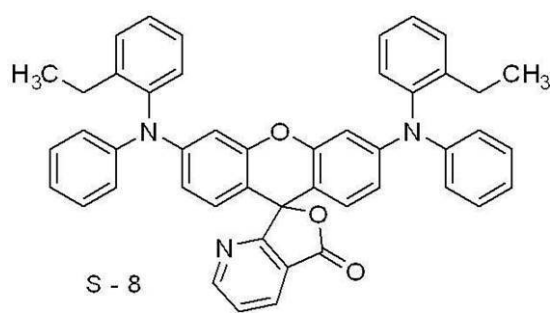
S - 5



S - 6



S - 7



S - 8

【 0 3 2 2】

10

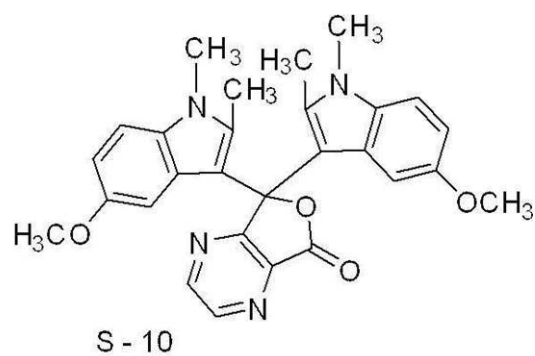
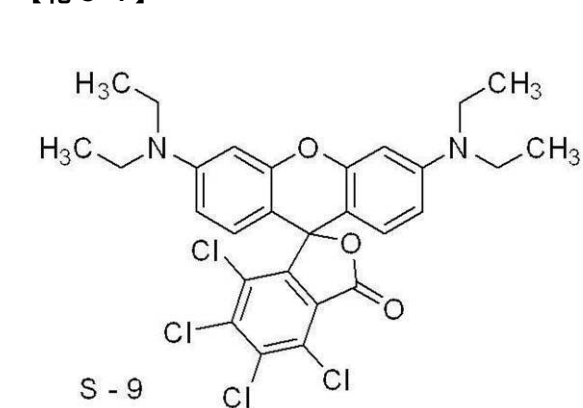
20

30

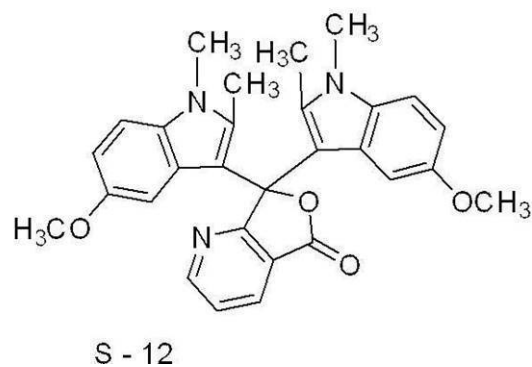
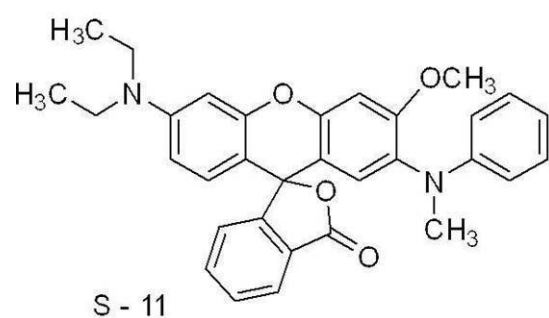
40

50

【化 5 4】



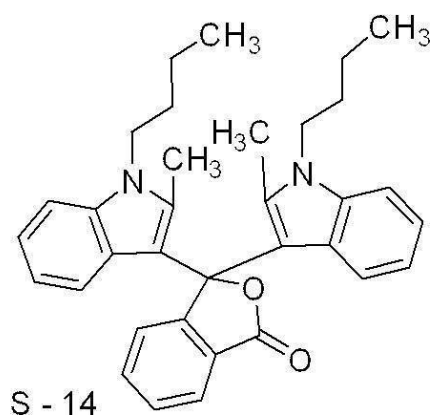
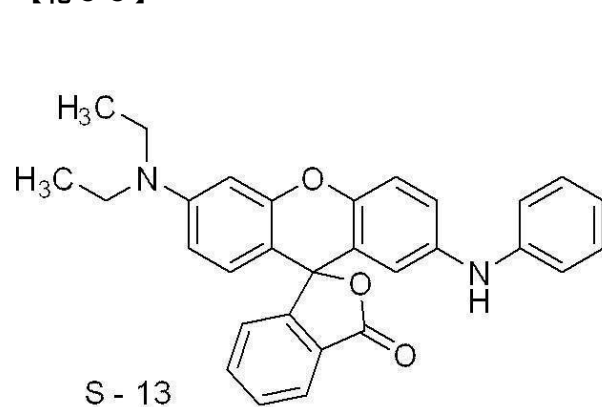
10



20

【 0 3 2 3 】

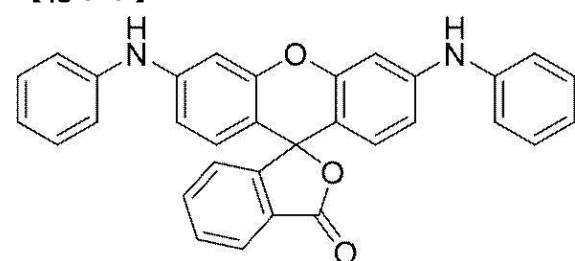
【化 5 5】



30

【 0 3 2 4 】

【化 5 6】



40

【 0 3 2 5 】

酸発色剤としては上市されている製品を使用することも可能である。

酸発色剤の製品としては、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）

50

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-Black XV、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、又はクリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

10

【0326】

これらの発色剤(好ましくは酸発色剤)は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用することもできる。

発色剤(好ましくは酸発色剤)の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.5質量%~10質量%であることが好ましく、1質量%~5質量%であることがより好ましい。

【0327】

[連鎖移動剤]

本開示における画像記録層は、連鎖移動剤を含有してもよい。

連鎖移動剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

20

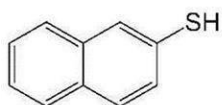
連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、沸点(揮発し難さ)の観点で炭素数7以上のチオールがより好ましく、芳香環上にメルカプト基を有する化合物(芳香族チオール化合物)が更に好ましい。上記チオール化合物は単官能チオール化合物であることが好ましい。

【0328】

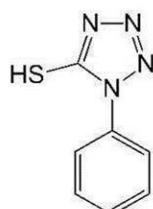
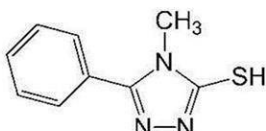
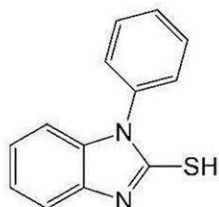
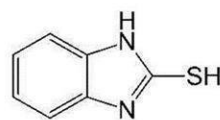
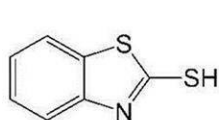
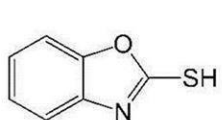
連鎖移動剤として具体的には、下記の化合物が挙げられる。

【0329】

[化57]



30

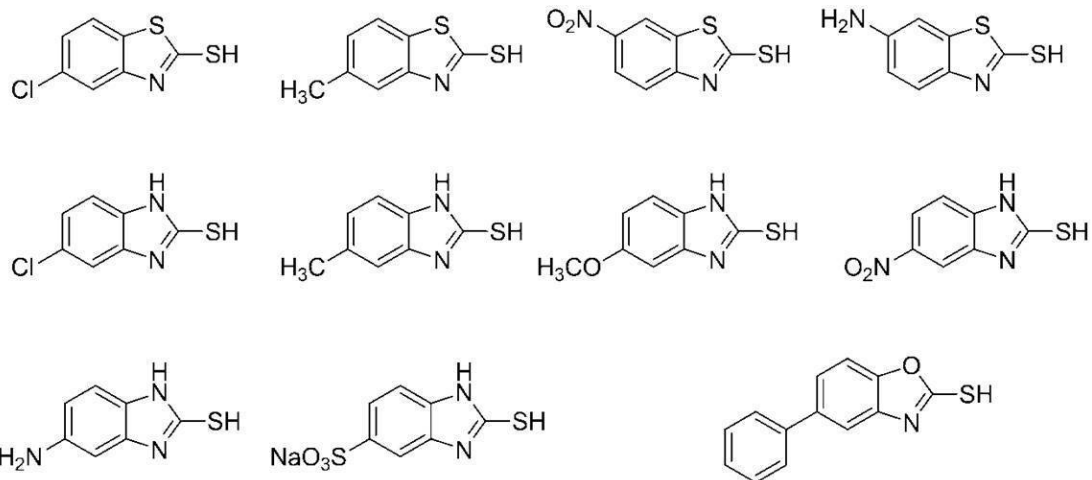


40

【0330】

50

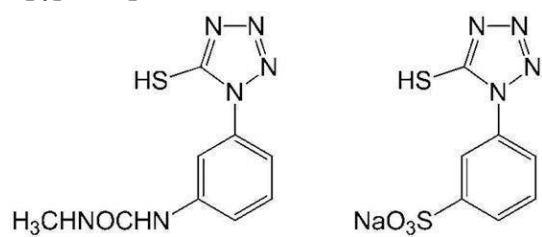
【化 5 8】



10

【 0 3 3 1】

【化 5 9】



20

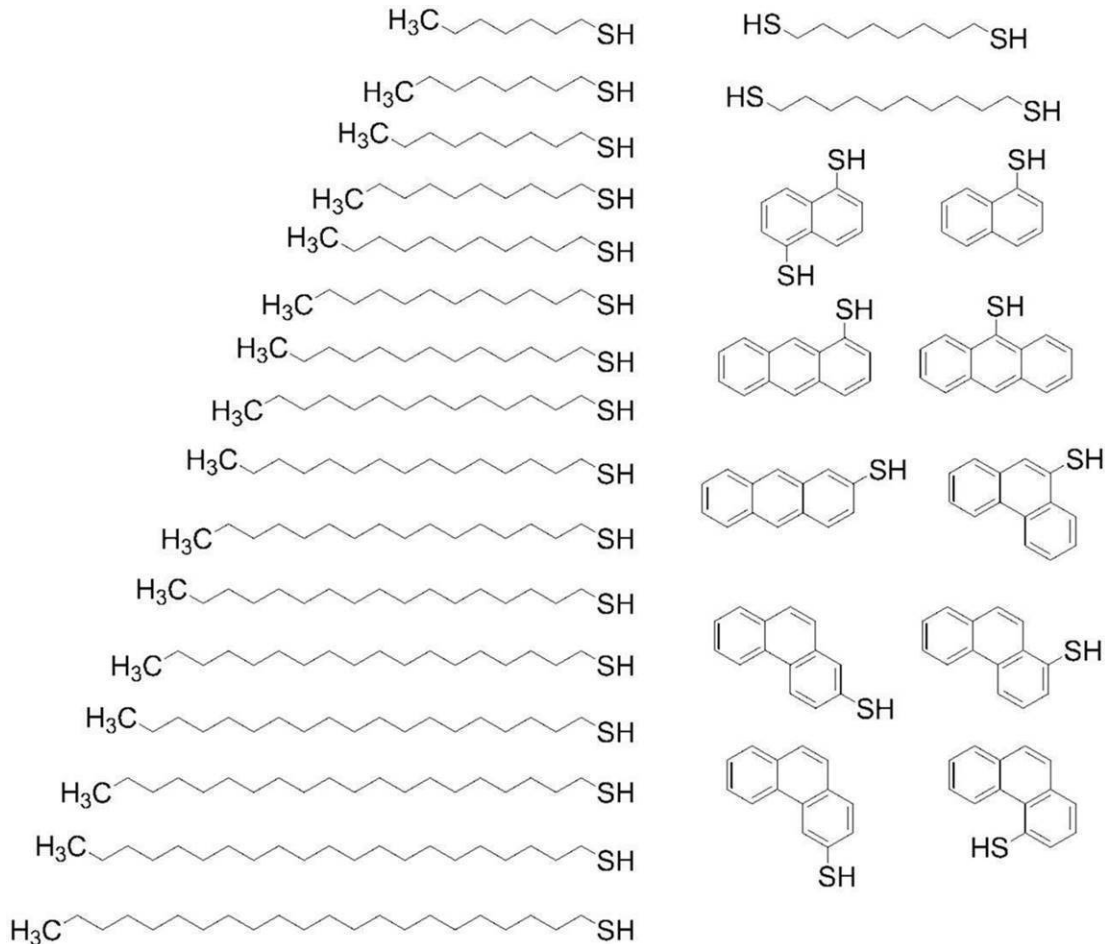
【 0 3 3 2】

30

40

50

【化 6 0】



10

20

【0 3 3 3】

連鎖移動剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

30

【0 3 3 4】

[他の樹脂粒子]

平版印刷版原稿の機上現像性を向上させるために、画像記録層は、重合性樹脂粒子Aとは異なる他の樹脂粒子を含有してもよい。

他の樹脂粒子は、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる樹脂粒子であることが好ましい。

他の樹脂粒子は、疎水性熱可塑性樹脂粒子、熱反応性樹脂粒子、重合性樹脂粒子A以外の重合性基を有する樹脂粒子、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（即ち架橋樹脂粒子）から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

40

中でも、重合性樹脂粒子A以外の重合性基を有する樹脂粒子及びミクロゲルが好ましい。

【0 3 3 5】

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

疎水性熱可塑性樹脂粒子を構成する樹脂の具体例としては、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

50

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。

疎水性熱可塑性樹脂粒子の体積平均粒子径は $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ が好ましい。

【0336】

熱反応性樹脂粒子としては、熱反応性基を有する樹脂粒子が挙げられる。熱反応性基を有する樹脂粒子は、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。

【0337】

熱反応性基を有する樹脂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。

【0338】

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。

【0339】

ミクロゲル（架橋樹脂粒子）は、その内部及び表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。

【0340】

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

マイクロカプセル及びミクロゲルの平均粒子径は、それぞれ、 $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0341】

画像記録層に他の樹脂粒子を含有させる場合、他の樹脂粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0質量%～30質量%が好ましい。

【0342】

〔低分子親水性化合物〕

本開示における画像記録層は、耐刷性の低下を抑制させつつ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

10

20

30

40

50

びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類等が挙げられる。

【0343】

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

【0344】

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

【0345】

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

【0346】

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

【0347】

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の画像部へ浸透して画像部の疎水性、皮膜強度等を低下させにくい。そのため、低分子親水性化合物を画像記録層に含有させることで、画像記録層のインキ受容型及び耐刷性を良好に維持することができる。

【0348】

低分子親水性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

低分子親水性化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.5質量%~20質量%が好ましく、1質量%~15質量%がより好ましく、2質量%~10質量%が更に好ましい。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

【0349】

[感脂化剤]

本開示における画像記録層は、着肉性を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等の感脂化剤を含有してもよい。

特に、水溶性樹脂層に無機層状化合物を含有させる場合、これらの化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

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

【0350】

ホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨード、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、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。

【0351】

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

【0352】

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合成分として5モル%~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。

【0353】

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

【0354】

以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

- (1) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比10/90、Mw4.5万)
- (2) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.0万)
- (3) 2-(エチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比30/70、Mw4.5万)
- (4) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.0万)
- (5) 2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体(モル比40/60、Mw7.0万)

(6) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比25/75、Mw6.5万)

(7) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルアクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw6.5万)

(8) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=13-エチル-5, 8, 11-トリオキサー-1-ヘプタデカンスルホナート/3, 6-ジオキサヘブチルメタクリレート共重合体(モル比20/80、Mw7.5万)

(9) 2-(ブチルジメチルアンモニオ)エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3, 6-ジオキサヘブチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルメタクリレート共重合体(モル比15/80/5、Mw6.5万)

【0355】

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

【0356】

[着色剤]

本開示における画像記録層は、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として含有することができる。

着色剤を含有させることにより、画像形成後の画像部と非画像部との区別がつきやすくなるので、含有させることが好ましい。

着色剤として具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、エチルバイオレット6HNAPS、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)及び特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

着色剤の添加量は、画像記録層の全質量に対して、0.005質量%~10質量%が好ましい。

【0357】

[フッ素含有共重合体]

本開示における画像記録層には、フッ素含有共重合体を含有することが好ましく、フッ素含有モノマーにより形成される構成単位を有するフッ素含有共重合体がより好ましい。フッ素含有共重合体の中でも、フルオロ脂肪族基含有共重合体が好ましい。

フッ素含有共重合体(好ましくはフルオロ脂肪族基含有共重合体)を用いることで、画像記録層の形成時の発泡による面質異常を抑制し、塗布面状を高めることができ、更に、形成された画像記録層のインキの着肉性を高められる。

また、フッ素含有共重合体(好ましくはフルオロ脂肪族基含有共重合体)を含む画像記録層は、階調が高くなり、例えば、レーザー光に対して高感度となり、散乱光、反射光等によるかぶり性が良好で耐刷性に優れる平版印刷版が得られる。

【0358】

上記フルオロ脂肪族基含有共重合体は、フルオロ脂肪族基含有モノマーにより形成される構成単位を有することが好ましく、中でも、下記式(F1)及び下記式(F2)のいずれかで表される化合物により形成される構成単位を有することが好ましい。

【0359】

10

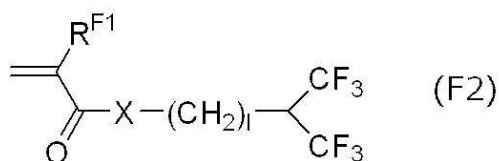
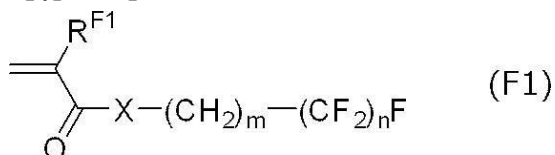
20

30

40

50

【化 6 1】



10

【0 3 6 0】

式 (F1) 及び (F2) 中、 $\text{R}^{\text{F}1}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 X は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{\text{F}2})-$ を表し、 m は 1 ~ 6 の整数を表し、 n は 1 ~ 10 の整数を表し、 l は 0 ~ 10 の整数を表し、 $\text{R}^{\text{F}2}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【0 3 6 1】

式 (F1) 及び (F2) における $\text{R}^{\text{F}2}$ で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又は n -ブチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

20

式 (F1) 及び (F2) における X は、酸素原子であることが好ましい。

式 (F1) における m は 1 又は 2 が好ましく、2 がより好ましい。

式 (F1) における n は、2、4、6、8、又は 10 が好ましく、4 又は 6 がより好ましい。

式 (F2) における l は、0 が好ましい。

【0 3 6 2】

式 (F1) 及び式 (F2) のいずれかで表される化合物を含むフルオロ脂肪族基含有モノマー、並びにフッ素含有モノマーの具体例を以下に示すが、フルオロ脂肪族基含有モノマー及びフッ素含有モノマーは、これらに限定されるものではない。

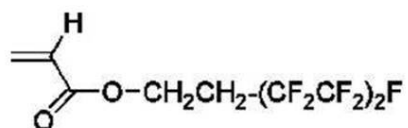
【0 3 6 3】

30

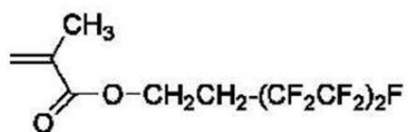
40

50

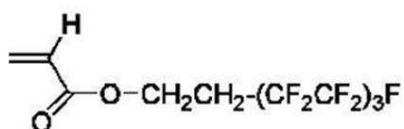
【化 6 2】



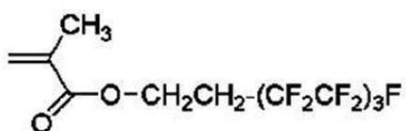
F-1



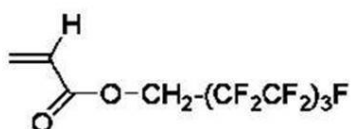
F-2



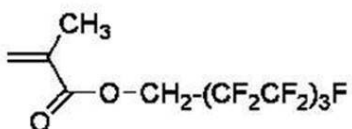
F-3



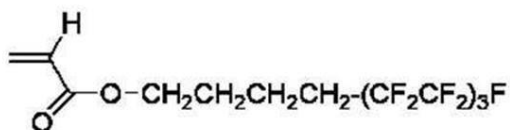
F-4



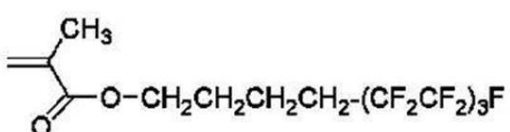
F-5



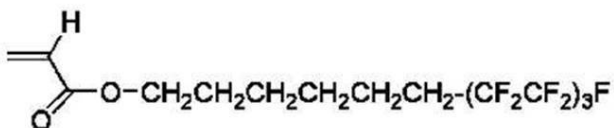
F-6



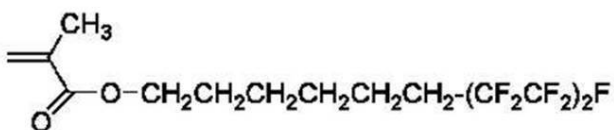
F-7



F-8



F-9



F-10

【 0 3 6 4】

10

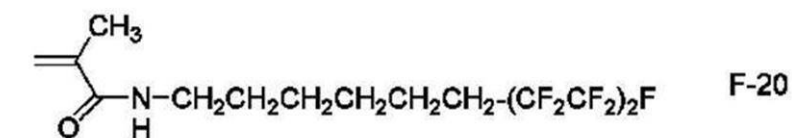
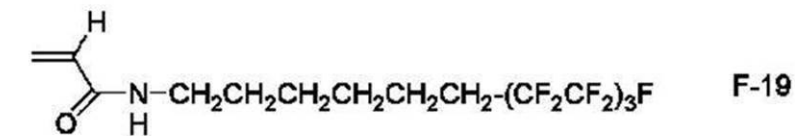
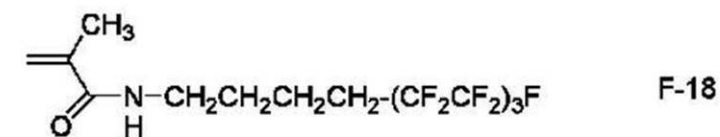
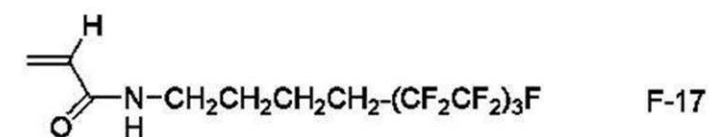
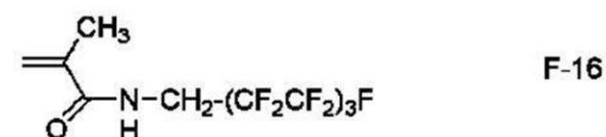
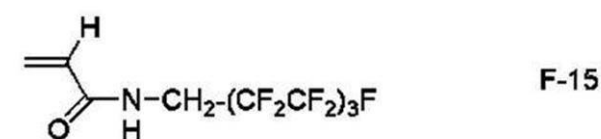
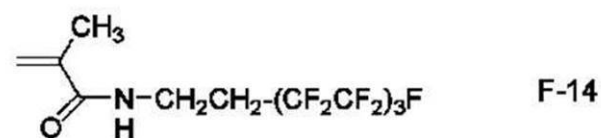
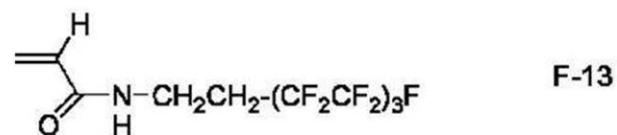
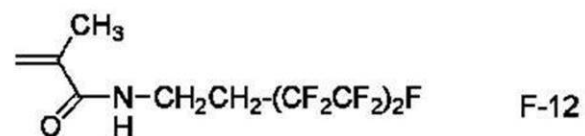
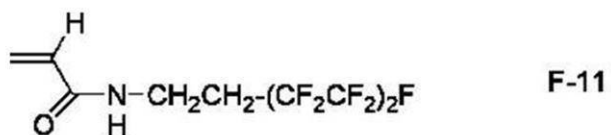
20

30

40

50

【化 6 3】



【 0 3 6 5】

10

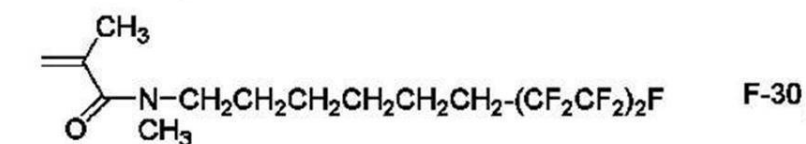
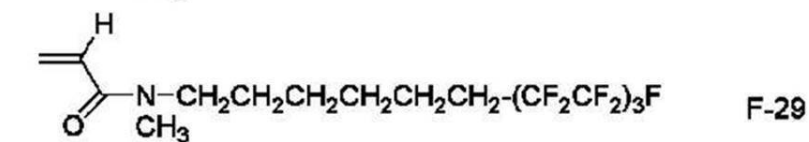
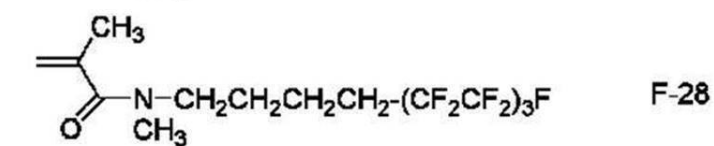
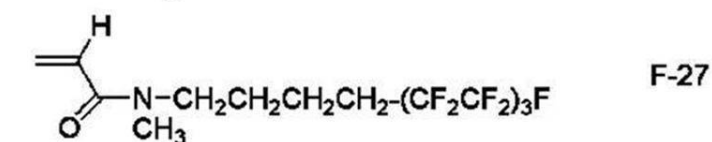
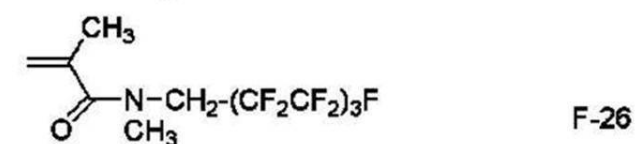
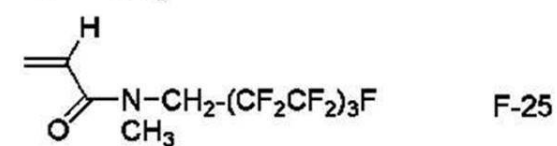
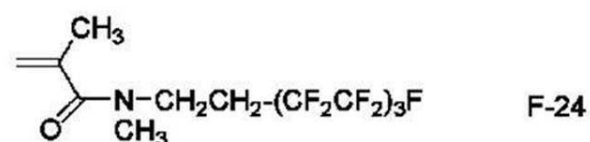
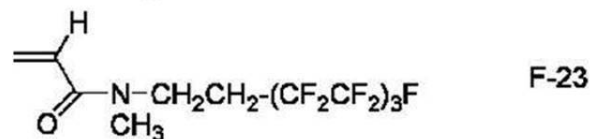
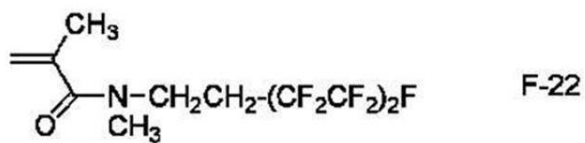
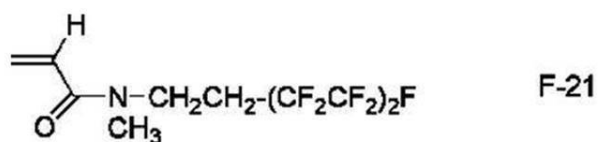
20

30

40

50

【化 6 4】



【 0 3 6 6 】

10

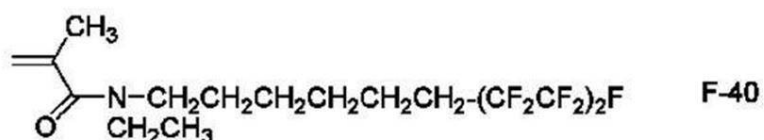
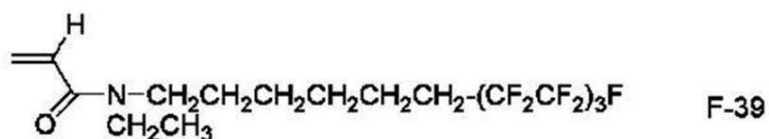
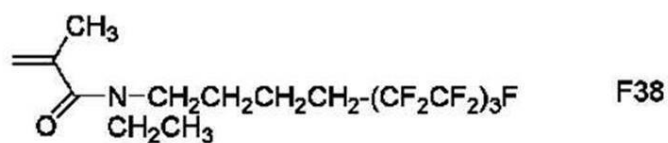
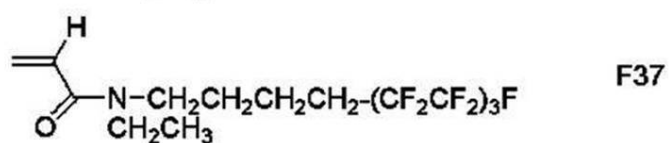
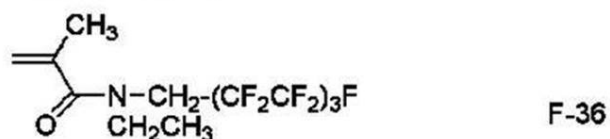
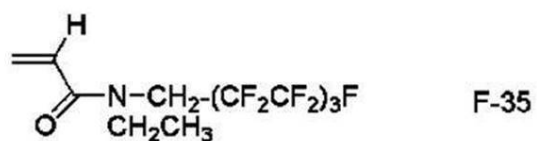
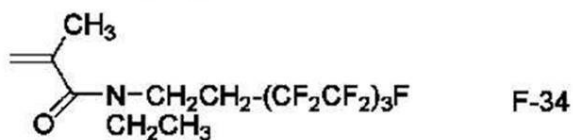
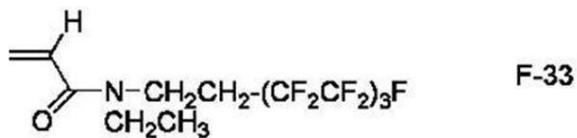
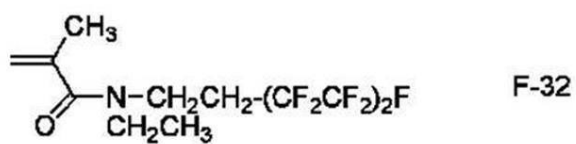
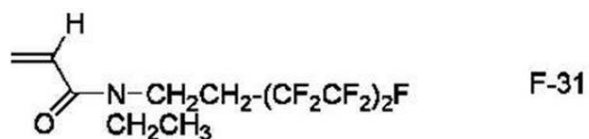
20

30

40

50

【化 6 5】



【 0 3 6 7 】

10

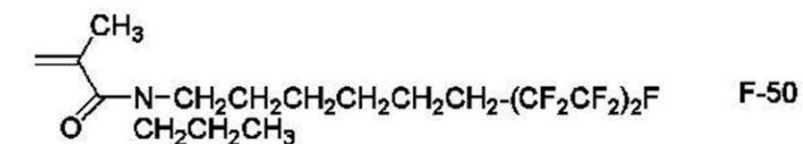
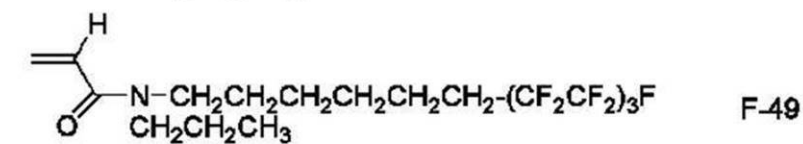
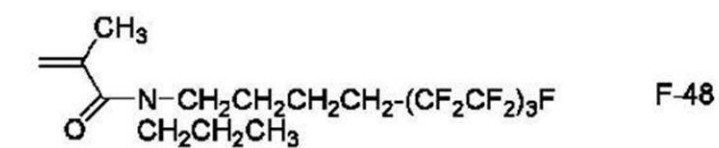
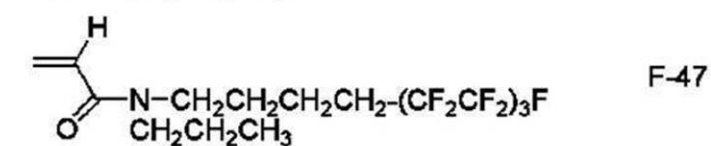
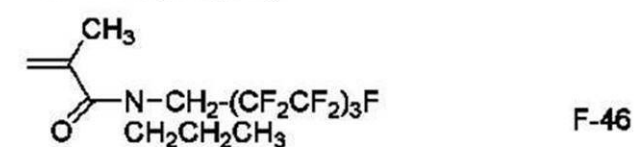
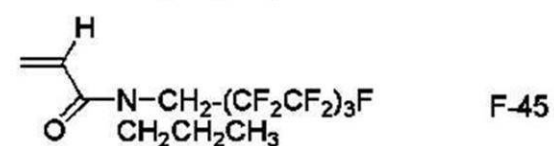
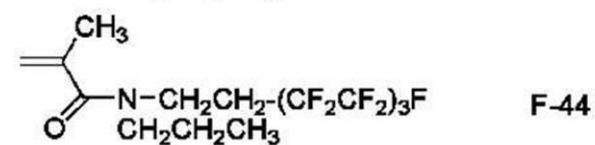
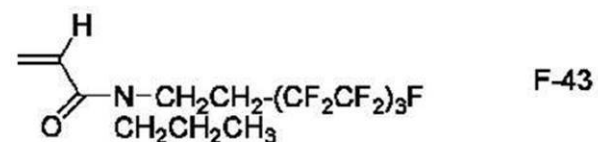
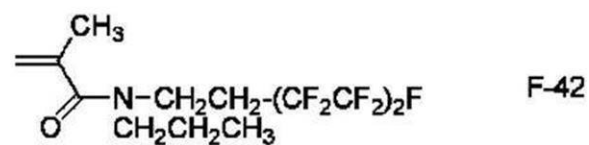
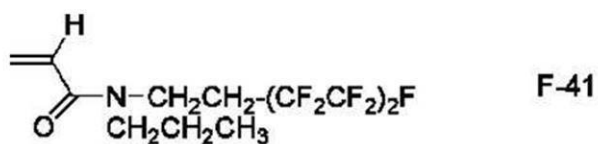
20

30

40

50

【化 6 6】



【 0 3 6 8】

10

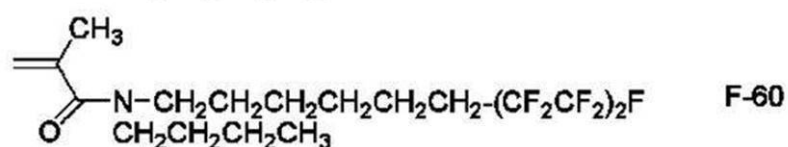
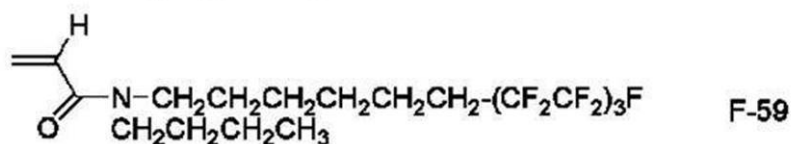
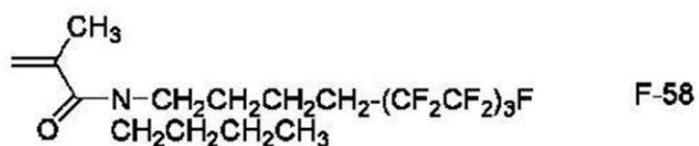
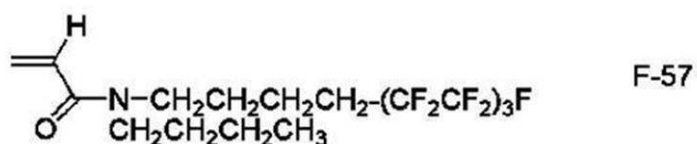
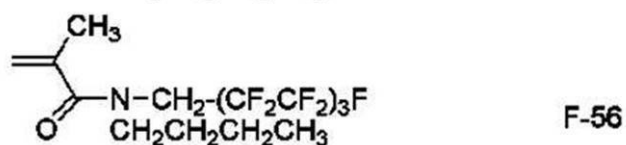
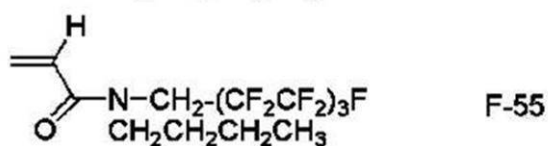
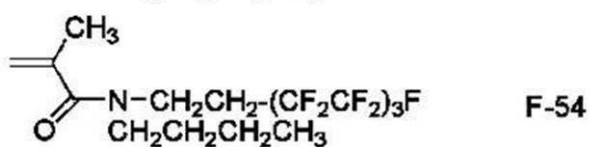
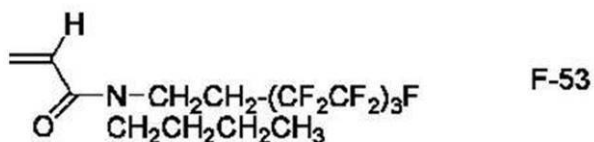
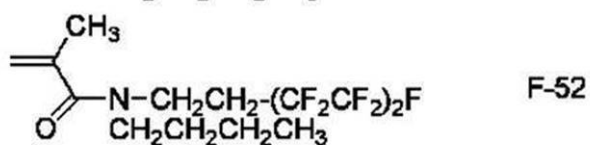
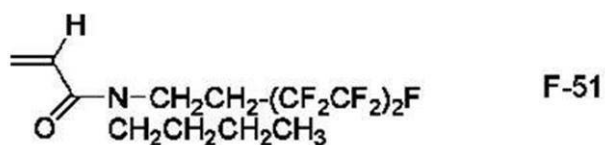
20

30

40

50

【化 6 7】



【 0 3 6 9 】

10

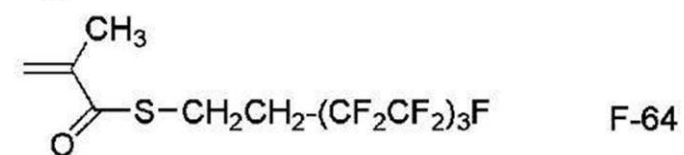
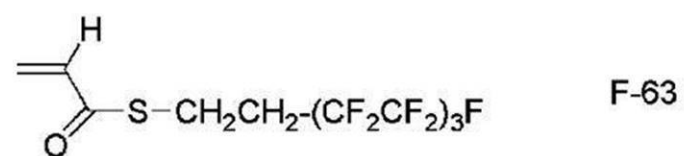
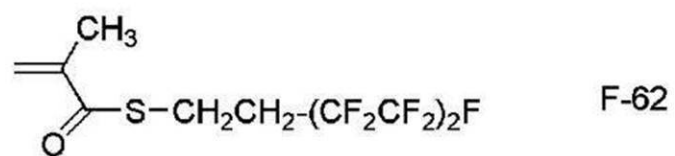
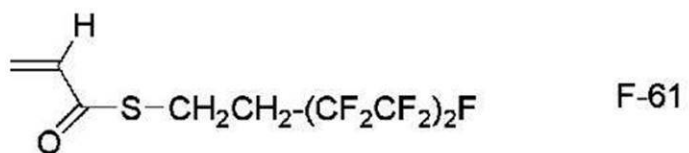
20

30

40

50

【化 6 8】



【 0 3 7 0】

10

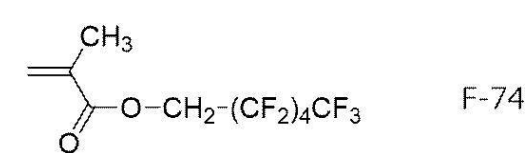
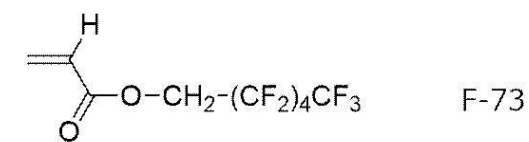
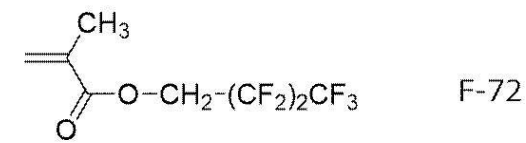
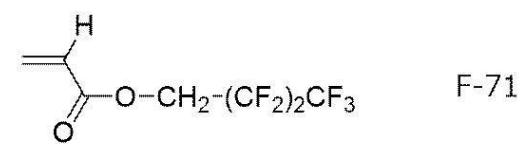
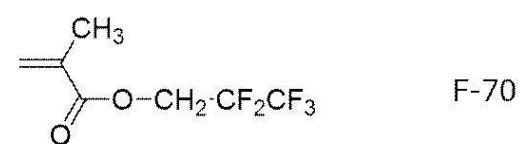
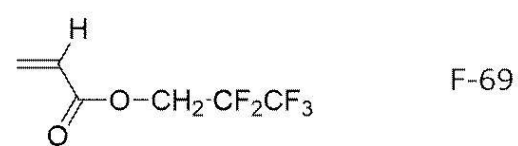
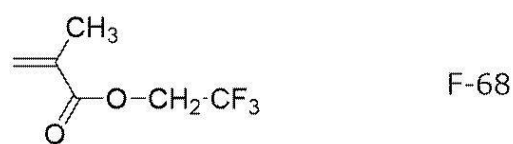
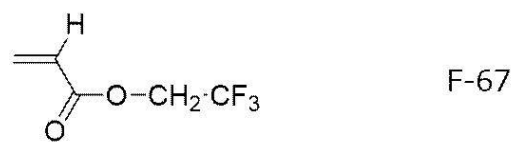
20

30

40

50

【化 6 9】



【 0 3 7 1】

10

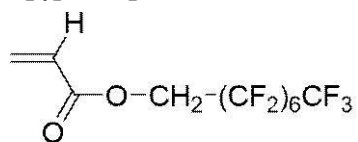
20

30

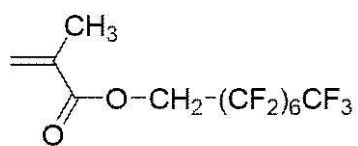
40

50

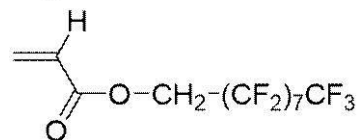
【化 7 0】



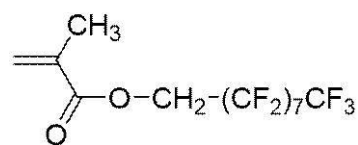
F-75



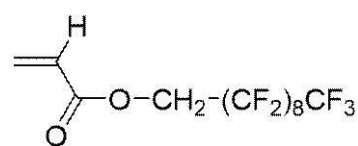
F-76



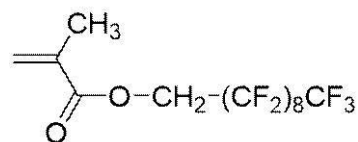
F-77



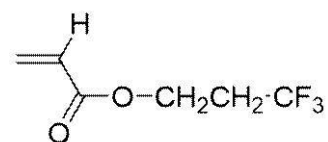
F-78



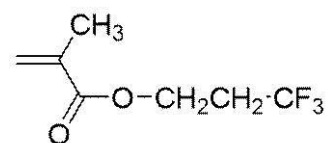
F-79



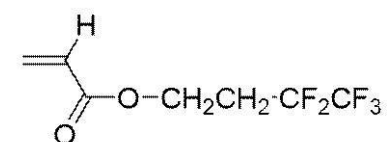
F-80



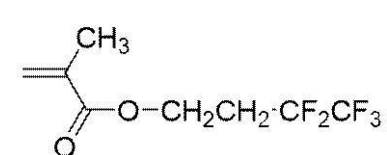
F-81



F-82



F-83



F-84

【 0 3 7 2】

10

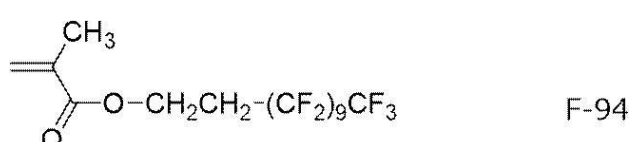
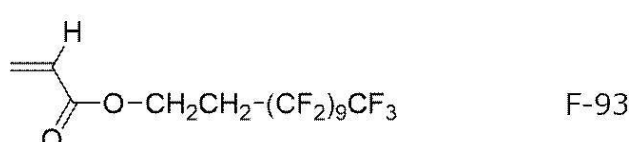
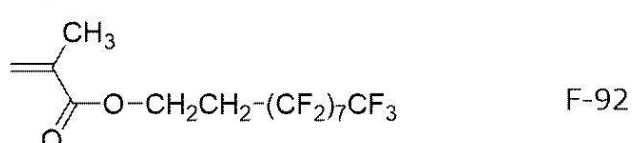
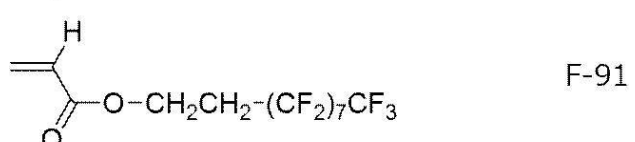
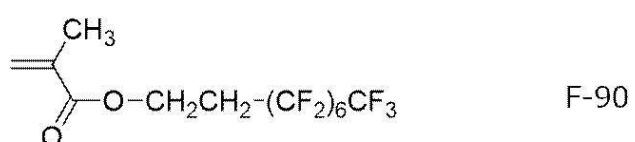
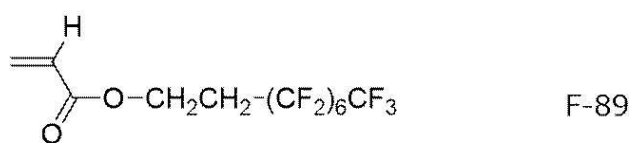
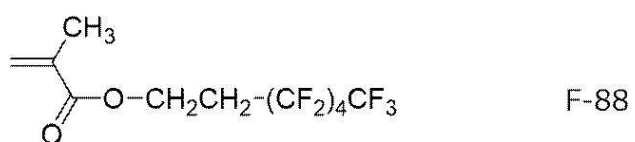
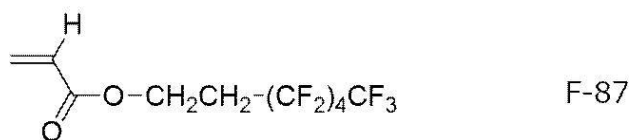
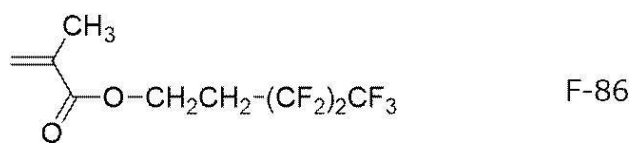
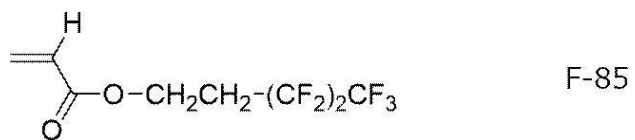
20

30

40

50

【化 7 1】



【 0 3 7 3 】

10

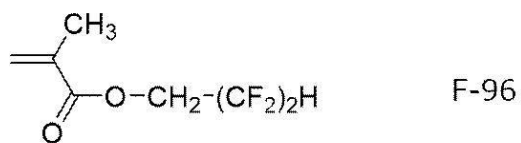
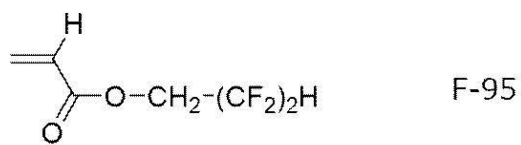
20

30

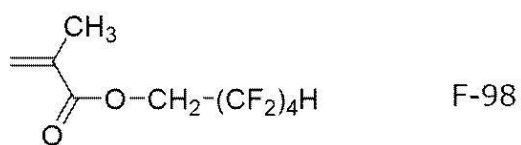
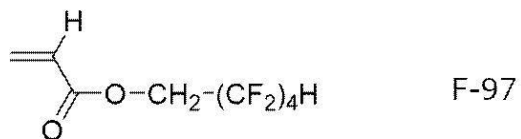
40

50

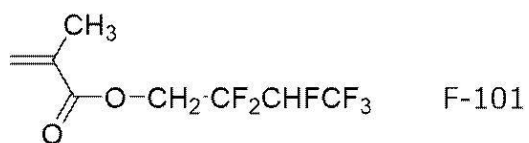
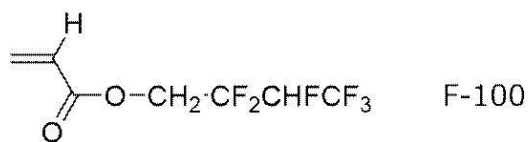
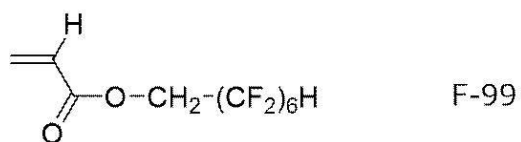
【化 7 2】



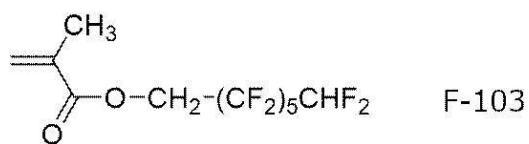
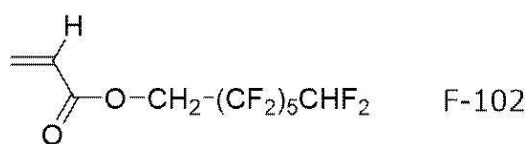
10



20



30

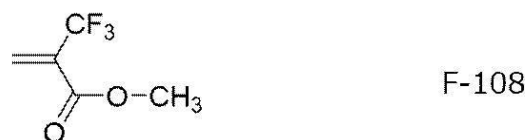
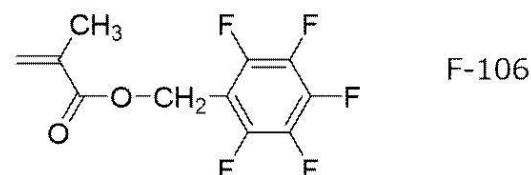
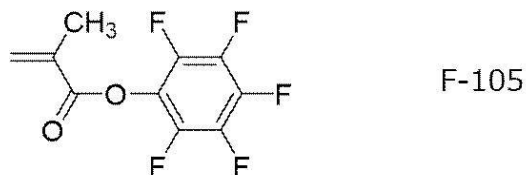
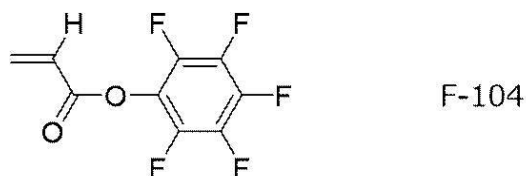


40

【 0 3 7 4】

50

【化 7 3】



【0 3 7 5】

上記フッ素含有共重合体は、フッ素含有モノマーから形成される構成単位に加え、ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物により形成される構成単位を更に有することが好ましい。

また、上記フルオロ脂肪族基含有共重合体は、上記式（F 1）及び式（F 2）のいずれかで表される化合物から形成される構成単位に加え、ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物により形成される構成単位を更に有することが好ましい。

【0 3 7 6】

上記ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレート中のポリオキシアルキレン基は、 $-(OR^{F3})_x-$ で表すことができ、 R^{F3} はアルキル基を表し、 x は2以上の整数を表す。 R^{F3} としては、直鎖状又は分岐状の炭素数2～4のアルキレン基であることが好ましい。直鎖状又は分岐状の炭素数2～4のアルキレン基としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、又は $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ であることが好ましい。 x は、2～100の整数が好ましい。

上記ポリオキシアルキレン基中、 x 個の「OR^{F3}」は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。つまり、上記ポリオキシアルキレン基は、2種以上の「OR^{F3}」が規則的に又は不規則に結合したものであってもよい。例えば、上記ポリオキシアルキレン基は、直鎖状又は分岐状のオキシプロピレン単位とオキシエチレン単位とが規則的に又は不規則に結合したものであってもよい。より具体的には、上記ポリオキシアルキレン基は、直鎖又は分岐状のオキシプロピレン単位のブロックとオキシエチレン単位のブロックとが結合したものであってもよい。

なお、ポリオキシアルキレン基中には、1つ又は複数の連結基（例えば、 $-\text{CONH}-\text{Ph}-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{S}-$ 等、ここで、Phはフェニレン基を表す。）を含んでいてもよい。

上記ポリオキシアルキレン基の分子量は、250～3,000が好ましい。

【0377】

上記ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートとしては、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

上記ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートは、例えば、ヒドロキシポリ（オキシアルキレン）化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、無水アクリル酸等とを公知の方法で反応させることによって合成することができる。

上記ヒドロキシポリ（オキシアルキレン）化合物としては、市販品を用いてもよく、例えば、（株）ADEKA製のアデカ（登録商標）プルロニック、（株）ADEKA製のアデカポリエーテル、ユニオン・カーバイド社製のCarbowax（登録商標）、ダウ・ケミカル社製のTriton）、第一工業製薬（株）製のPEG等が挙げられる。

なお、ポリ（オキシアルキレン）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）メタクリレートとしては、公知の方法で合成した、ポリ（オキシアルキレン）ジアクリレート等を用いてもよい。

【0378】

〔その他の成分〕

本開示における画像記録層には、その他の成分として、界面活性剤（フルオロ脂肪族基含有共重合体以外のもの）、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の記載を参照することができる。

【0379】

〔画像記録層の形成〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤（塗布溶媒）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。

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、 $0.3\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

【0380】

塗布溶媒としては、MEK/MFG/メタノール=48/30/22（質量比、SP値=11.1）、1-プロパノール/水=1/1（質量比、SP値=17.7）、及び単独のアルコール性有機溶媒等が挙げられる。

【0381】

〔保護層〕

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の上に水溶性樹脂等を含む保護層（オーバーコート層等と呼ばれることもある）等の層を有していてもよいが、画像記録層のエチレン性不飽和結合価が高く、保護層等による酸素遮断性を必ずしも必要としない。

そのため、本開示に係る平版印刷版原版は、水溶性樹脂層等の層が設けられておらず、

10

20

30

40

50

画像記録層が露出する態様であることが好ましい。

【0382】

〔アルミニウム支持体〕

本開示に係る平版印刷版原版におけるアルミニウム支持体は、公知の平版印刷版原版用アルミニウム支持体から適宜選択して用いることができる。以下、アルミニウム支持体を単に「支持体」ともいう。

アルミニウム支持体としては、親水性表面を有するアルミニウム支持体（以下、「親水性アルミニウム支持体」ともいう。）が好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版におけるアルミニウム支持体は、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角が、傷汚れ抑制性の観点から、 110° 以下であることが好ましく、 90° 以下であることがより好ましく、 80° 以下であることが更に好ましく、 50° 以下であることがより更に好ましく、 30° 以下であることが特に好ましく、 20° 以下であることがより特に好ましく、 10° 以下であることが最も好ましい。

【0383】

本開示において、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角は、以下の方法により測定するものとする。

平版印刷版原版を、画像記録層を除去可能な溶媒（例えば、画像記録層用塗布液で用いた溶媒）に浸漬させ、スポンジ及びコットンの少なくとも一方で画像記録層を掻き取り、画像記録層を溶媒中に溶解させることでアルミニウム支持体の表面を露出させる。

なお、上記の方法で露出したアルミニウム支持体の表面には、後述する親水性化合物が存在していてもよい。そのため、例えば、アルミニウム支持体の表面に残存する親水性化合物により、上記表面における水との接触角を調整してもよい。

露出させたアルミニウム支持体の画像記録層側の表面における水との接触角は、測定装置として全自動接触角計（例えば、協和界面化学（株）製DM-501）によって、 25°C における表面上の水滴の接触角（0.2秒後）として測定される。

【0384】

本開示におけるアルミニウム支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。即ち、本開示におけるアルミニウム支持体は、アルミニウム板とアルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有することが好ましい。

【0385】

〔支持体の好ましい態様〕

本開示において用いられるアルミニウム支持体の好ましい態様の一例（本一例に係るアルミニウム支持体を、「支持体（1）」ともいう。）を以下に示す。

即ち、支持体（1）は、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が 10 nm を超え 100 nm 以下であり、上記陽極酸化皮膜の上記画像記録層側の表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値が、 $70\sim 100$ である。

【0386】

図1は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。

アルミニウム支持体12aは、アルミニウム板18とアルミニウムの陽極酸化皮膜20a（以後、単に「陽極酸化皮膜20a」とも称する）とをこの順で積層した積層構造を有する。なお、アルミニウム支持体12a中の陽極酸化皮膜20aが、アルミニウム板18よりも画像記録層側に位置する。つまり、本開示に係る平版印刷版原版は、アルミニウム板上に、陽極酸化皮膜、画像記録層、及び必要に応じて設けられる保護層をこの順で少なくとも有することが好ましい。

【0387】

－陽極酸化皮膜－

以下、陽極酸化皮膜 20 a の好ましい態様について説明する。

陽極酸化皮膜 20 a は、陽極酸化処理によってアルミニウム板 18 の表面に作製される皮膜であって、この皮膜は、皮膜表面に略垂直であり、かつ、個々が均一に分布した極微細なマイクロポア 22 a を有する。マイクロポア 22 a は、画像記録層側の陽極酸化皮膜 20 a 表面（アルミニウム板 18 側とは反対側の陽極酸化皮膜 20 a 表面）から厚み方向（アルミニウム板 18 側）に沿ってのびる。

【0388】

陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、10 nm 超え 100 nm 以下であることが好ましい。中でも、耐刷性、耐汚

10

れ性、及び画像視認性のバランスの点から、15 nm～60 nm がより好ましく、20 nm～50 nm が更に好ましく、25～40 nm が特に好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

平均径が 10 nm を超えれば、耐刷性及び画像視認性が更に優れる。また、平均径が 100 nm 以下であれば場合、耐刷性が更に優れる。

マイクロポア 22 a の平均径は、陽極酸化皮膜 20 a 表面を倍率 15 万倍の電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M）で N = 4 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、400 nm × 600 nm の範囲に存在するマイクロポアの径（直径）を 50 箇所測定し、算術平均値として算出される。

20

なお、マイクロポア 22 a の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

【0389】

マイクロポア 22 a の深さは特に制限されないが、10 nm～3,000 nm が好ましく、50 nm～2,000 nm がより好ましく、300 nm～1,600 nm が更に好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20 a の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上のマイクロポア 22 a の深さを測定し、平均した値である。

【0390】

マイクロポア 22 a の形状は特に制限されず、図 2 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 22 a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

30

【0391】

アルミニウム支持体 12 a の画像記録層側の表面（陽極酸化皮膜 20 a の画像記録層側の表面）の L * a * b * 表色系における明度 L * の値は、70～100 であることが好ましい。中でも、耐刷性及び画像視認性のバランスがより優れる点で、75～100 が好ましく、75～90 がより好ましい。

上記明度 L * の測定は、エックスライト（株）製、色彩色差計 S p e c t r o E y e を用いて測定する。

40

【0392】

支持体（1）において、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm～1,000 nm の位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ 20 nm～2,000 nm の位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が 15 nm～100 nm であり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が 13 nm 以下である態様（以下、上記態様に係る支持体を、「支持体（2）」ともいう。）も好ましく挙げられる。

図 2 は、アルミニウム支持体 12 a の、図 1 に示したものと別の一実施形態の模式的断面図である。

図 2 において、アルミニウム支持体 12 b は、アルミニウム板 18 と、大径孔部 24 と

50

小径孔部 26 とから構成されるマイクロポア 22b を有する陽極酸化皮膜 20b とを含む。

陽極酸化皮膜 20b 中のマイクロポア 22b は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm ～ 1,000 nm（深さ D：図 2 参照）の位置までのびる大径孔部 24 と、大径孔部 24 の底部と連通し、連通位置から更に深さ 20 nm ～ 2,000 nm の位置までのびる小径孔部 26 とから構成される。

以下に、大径孔部 24 及び小径孔部 26 について詳述する。

【0393】

大径孔部 24 の陽極酸化皮膜 20b 表面における平均径は、上述した陽極酸化皮膜 20a 中のマイクロポア 22a の陽極酸化皮膜表面における平均径と同じで、10 nm 超 100 nm 以下であり、好適範囲も同じである。

大径孔部 24 の陽極酸化皮膜 20b 表面における平均径の測定方法は、陽極酸化皮膜 20a 中のマイクロポア 22a の陽極酸化皮膜表面における平均径の測定方法と同じである。

【0394】

大径孔部 24 の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm ～ 1,000 nm（以後、深さ D とも称する）に位置する。つまり、大径孔部 24 は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に 10 nm ～ 1,000 nm の位置までのびる孔部である。上記深さは、10 nm ～ 200 nm が好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20b の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上の大径孔部 24 の深さを測定し、平均した値である。

【0395】

大径孔部 24 の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

【0396】

小径孔部 26 は、図 2 に示すように、大径孔部 24 の底部と連通して、連通位置より更に深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。

小径孔部 26 の連通位置における平均径は、13 nm 以下が好ましい。中でも、11 nm 以下が好ましく、10 nm 以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、5 nm 以上の場合が多い。

【0397】

小径孔部 26 の平均径は、陽極酸化皮膜 20a 表面を倍率 15 万倍の FE-SEM で N = 4 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、400 nm × 600 nm の範囲に存在するマイクロポア（小径孔部）の径（直径）を測定し、算術平均値として得られる。なお、大径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜 20b 上部（大径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜 20b 表面を上記 FE-SEM で観察して、小径孔部の平均径を求めてもよい。

なお、小径孔部 26 の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

【0398】

小径孔部 26 の底部は、上記の大径孔部 24 との連通位置から更に深さ方向に 20 nm ～ 2,000 nm のびた場所に位置する。言い換えると、小径孔部 26 は、上記大径孔部 24 との連通位置から更に深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、小径孔部 26 の深さは 20 nm ～ 2,000 nm である。なお、上記深さは、500 nm ～ 1,500 nm が好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20b の断面の写真（5 万倍）をとり、25 個以上の小径孔部の深さを測定し、平均した値である。

【0399】

小径孔部 26 の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

【0400】

〔アルミニウム支持体の製造方法〕

本開示におけるアルミニウム支持体の製造方法としては、例えば、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

- ・粗面化処理工程：アルミニウム板に粗面化処理を施す工程
- ・陽極酸化処理工程：粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程
- ・ポアワイド処理工程：陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液又はアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

以下、各工程の手順について詳述する。

【0401】

（粗面化処理工程）

粗面化処理工程は、アルミニウム板の表面に、電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施す工程である。本工程は、後述する陽極酸化処理工程の前に実施されることが好ましいが、アルミニウム板の表面が既に好ましい表面形状を有していれば、特に実施しなくてもよい。

【0402】

粗面化処理は、電気化学的粗面化処理のみを実施してもよいが、電気化学的粗面化処理と機械的粗面化処理及び／又は化学的粗面化処理とを組み合わせる実施してもよい。

機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせる場合には、機械的粗面化処理の後に、電気化学的粗面化処理を実施するのが好ましい。

電気化学的粗面化処理は、硝酸又は塩酸を主体とする水溶液中で、直流又は交流を用いて行われることが好ましい。

機械的粗面化処理の方法は特に制限されないが、例えば、特公昭50-40047号公報に記載されている方法が挙げられる。

化学的粗面化処理も特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

【0403】

機械的粗面化処理の後には、以下の化学エッチング処理を実施するのが好ましい。

機械的粗面化処理の後に施される化学エッチング処理は、アルミニウム板の表面の凹凸形状のエッジ部分をなだらかにし、印刷時のインキの引っかかりを防止し、印刷版の耐汚れ性を向上させると共に、表面に残った研磨材粒子等の不要物を除去するために行われる。

化学エッチング処理としては、酸によるエッチング及びアルカリによるエッチングが挙げられ、エッチング効率の点で特に優れている方法として、アルカリ水溶液を用いる化学エッチング処理（以下、「アルカリエッチング処理」ともいう。）が挙げられる。

【0404】

アルカリ水溶液に用いられるアルカリ剤は特に制限されないが、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、メタケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、及び、グルコン酸ソーダが挙げられる。

アルカリ水溶液は、アルミニウムイオンを含んでいてもよい。

アルカリ水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.01質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、30質量%以下が好ましい。

【0405】

アルカリエッチング処理を施した場合、アルカリエッチング処理により生じる生成物を除去するために、低温の酸性水溶液を用いて化学エッチング処理（以下、「デスマット処理」ともいう。）を施すのが好ましい。

酸性水溶液に用いられる酸は特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、及び、塩酸が挙げられる。また、酸性水溶液の温度は、20℃～80℃が好ましい。

【0406】

粗面化処理工程としては、A態様又はB態様に示す処理を以下に示す順に実施する方法が好ましい。

【0407】

10

20

30

40

50

－ A 態様 －

- (2) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第1アルカリエッチング処理）
- (3) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1デスマット処理）
- (4) 硝酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理（第1電気化学的粗面化処理）
- (5) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第2アルカリエッチング処理）
- (6) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第2デスマット処理）
- (7) 塩酸を主体とする水溶液中で電気化学的粗面化処理（第2電気化学的粗面化処理）
- (8) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第3アルカリエッチング処理）
- (9) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第3デスマット処理）

10

【0408】

－ B 態様 －

- (10) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第4アルカリエッチング処理）
- (11) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第4デスマット処理）
- (12) 塩酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理（第3電気化学的粗面化処理）
- (13) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第5アルカリエッチング処理）
- (14) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第5デスマット処理）

【0409】

上記A態様の(2)の処理前、又は、B態様の(10)の処理前に、必要に応じて、(1)機械的粗面化処理を実施してもよい。

20

【0410】

第1アルカリエッチング処理及び第4アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0411】

A態様における第1電気化学的粗面化処理で用いる硝酸を主体とする水溶液としては、直流又は交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、又は、硝酸アンモニウム等を添加して得られる水溶液が挙げられる。

30

A態様における第2電気化学的粗面化処理及びB態様における第3電気化学的粗面化処理で用いる塩酸を主体とする水溶液としては、通常の直流又は交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ の塩酸水溶液に、硫酸を $0 \text{ g/L} \sim 30 \text{ g/L}$ 添加して得られる水溶液が挙げられる。なお、この溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、及び、硝酸アンモニウム等の硝酸イオン；塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、及び、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを更に添加してもよい。

【0412】

電気化学的粗面化処理の交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、及び、三角波等を用いることができる。周波数は $0.1 \text{ Hz} \sim 250 \text{ Hz}$ が好ましい。

40

図3は、電気化学的粗面化処理に用いられる交番電流波形図の一例を示すグラフである。

図3において、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p は電流が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流、 A_A はアルミニウム板のアノード反応の電流、 C_A はアルミニウム板のカソード反応の電流である。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p は $1 \text{ ms} \sim 10 \text{ ms}$ が好ましい。電気化学的な粗面化に用いる交流の1サイクルの条件が、アルミニウム板のアノード反応時間 t_a とカソード反応時間 t_c の比 t_c/t_a が $1 \sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電気量 Q_c とアノード時の電気量 Q_a の比 Q_c/Q_a が $0.3 \sim 20$ 、アノード反応時間 t_a が $5 \text{ ms} \sim 1,000 \text{ ms}$ 、の範囲にあるのが好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側

50

I a、カソードサイクル側 I c ともに $10 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 200 \text{ A} / \text{dm}^2$ が好ましい。I c / I a は、 $0.3 \sim 20$ が好ましい。電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は、 $25 \text{ C} / \text{dm}^2 \sim 1,000 \text{ C} / \text{dm}^2$ が好ましい。

【0413】

交流を用いた電気化学的な粗面化には図4に示した装置を用いることができる。

図4は、交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

図4において、50は主電解槽、51は交流電源、52はラジアルドラムローラ、53a及び53bは主極、54は電解液供給口、55は電解液、56はスリット、57は電解液通路、58は補助陽極、60は補助陽極槽、Wはアルミニウム板である。図4中、矢印A1は電解液の給液方向を、矢印A2は電解液の排出方向をそれぞれ示している。である。電解槽を2つ以上用いるときには、電解条件は同じでもよいし、異なってもよい。

アルミニウム板Wは主電解槽50中に浸漬して配置されたラジアルドラムローラ52に巻装され、搬送過程で交流電源51に接続する主極53a及び53bにより電解処理される。電解液55は、電解液供給口54からスリット56を通じてラジアルドラムローラ52と主極53a及び53bとの間の電解液通路57に供給される。主電解槽50で処理されたアルミニウム板Wは、次いで、補助陽極槽60で電解処理される。この補助陽極槽60には補助陽極58がアルミニウム板Wと対向配置されており、電解液55が補助陽極58とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給される。

【0414】

第2アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の印刷版原版が製造しやすい点で、 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上が好ましく、 $2.0 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ がより好ましい。

【0415】

第3アルカリエッチング処理及び第4アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の印刷版原版が製造しやすい点で、 $0.01 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 0.8 \text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、 $0.05 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 0.3 \text{ g} / \text{m}^2$ がより好ましい。

【0416】

酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1～第5デスマット処理）では、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、又はこれらの2以上の酸を含む混酸を含む酸性水溶液が好適に用いられる。

酸性水溶液の酸の濃度は、 $0.5 \text{ 質量}\% \sim 60 \text{ 質量}\%$ が好ましい。

【0417】

（陽極酸化処理工程）

陽極酸化処理工程の手順は、上述したマイクロポアが得られれば特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、及び、シュウ酸等の水溶液を電解浴として用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、 $100 \text{ g} / \text{L} \sim 300 \text{ g} / \text{L}$ が挙げられる。

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって適宜設定されるが、例えば、液温 $5^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ （好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ）、電流密度 $0.5 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 60 \text{ A} / \text{dm}^2$ （好ましくは $5 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 60 \text{ A} / \text{dm}^2$ ）、電圧 $1 \text{ V} \sim 100 \text{ V}$ （好ましくは $5 \text{ V} \sim 50 \text{ V}$ ）、電解時間 $1 \text{ 秒} \sim 100 \text{ 秒}$ （好ましくは $5 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ ）、及び、皮膜量 $0.1 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 5 \text{ g} / \text{m}^2$ （好ましくは $0.2 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 3 \text{ g} / \text{m}^2$ ）が挙げられる。

【0418】

（ポアワイド処理）

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により形成された陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの径（ポア径）を拡大させる処理（孔径拡大処理）である。

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により得られたアルミニウム板を、酸水

溶液又はアルカリ水溶液に接触させることにより行うことができる。接触させる方法は特に制限されず、例えば、浸せき法及びスプレー法が挙げられる。

【0419】

〔下塗り層〕

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。

下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせ、耐刷性の低下を抑制しながら現像性を向上させることに寄与することがある。また、下塗り層は、赤外線レーザー露光の場合に、断熱層として機能し、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有することがある。

10

【0420】

下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物であってもよいし、ポリマーであってもよい。

下塗り層に用いられる化合物としては、例えば、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。下塗り層に用いられる化合物は、支持体表面に吸着可能な吸着性基と親水性基とを有し、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、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

【0421】

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。

20

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COC(H_2COCH_3)$ 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、上記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。

【0422】

30

下塗り層に用いられる化合物として具体的には、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、エチレン性不飽和基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

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

40

【0423】

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

【0424】

－親水性化合物－

下塗り層は、現像性の観点から、親水性化合物を含むことが好ましい。

親水性化合物としては、特に制限はなく、下塗り層に用いられる公知の親水性化合物を

50

用いることができる。

親水性化合物としては、カルボキシメチルセルロース、デキストリン等のアミノ基を有するホスホン酸類、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスフィン酸、アミノ酸類、並びに、ヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等が好ましく挙げられる。

また、親水性化合物としては、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、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）又はその塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸又はその塩、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸又はその塩、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸又はその塩など）が好ましく挙げられる。

【0425】

親水性化合物としては、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を用いることが好ましい。

また、親水性化合物（好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩）は、傷汚れ抑制性の観点から、下塗り層に限らず、アルミニウム支持体上の層に含まれることが好ましい。また、アルミニウム支持体上の層は、画像記録層が形成されている側の層であることが好ましく、また、上記アルミニウム支持体と接する層であることが好ましい。

アルミニウム支持体上の層としては、アルミニウム支持体と接する層として、下塗り層又は画像記録層が好ましく挙げられる。また、アルミニウム支持体と接する層以外の層、例えば、保護層又は画像記録層に、親水性化合物（好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩）が含まれていてもよい。本開示に係る平版印刷版原版において、画像記録層が、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含む態様も好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版において、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面が、少なくともヒドロキシカルボン酸又はその塩を含む組成物（例えば、水溶液等）により表面処理される態様も好ましく挙げられる。この態様である場合、処理されたヒドロキシカルボン酸又はその塩は、アルミニウム支持体と接する画像記録層側の層（例えば、画像記録層又は下塗り層）に含まれた状態で、少なくとも一部を検出することができる。

下塗り層等のアルミニウム支持体と接する層に、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含むことにより、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面を親水化することができ、また、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角を 110° 以下へと容易にすることができ、結果として、傷汚れ抑制性に優れる平版印刷版原版が得られる。

【0426】

ここで、ヒドロキシカルボン酸とは、1分子中に1個以上のカルボキシ基と1個以上のヒドロキシ基とを有する有機化合物の総称のことであり、ヒドロキシ酸、オキシ酸、オキシカルボン酸、アルコール酸とも呼ばれる（岩波理化学辞典第5版、（株）岩波書店発行（1998）参照）。

上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩は、下記式（HC）で表されるものが好ましい。



式（HC）中、 R^{HC} は $mhc + nhc$ 価の有機基を表し、 M^{HC} は、各々独立に、水素原子、アルカリ金属、又はオニウムを表し、 mhc 及び nhc は、各々独立に、1以上の整数を表し、 n が2以上の場合、 M は同じでも異なってもよい。

【0427】

式（HC）において、 R^{HC} で表される $mhc + nhc$ 価の有機基としては、 $mhc + nhc$ 価の炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基は置換基及び／又は連結基を有してもよい。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アルキレン基、アルカントリイル基、アルカントテトライル基、アルカンペンタイル基、アルケニレン基、アルケントリイル基、アルケンテトライル基、アルケンペンタイル基、アルキニレン基、アルキントリイル基、アルキンテトライル基、アルキンペンタイル基等の

、芳香族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アリーレン基、アレーントリイル基、アレーンテトライル基、アレーンペンタイル基等が挙げられる。

炭化水素基に導入しうる置換基としては、ヒドロキシ基及びカルボキシ基以外の置換基であって、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。

また、上記連結基は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子により構成されるもので、その原子数は好ましくは1~50である。具体的には、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基などが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びエステル結合のいずれかで複数連結された構造を有していてもよい。

【0428】

M^{HC} で表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。

M^{HC} で表されるオニウムとしてはアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム等が挙げられ、アンモニウムが特に好ましい。

また、 M^{HC} は、傷汚れ抑制性の観点から、アルカリ金属又はオニウムであることが好ましく、アルカリ金属であることがより好ましい。

mhc と nhc との総数は、3以上が好ましく、3~8がより好ましく、4~6が更に好ましい。

【0429】

上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩は、分子量が600以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることが特に好ましい。また、上記分子量は、76以上であることが好ましい。

上記ヒドロキシカルボン酸、又は、上記ヒドロキシカルボン酸の塩を構成するヒドロキシカルボン酸は、具体的には、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、ヒドロキシ酪酸（2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸等）、リンゴ酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、モノヒドロキシ安息香酸誘導体（サリチル酸、クレオソート酸（ホモサリチル酸、ヒドロキシ（メチル）安息香酸）、バニリン酸、シリング酸等）、ジヒドロキシ安息香酸誘導体（ピロカテク酸、レソルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸等）、トリヒドロキシ安息香酸誘導体（没食子酸等）、フェニル酢酸誘導体（マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸等）、ヒドロケイヒ酸誘導体（メリロト酸、フロレト酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸、セレブロン酸、カルミン酸等）等が挙げられる。

【0430】

これらの中でも、上記ヒドロキシカルボン酸、又は、上記ヒドロキシカルボン酸の塩を構成するヒドロキシカルボン酸としては、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシ基を2個以上有している化合物が好ましく、ヒドロキシ基を3個以上有している化合物がより好ましく、ヒドロキシ基を5個以上有している化合物が更に好ましく、ヒドロキシ基を5個～8個有している化合物が特に好ましい。

また、カルボキシ基を1個、ヒドロキシ基を2個以上有しているものとしては、グルコン酸、又は、シキミ酸が好ましい。

カルボキシ基を2個以上、ヒドロキシ基を1個有しているものとしては、クエン酸、又は、リンゴ酸が好ましい。

カルボキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ2個以上有しているものとしては、酒石酸が好ましい。

中でも、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グルコン酸が特に好ましい。

【0431】

親水性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

下塗り層に親水性化合物（好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩）を含む場合、親水性化合物（好ましくはヒドロキシカルボン酸及びその塩）の含有量は、下塗り層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～40質量%であることがより好ましく、1.0質量%～30質量%であることが特に好ましい。

【0432】

下塗り層は、上記した化合物の他に、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、重合禁止剤等を含有してもよい。

【0433】

下塗り層は、アルミニウム支持体上に公知の方法で塗布される。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0434】

<平版印刷版の作製方法及び平版印刷方法>

本開示に係る平版印刷版の製版方法は、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製版する方法であれば、特に制限はない。

例えば、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（以下、「画像露光工程」ともいう）と、露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して印刷機上で非画像部の画像記録層を除去する工程（以下、「機上現像処理工程」ともいう）と、を含むことが好ましい。上記製版方法を、以下「機上現像方式」ともいう。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製版し、印刷する方法であり、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（以下、「画像露光工程」ともいう）と、露光後の平版印刷版原版に、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給して印刷機上で非画像部の画像記録層を除去する工程（以下、「機上現像処理工程」ともいう）と、得られた平版印刷版にて印刷を行う工程（「印刷工程」ともいう。）と、を含むことが好ましい。

なお、本開示に係る平版印刷版原版のうち、捨て版原版は、画像露光工程を経ずに現像処理工程が行われる。

以下、本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本開示に係る平版印刷版原版は、現像液によっても現像可能である。

【0435】

〔画像露光工程〕

平版印刷版原版を画像様に露光する工程は、通常の平版印刷版原版の画像露光操作に準じて行うことができる。

10

20

30

40

50

画像様の露光は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で行われる。光源の波長は700nm～1,400nmが好ましく用いられる。700nm～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。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20μ秒以内であるのが好ましく、照射エネルギー量は10mJ/cm²～300mJ/cm²であることが好ましい。露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。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何れでもよい。画像様の露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。

【0436】

10

〔機上現像処理工程〕

露光後の平版印刷版原版に対する現像処理は、通常の方法により行うことができる。

機上現像の場合、露光後の平版印刷版原版に、印刷機上で、印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方を供給すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部（即ち画像部）を形成する。一方、未露光部においては、供給された印刷インキ及び湿し水からなる群より選ばれた少なくとも一方によって、未硬化の画像記録層が溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

ここで、最初に平版印刷版原版の表面に供給されるのは、湿し水でもよく印刷インキでもよいが、湿し水を浸透させ機上現像性を促進するために、最初に湿し水を供給することが好ましい。

20

【0437】

<印刷工程>

得られた平版印刷版による印刷は、通常の方法により行うことができる。

平版印刷版に所望の印刷インキ、及び、必要に応じて、湿し水を供給し、印刷を行うことができる。

印刷インキ及び湿し水の供給量は、特に制限はなく、所望の印刷に応じ、適宜設定すればよい。

印刷インキ及び湿し水の平版印刷版への供給方法は、特に制限はなく、公知の方法により行うことができる。

30

印刷対象の記録媒体としては、特に制限はなく、所望に応じ、公知の記録媒体を用いることができる。

【0438】

〔現像液現像処理工程〕

本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法では、上記機上現像処理工程の代わりに、露光後の平版印刷版原版を現像液にて現像する工程（現像液現像処理）を行ってもよい。

現像液現像処理工程では、例えば、pHが2～11の現像液を供給して、露光後の平版印刷版原版の未露光部を除去する現像であることが好ましい。

40

以下に、現像液現像処理工程について説明する。

【0439】

（現像液による現像処理）

現像液現像処理工程に用いる現像液としては、特に制限はなく、従来公知の現像液を用いればよい。現像液としては、例えば、界面活性剤及び水溶性高分子化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含有してもよい、pH2～11の現像液を用いる態様が好ましい。

【0440】

現像液中に、必要に応じて、水溶性高分子化合物を含有させることにより、現像及びガム液処理工程を同時に行うこともできる。従って後水洗工程は特に必要とせず、1液1工

50

程で現像とガム液処理を行った後、乾燥工程を行うこともできる。それ故、現像液による現像処理としては、露光後の平版印刷版原版を pH が 2 ～ 11 の現像液により現像処理することが好ましい。現像処理の後、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

【0441】

以上のように、本開示に係る平版印刷版の作製方法の現像液現像処理工程においては、1 液 1 工程で現像処理とガム液処理とを行うことが好ましい。

1 液 1 工程で現像とガム液処理を行うとは、現像処理と、ガム液処理とを別々の工程として行うのではなく、1 液により、現像処理とガム液処理とを 1 工程において行うことを意味する。

【0442】

現像液による現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた現像処理手段を有する自動現像処理機により好適に実施することができる。擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動現像処理機が特に好ましい。回転ブラシロールは 2 本以上が好ましい。

更に、自動現像処理機は、上記現像処理手段の後に、スクイズローラー等の余剰の現像液を除去する手段、及び温風装置等の乾燥手段を備えていることが好ましい。また、自動現像処理機は、上記現像処理手段の前に、露光後の平版印刷版原版を加熱処理するための前加熱手段を備えていてもよい。

このような自動現像処理機での処理は、いわゆる機上現像処理の場合に生ずる水溶性樹脂層及び／又は画像記録層に由来の現像カスへの対応から開放されるという利点がある。

【0443】

現像液現像処理工程において、手処理の場合、現像液による現像処理としては、例えば、スポンジ、脱脂綿等に水溶液を含ませ、版面全体を擦りながら処理し、処理終了後は乾燥する方法が好適に挙げられる。浸漬処理の場合は、例えば、平版印刷版原版を水溶液の入ったバット、深タンク等に約 60 秒浸して攪拌した後、脱脂綿、スポンジなどで擦りながら乾燥する方法が好適に挙げられる。

【0444】

現像液による現像処理には、構造の簡素化、工程を簡略化した装置が用いられることが好ましい。

例えば、アルカリ現像処理においては、前水洗工程により水溶性樹脂層を除去し、次いで高 pH のアルカリ性現像液により現像を行い、その後、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する。また、簡易現像処理においては、現像及びガム引きを 1 液で同時に行うことができる。従って、後水洗工程及びガム処理工程は省略することが可能となり、1 液で現像とガム引き（ガム液処理）とを行った後、必要に応じて乾燥工程を行うことが好ましい。

更に、前水洗工程も行うことなく、水溶性樹脂層の除去、現像及びガム引きを 1 液で同時に行うことが好ましい。また、現像及びガム引きの後に、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去した後、乾燥を行うことが好ましい。

【0445】

現像液による現像処理においては、現像液に 1 回浸漬する方法であってもよいし、2 回以上浸漬する方法であってもよい。中でも、上記現像液に 1 回又は 2 回浸漬する方法が好ましい。

浸漬は、現像液が溜まった現像液槽中に露光済みの平版印刷版原版をくぐらせてもよいし、露光済みの平版印刷版原版の版面上にスプレーなどから現像液を吹き付けてもよい。

なお、現像液に 2 回以上浸漬する場合であっても、同じ現像液、又は、現像液と現像処理により画像記録層の成分の溶解又は分散した現像液（疲労液）とを用いて 2 回以上浸漬する場合は、1 液での現像処理（1 液処理）という。

【0446】

現像液による現像処理では、擦り部材を用いることが好ましく、画像記録層の非画像部を除去する現像浴には、ブラシ等の擦り部材が設置されることが好ましい。

10

20

30

40

50

現像液による現像処理は、常法に従って、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る、又は、外部のタンクに仕込んだ処理液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。これらの現像処理は、複数回続けて行うこともできる。例えば、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦った後に、再度スプレーノズルから現像液を吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量の増大により現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させることが好ましい。

【0447】

現像液による現像処理には、従来、PS版(Presensitized Plate)及びCTP(Computer to Plate)用に知られているガムコーター又は自動現像機も用いることができる。自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ現像液、又は、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、現像液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、実質的に未使用の現像液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。いずれの方式においても、ブラシ、モルトンなどによるこすり機構があるものがより好ましい。例えば、市販の自動現像機(Clean Out Unit C85/C125、Clean-Out Unit+ C85/120、FCF 85V、FCF 125V、FCF News (Glunz & Jensen社製)、Azura CX85、Azura CX125、Azura CX150 (AGFA GRAPHICS社製))を利用することができる。また、レーザー露光部と自動現像機部分とが一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

【0448】

(現像液)

現像液による現像処理において用いられる現像液は、pHが $2\sim 11$ であることが好ましく、 $5\sim 9$ であることがより好ましく、 $7\sim 9$ であることが更に好ましい。

現像性及び画像記録層の分散性の観点からいえば、pHの値を高めを設定するほうが有利であるが、印刷性、とりわけ汚れの抑制に関しては、pHの値を低めを設定するほうが有効である。

ここで、pHはpHメーター(型番：HM-31、東亜ディーケーケー(株)製)を用いて 25°C で測定される値である。

【0449】

現像液による現像処理において用いられる現像液に含まれる成分としては、例えば、界面活性剤、水溶性高分子化合物の他、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩等を挙げることができる。

【0450】

(他の工程)

本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでもよい。他の工程としては、例えば、露光前、露光中、露光から現像までの間の少なくともいずれかに平版印刷版原版の全面を加熱する工程、各工程の前に平版印刷版原版の位置、向き等を確認する検版工程、現像処理工程の後に、印刷画像を確認する確認工程等が挙げられる。

平版印刷版原版の全面を加熱する工程を行うことで、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度及び耐刷性の向上、感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱であれば、非画像部の効果を抑制する観点から、 150°C 以下の穏和な条件で行うことが好ましい。現像後の加熱であれば、非常に強い条件を利用することが好ましく、十分な画像強化作用が得られ、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制する観点から、例えば、 $100^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の加熱範囲であることが好ましい。

【実施例】

【0451】

以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均分子量（Mw）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て測定した値である。

【0452】

＜樹脂粒子R-1の合成＞

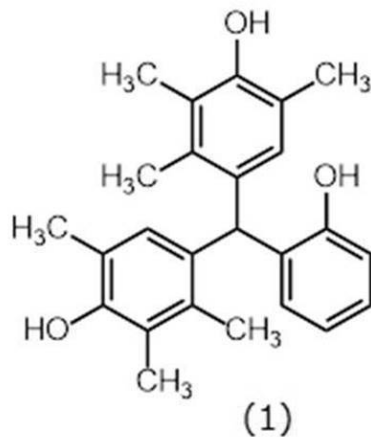
樹脂粒子R-1であるマイクロゲルの調製法を以下に示す。

ー多価イソシアネート化合物（1）の調製ー

イソホロンジイソシアネート17.78g（80mmol）と下記構造の多価フェノール化合物（1）7.35g（20mmol）との酢酸エチル（25.31g）懸濁溶液に、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）（ネオスタン U-600、日東化成（株）製）43mg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。

【0453】

【化74】



【0454】

ーマイクロゲルの調製ー

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12,000rpm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（UCAT SA 102、サンアプロ（株）製）の10質量%水溶液5.20gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、マイクロゲルの水分散液を得た。光散乱法によりマイクロゲルの平均粒径を測定したところ、0.28μmであった。

【0455】

～油相成分～

（成分1）酢酸エチル：12.0g

（成分2）トリメチロールプロパン（6モル当量）とキシレンジイソシアネート（18モル当量）を付加させ、これにメチル末端ポリオキシエチレン（1モル当量、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）：3.76g

（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）：15.0g

（成分4）ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（SR399、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

～水相成分～

蒸留水：46.87 g

【0456】

得られたミクロゲルの水分散液1 gに対し、アセトン15 gを添加し、遠心分離(半径15 cm、14500 rpm)を行った。上澄みを液体クロマトグラフィー(HPLC)にて測定し、内包モノマーの溶出量を検出した。上記のように、アセトンの添加及び遠心分離にて3回の洗浄を繰り返したところで、ミクロゲルに内包されたモノマーが検出されなくなった。

10

上記洗浄後の、樹脂粒子R-1であるミクロゲルのエチレン性不飽和結合価(即ち、C=C価)は0.5 mmol/gであり、メジアン径は210 nmであって、変動係数は24%であった。

また、樹脂粒子R-1の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子R-1は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を有する粒子であった。

【0457】

<樹脂粒子R-2の合成>

1000 mlの4つ口フラスコに、分散ユニットである下記化合物B-1 (n=45) 10.0 g、蒸留水85.0 g、及びn-プロパノール240.0 gを加えて、窒素雰囲気下70℃で加熱攪拌した。

20

次に、4つ口フラスコに、予め混合された下記化合物A-1 20.0 g、下記化合物A-2 70.0 g、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.7 gの混合物を2時間かけて滴下した。

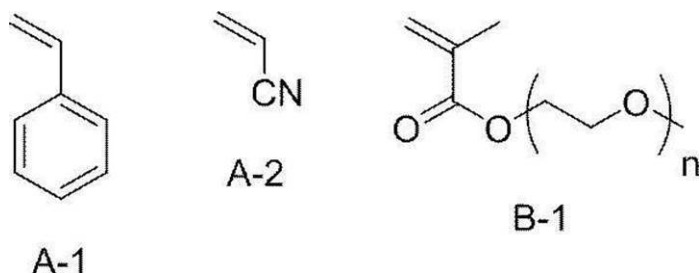
滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5 gを添加し、80℃に昇温した。ついで、6時間おきに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.4 gずつ添加し、計19時間反応させた。

反応液を室温(25℃)に放冷し、樹脂粒子R-2の分散液(固形分23%)を得た。

【0458】

【化75】

30



【0459】

樹脂粒子R-2のエチレン性不飽和結合価(即ち、C=C価)は0 mmol/gであり、メジアン径は150 nmであって、変動係数は23%であった。

40

また、樹脂粒子R-2の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子R-2は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を有する粒子であった。

【0460】

<樹脂粒子R-3の合成>

500 mLの3つ口フラスコに、2-ブタノン20 gを秤取り、窒素気流下、70℃に加熱した。この反応容器に、カレンズーMOI(2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、昭和電気(株)製)12.6 g、上記化合物A-1 15 g、上記化合物A-2 15.0 g、上記化合物B-1 (n=45) 10 g、メチルメタクリレート5 g、V-65(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、富士フイルム和光純薬(

50

株) 製) 0.6 g、及び 2-ブタノン 44 g から成る混合溶液を 2 時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に 2 時間反応を続けた。2 時間後、V-65 0.1 g を加え、80℃ に昇温して 2 時間反応を続けた。

反応終了後、室温 (25℃、以下同様) まで反応液を冷却した後、上記の反応溶液に、2-ブタノン 30 g、テトラメチルピペリジン N-オキシド 0.1 g、SR399 (サートマー社製) 43 g、及びネオスタン U-600 (日東化成 (株) 製) 0.2 g を加えてよく攪拌した後、70℃ にて加熱した。6 時間後、室温まで反応溶液を冷却した。

続いて、1 L ステンレスビーカーに水 400 ml を添加し、メカニカルスターラーを用いて攪拌しているところに、上記反応溶液を 1 ml/min の速度で全量添加する。得られた白色沈殿を残して上澄みを除去し、水で洗浄を 2 回繰り返した。

乾燥工程を経ず、ステンレスビーカーへ、0.1 N (mol/L) NaOH 水溶液を 200 ml、及び純水 100 ml を添加し、攪拌することで白色分散液を得る。

得られた分散液を、ホモジナイザーを用いて 18,000 rpm、12 分間乳化し、樹脂粒子 R-3 分散液 (固形分 21%) を得た。

【0461】

樹脂粒子 R-3 のエチレン性不飽和結合価 (即ち、C=C 価) は 4.0 mmol/g であり、メジアン径は 140 nm であって、変動係数は 23% であった。

また、樹脂粒子 R-3 の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子 R-3 は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を有する粒子であった。

【0462】

<樹脂粒子 R-4 の合成>

用いるモノマーの種類及び量を適宜変更した以外は、樹脂粒子 R-3 と同様の方法で、樹脂粒子 R-4 を合成した。

樹脂粒子 R-4 のエチレン性不飽和結合価 (即ち、C=C 価) は 2.8 mmol/g であり、メジアン径は 140 nm であって、変動係数は 27% であった。

また、樹脂粒子 R-4 の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子 R-4 は、水分散性を有する粒子であった。

【0463】

<樹脂粒子 R-5 の合成>

ー前駆体 R-5' の合成ー

3 つ口フラスコに、イオン交換水を 20 部、ロンガリットを 0.3 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを 0.01 部、硫酸第一鉄七水和物を 0.0025 部入れ、窒素雰囲気下 60℃、250 rpm で攪拌した。

次に、上記化合物 A-1 を 4.0 部、上記化合物 A-2 を 4.0 部、下記化合物 A-3 を 2.0 部、下記化合物 A-4 を 6.0 部、メタクリル酸を 1.6 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.60 部、過氧化物重合開始剤 (日油 (株) 製、商品名パーブチル H) を 0.58 部、及び、イオン交換水を 17 部添加し、30 分間室温で攪拌し、乳化液を調製した。

得られた乳化液の 25% を 30 分かけて上記 3 つ口フラスコへ添加した後に、30 分間加熱攪拌を継続し、その後残りの 75% を 2 時間かけて滴下した。滴下完了後、2 時間加熱攪拌した。反応液を室温 (25℃) に放冷し、前駆体 R-5' の分散液 (固形分 35%) を得た。前駆体 R-5' の平均粒径は、120 nm であった。

【0464】

ー樹脂粒子 R-5 の合成ー

3 つ口フラスコに、前駆体 R-5' の分散液を 12.5 部、グリシジルアクリレート を 1.0 部、テトラブチルアンモニウムブロミドを 0.2 部、及び、1-メトキシ-2-プロパノール 30.0 部を加え、90℃ で 12 時間攪拌した。反応液を室温 (25℃) に放冷し、樹脂粒子 R-5 の分散液 (固形分 10%) を得た。

【0465】

10

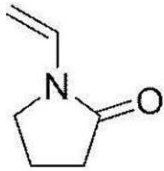
20

30

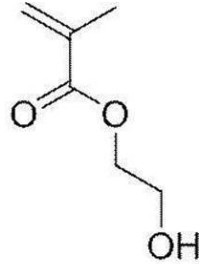
40

50

【化 7 6】



A-3



A-4

10

【0 4 6 6】

樹脂粒子 R-5 のエチレン性不飽和結合価（即ち、C=C 価）は 0.93 mmol/g であり、メジアン径は 124 nm であって、変動係数は 30% であった。

また、樹脂粒子 R-5 の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子 R-5 は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を有する粒子であった。

【0 4 6 7】

<樹脂粒子 R-6 の合成>

用いるモノマーの種類及び量を適宜変更した以外は、樹脂粒子 R-5 と同様の方法で、樹脂粒子 R-6 を合成した。

20

樹脂粒子 R-6 のエチレン性不飽和結合価（即ち、C=C 価）は 0.93 mmol/g であり、メジアン径は 95 nm であって、変動係数は 19% であった。

また、樹脂粒子 R-6 の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子 R-6 は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を有する粒子であった。

【0 4 6 8】

樹脂粒子 R-2 ～ R-6 の詳細は以下の通りである。

ここで、構成単位 A-1' ～ A-6' 及び構成単位 B-1' ～ B-3' は、それぞれ、樹脂粒子 R-2 ～ R-6 を構成する構成単位を示しており、構成単位の量は、樹脂粒子 R-2 ～ R-6 に含まれる各構成単位の含有量〔質量%〕を示している。

【0 4 6 9】

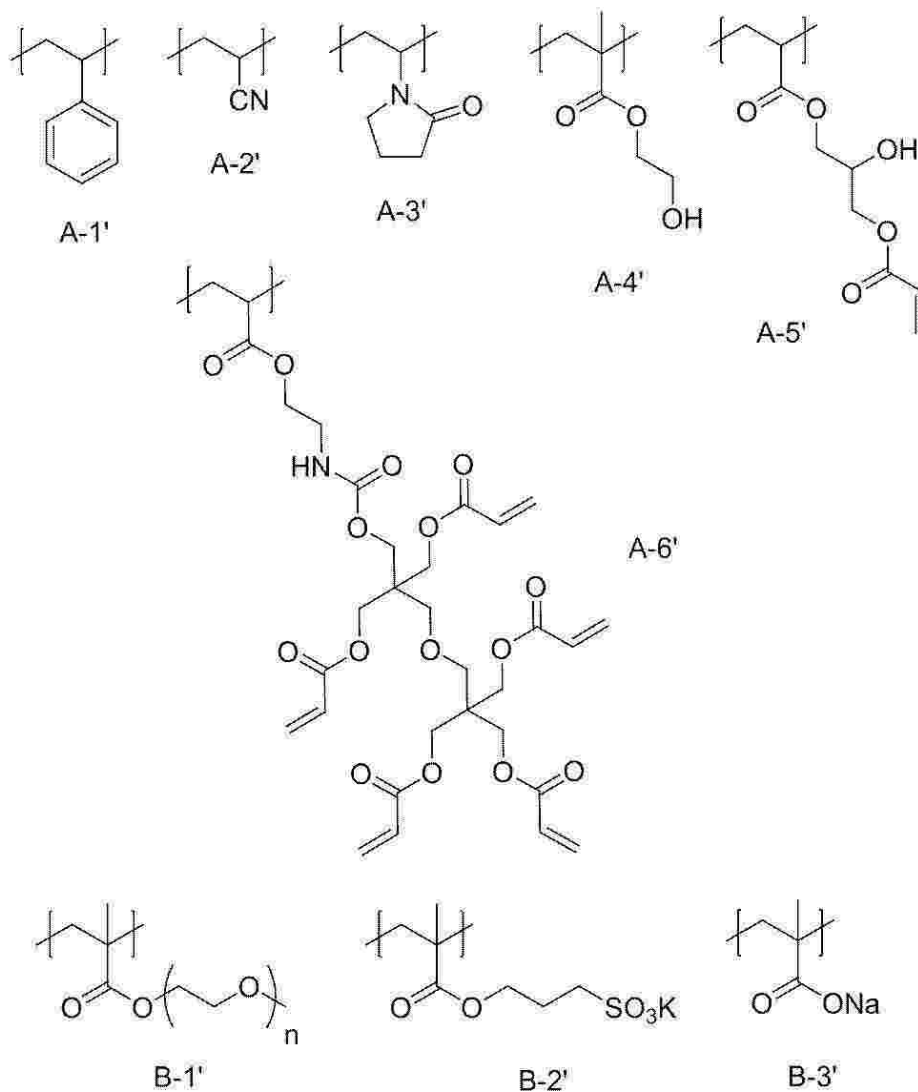
30

40

50

【化 7 7】

樹脂 粒子	構成単位			
	種類	量[質量%]	種類	量[質量%]
R-2	A-1'/A-2'	20/70	B-1'(n=45)	10
R-3	A-1'/A-2'/A-6'	15/15/55	B-3'/B-1'(n=45)	5/10
R-4	A-1'/A-2'/A-5'	20/10/60	B-2'	10
R-5	A-1'/A-2'/A-3' /A-4'/A-5'	20/20/10 /30/20	—	0
R-6	A-1'/A-2'/A-3' /A-4'/A-5'	20/20/30 /10/20	B-1'(n=45)	10



【 0 4 7 0】

<樹脂粒子 R-7 の合成>

以下の方法にて、樹脂粒子 R-7 を合成した。

- 壁材 A の合成 -

【 0 4 7 1】

10

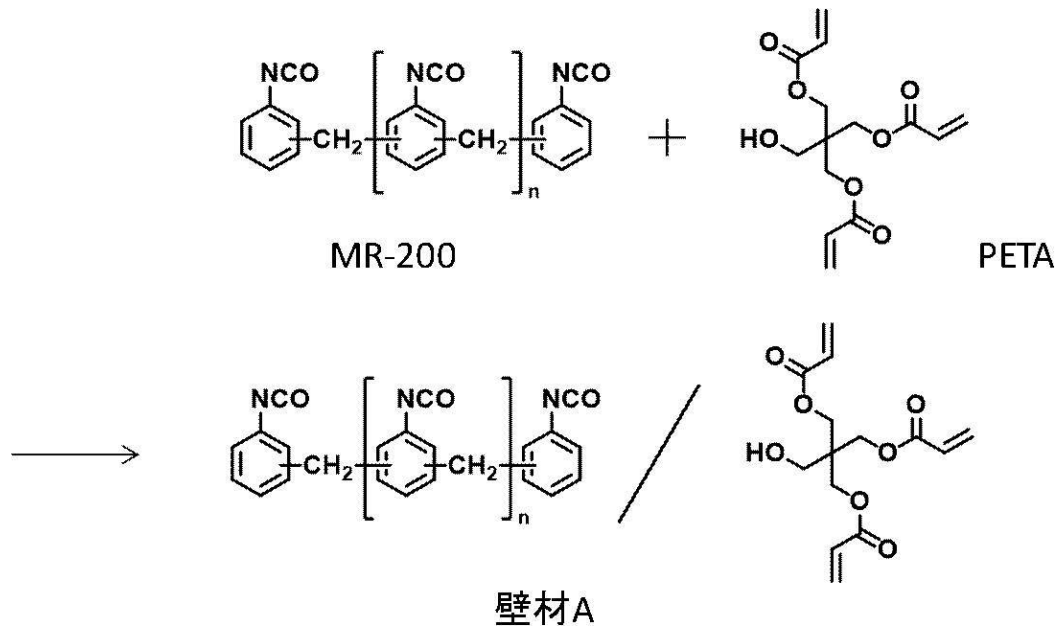
20

30

40

50

【化 7 8】



【0 4 7 2】

3つ口フラスコに、上記MR-200（式（I s o）で表される化合物、 $n = 0 \sim 10$ 、東ソー（株）製）：9.5 g、上記PETA（ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬（株）製、SR444）：0.5 g、及び酢酸エチル：10 gを加え、室温で攪拌した後、60℃に昇温した。

次に、3つ口フラスコに、ネオスタン U-600（日東化成（株）製）を0.05 g加え、3時間加熱攪拌した。その後、室温になるまで冷却し、壁材A（固形分50質量%）を得た。

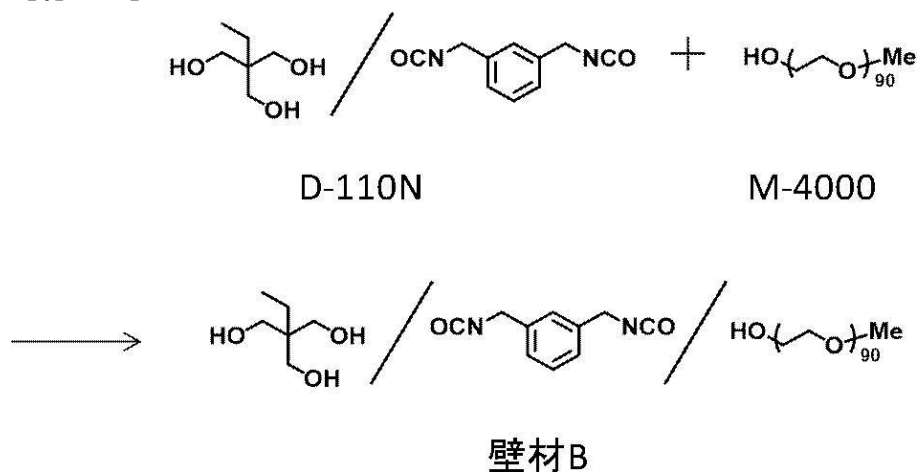
【0 4 7 3】

－壁材Bの合成－

なお、下記式中、Meはメチル基を表す。

【0 4 7 4】

【化 7 9】



【0 4 7 5】

3つ口フラスコに、上記タケネート D-110N（三井化学（株）製）5.0 g、上記ユニオックス（登録商標） M-4000（日油（株）製）5.0 g、及び酢酸エチル 10 gを加え、室温で攪拌した後、60℃に昇温した。

次に、3つ口フラスコに、ネオスタン U-600（日東化成（株））を0.05 g加え、3時間加熱攪拌した。その後、室温になるまで冷却し、壁材B（固形分50質量%）

を得た。

【0476】

－樹脂粒子R-7の合成－

アルミカップに、パイオニン A-41-C（竹本油脂（株）製）0.45 g、壁材A 14.99 g、SR399E（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、サートマー社製）7.49 g、壁材B 3.78 g、及び、酢酸エチル16.56 gを添加し、室温で攪拌した。

その後、アルミカップに、純水46.89 gを添加し、ホモジナイザーにより12分間12,000 rpmで攪拌した。その後、純水16.64 gを更に添加し、45℃に昇温し、4時間加熱攪拌した。

その後、U-CAT SA 102（サンアプロ（株）製）の10%水溶液5.17 gを添加した。次に、恒温槽に容器を入れ、48時間熟成し、樹脂粒子R-7の分散液（固形分20%）を得た。

樹脂粒子R-7のエチレン性不飽和結合価（即ち、C=C価）は0.50 mmol/gであった。

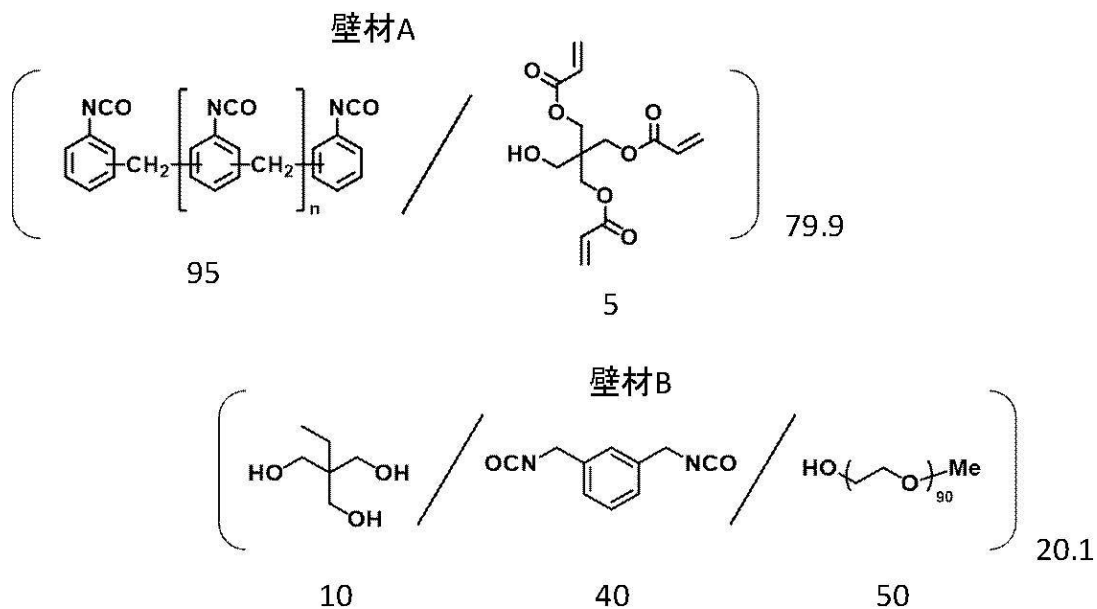
また、樹脂粒子R-7のメジアン径は190 nmであって、変動係数は27.1%であった。

樹脂粒子R-7に含まれる樹脂を以下に示す。

下記樹脂中、各化合物（モノマー）の下添え字、また、括弧右下の添え字は含有比（質量比）を表す。

【0477】

【化80】



【0478】

<樹脂粒子R-8の合成>

以下の方法で樹脂粒子R-8を合成した。

【0479】

－壁材Bの合成－

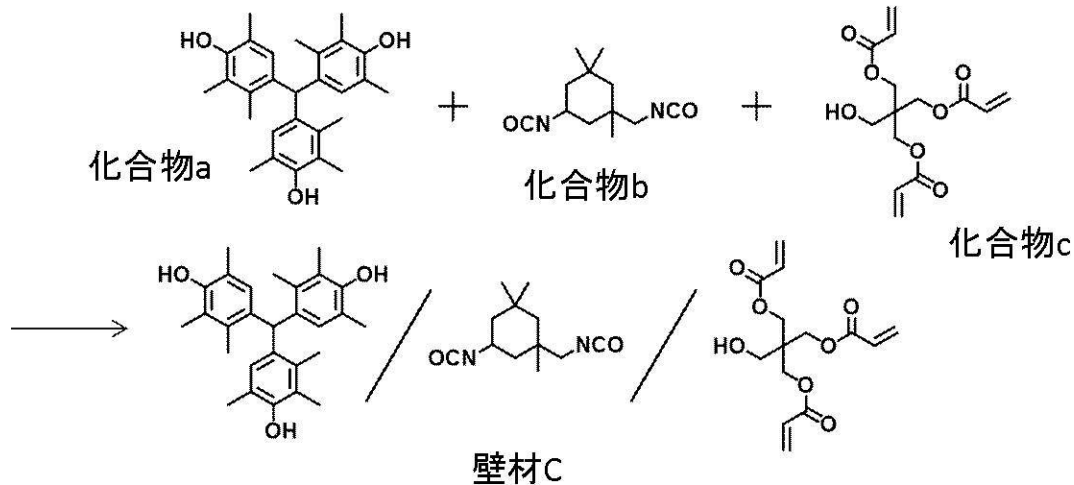
樹脂粒子R-7における壁材Bと同様な方法により合成した。

【0480】

－壁材Cの合成－

【0481】

【化 8 1】



10

【0 4 8 2】

3つ口フラスコに、上記化合物 a 2.375 g、上記化合物 b 7.125 g、上記化合物 c 0.5 g、及び酢酸エチル 10 g を加え、室温で攪拌した後、60℃に昇温した。

次に、3つ口フラスコに、ネオスタン U-600（日東化成（株）製）を 0.05 g 加え、3時間加熱攪拌した。その後、室温になるまで冷却し、壁材 C（固形分 50 質量%）を得た。

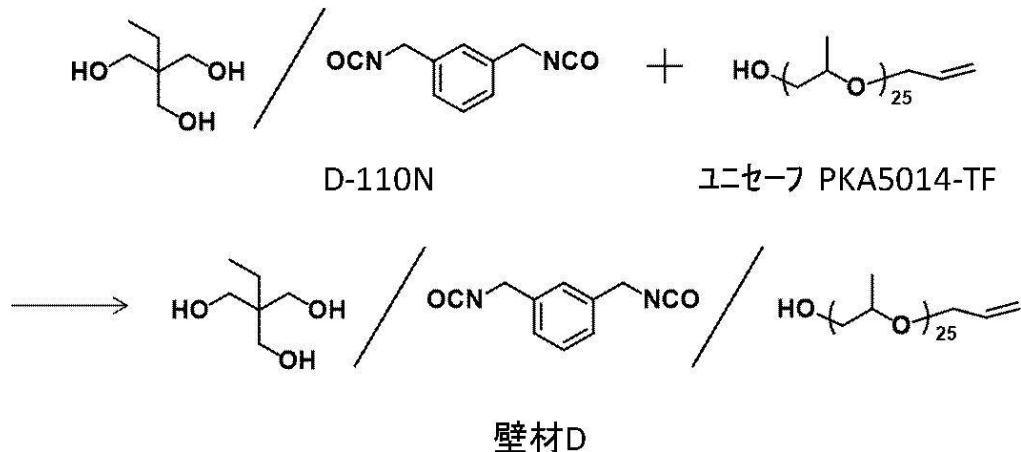
20

【0 4 8 3】

－壁材 D の合成－

【0 4 8 4】

【化 8 2】



30

【0 4 8 5】

3つ口フラスコに、上記タケネート D-110N（三井化学（株）製）5.0 g、上記ユニセーフ PKA5014-TF（ポリプロピレングリコールアリルエーテル、日油（株）製）5.0 g、及び酢酸エチル 10 g を加え、室温で攪拌した後、60℃に昇温した。

40

次に、3つ口フラスコに、ネオスタン U-600（日東化成（株）製）を 0.05 g 加え、3時間加熱攪拌した。その後、室温になるまで冷却し、壁材 D（固形分 50 質量%）を得た。

【0 4 8 6】

－樹脂粒子 R-8 の合成－

アルミカップに、パイオニン A-41-C（竹本油脂（株）製）0.45 g、壁材 C 14.99 g、SR399E（サートマー社製）7.49 g、壁材 B 1.89 g、壁材

50

D 1.89 g、及び、酢酸エチル 16.56 g を添加し、室温で撹拌した。

その後、アルミカップに、純水 46.89 g を添加し、ホモジナイザーにより 12 分間 12,000 rpm で撹拌した。その後、純水 16.64 g を更に添加し、45℃に昇温し、4 時間加熱撹拌した。

その後、U-CAT SA 102（サンアプロ（株）製）の 10% 水溶液 5.17 g を添加した。次に、恒温槽に容器を入れ、48 時間熟成し、樹脂粒子 R-8 の分散液（固形分 20%）を得た。

樹脂粒子 R-8 のエチレン性不飽和結合価（即ち、C=C 価）は 0.50 mmol/g であった。

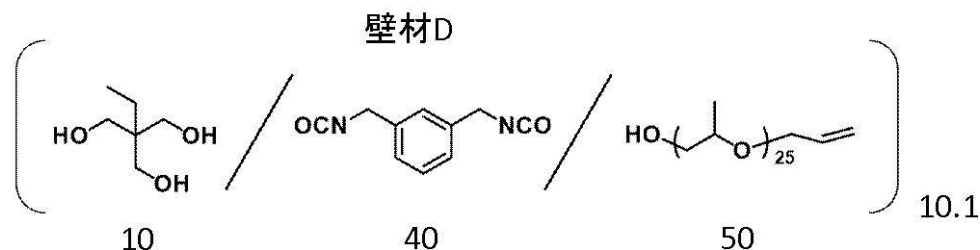
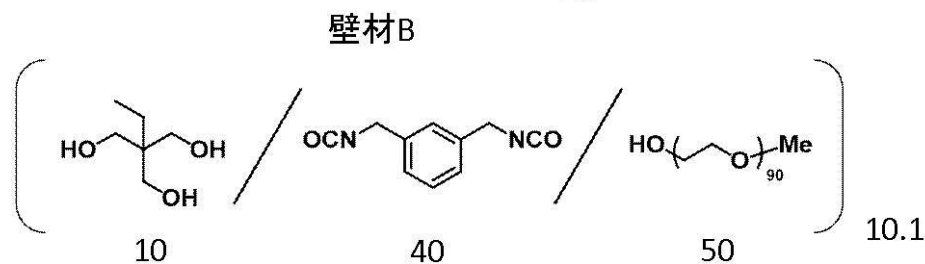
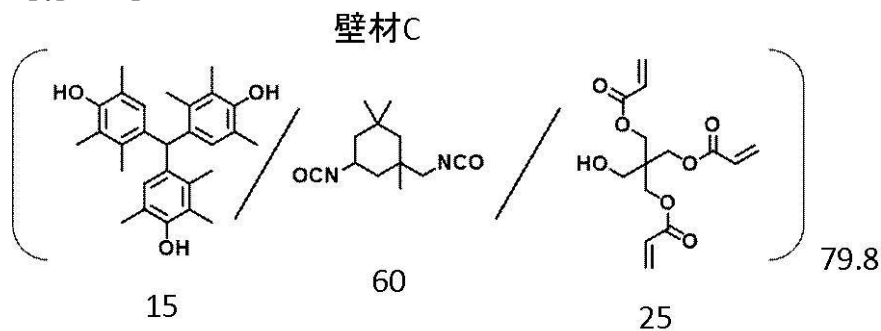
また、樹脂粒子 R-8 のメジアン径は 220 nm であって、変動係数は 29.3% であった。

樹脂粒子 R-8 に含まれる樹脂を以下に示す。

下記樹脂中、各化合物（モノマー）の下の添え字、また、括弧右下の添え字は含有比（質量比）を表す。

【0487】

【化83】



【0488】

<樹脂粒子 R-9 の合成>

以下の方法で樹脂粒子 R-9 を合成した。

【0489】

－壁材 C の合成－

樹脂粒子 R-8 における壁材 C と同様な方法により合成した。

【0490】

－壁材 D の合成－

樹脂粒子 R-8 における壁材 D と同様な方法により合成した。

【0491】

－樹脂粒子（２０）の合成－

アルミカップに、パイオニンＡ－４１－Ｃ（竹本油脂（株）製）０．４５ｇ、壁材Ｃ１４．９９ｇ、ＳＲ３９９Ｅ（サートマー社製）７．４９ｇ、壁材Ｄ３．７８ｇ、及び酢酸エチル１６．５６ｇを添加し、室温で攪拌した。

その後、アルミカップに、純水４６．８９ｇを添加し、ホモジナイザーにより１２分間１２，０００rpmで攪拌した。その後、純水１６．６４ｇを更に添加し、４５℃に昇温し、４時間加熱攪拌した。

その後、Ｕ－ＣＡＴ ＳＡ １０２（サンアプロ（株）製）の１０％水溶液５．１７ｇを添加した。次に、恒温槽に容器を入れ、４８時間熟成し、樹脂粒子Ｒ－９の分散液（固形分２０％）を得た。

樹脂粒子Ｒ－９のエチレン性不飽和結合価（即ち、 $C=C$ 価）は０．５０mmol/gであった。

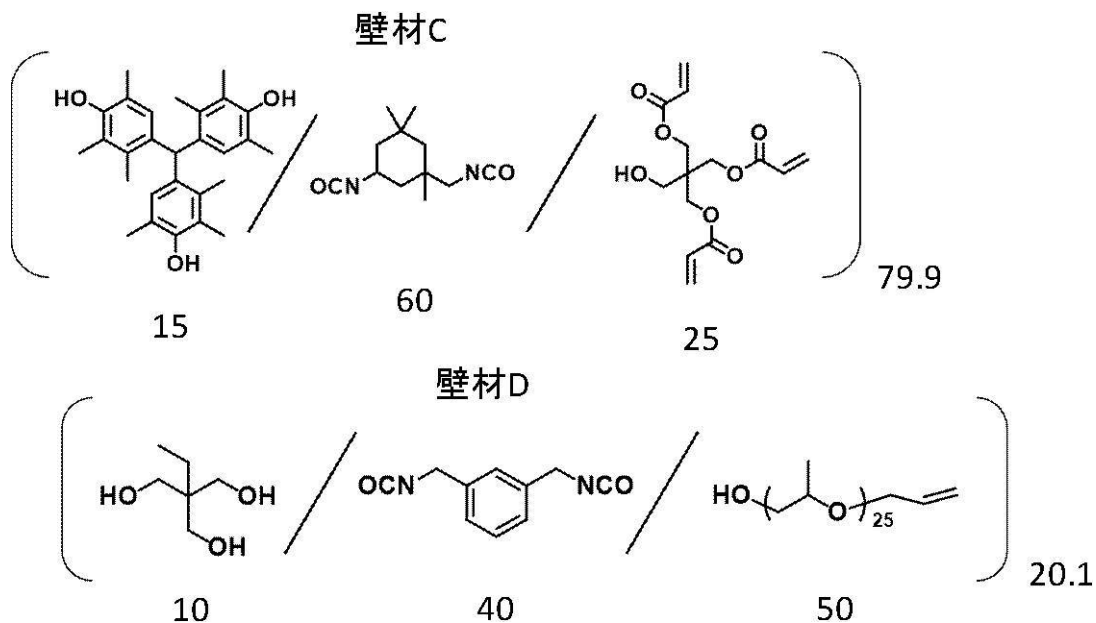
また、樹脂粒子Ｒ－９のメジアン径は２２５nmであって、変動係数は２８．７％であった。

樹脂粒子Ｒ－９に含まれる樹脂を以下に示す。

下記樹脂中、各化合物（モノマー）の下の添え字、また、括弧右下の添え字は含有比（質量比）を表す。

【０４９２】

【化８４】



【０４９３】

<樹脂粒子Ｒ－１０の合成>

以下の方法で樹脂粒子Ｒ－１０を合成した。

【０４９４】

－壁材Ａの合成－

樹脂粒子Ｒ－７における壁材Ａと同様な方法により合成した。

【０４９５】

－壁材Ｂの合成－

樹脂粒子Ｒ－７における壁材Ｂと同様な方法により合成した。

【０４９６】

－壁材Ｄの合成－

樹脂粒子Ｒ－８における壁材Ｄと同様な方法により合成した。

【０４９７】

－樹脂粒子Ｒ－１０の合成－

アルミカップに、パイオニン A-41-C (竹本油脂 (株) 製) 0.45 g、壁材 A 14.99 g、SR399E (サートマー社製) 7.49 g、壁材 B 1.89 g、壁材 D 1.89 g、及び、酢酸エチル 16.56 g を添加し、室温で攪拌した。

その後、アルミカップに、純水 46.89 g を添加し、ホモジナイザーにより 12 分間 12,000 rpm で攪拌した。その後、純水 16.64 g を更に添加し、45℃ に昇温し、4 時間加熱攪拌した。

その後、U-CAT SA 102 (サンアプロ (株) 製) の 10% 水溶液 5.17 g を添加した。次に、恒温槽に容器を入れ、48 時間熟成し、樹脂粒子 R-10 の分散液 (固形分 20%) を得た。

樹脂粒子 R-10 のエチレン性不飽和結合価 (即ち、C=C 価) は 0.50 mmol/g であった。

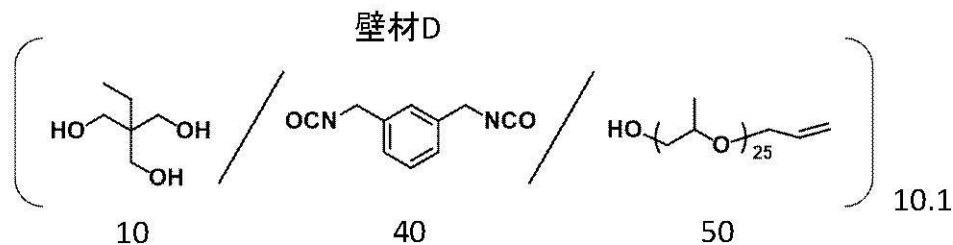
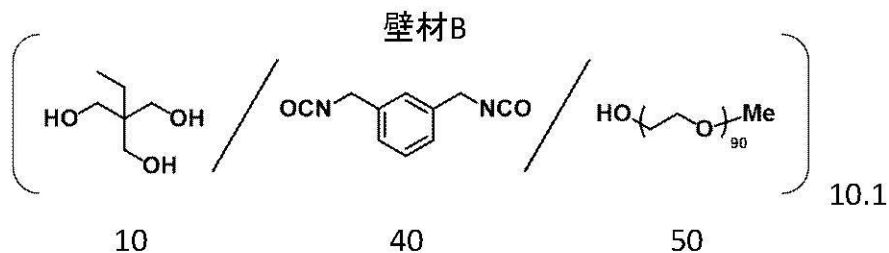
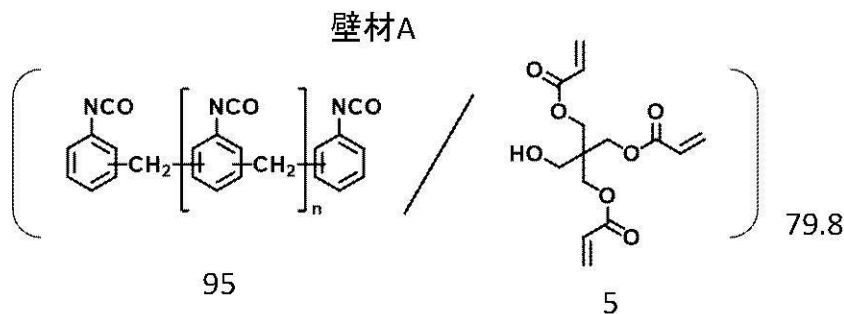
また、樹脂粒子 R-10 のメジアン径は 190 nm であって、変動係数は 26.5% であった。

樹脂粒子 R-10 に含まれる樹脂を以下に示す。

下記樹脂中、各化合物 (モノマー) の下の添え字、また、括弧右下の添え字は含有比 (質量比) を表す。また、Me はメチル基を表す。

【0498】

【化85】



【0499】

<樹脂粒子 R-11 の合成>

以下の方法で樹脂粒子 R-11 を合成した。

【0500】

—壁材 A の合成—

樹脂粒子 R-7 における壁材 A と同様な方法により合成した。

【0501】

—壁材 D の合成—

樹脂粒子 R-8 における壁材 D と同様な方法により合成した。

【0502】

－樹脂粒子R-11の合成－

アルミカップに、パイオニンA-41-C（竹本油脂（株）製）0.45 g、壁材A 14.99 g、SR399E（サートマー社製）7.49 g、壁材D 3.78 g、及び酢酸エチル16.56 gを添加し、室温で攪拌した。

その後、アルミカップに、純水46.89 gを添加し、ホモジナイザーにより12分間12,000 rpmで攪拌した。その後、純水16.64 gを更に添加し、45℃に昇温し、4時間加熱攪拌した。

その後、U-CAT SA 102（サンアプロ（株）製）の10%水溶液5.17 gを添加した。次に、恒温槽に容器を入れ、48時間熟成し、樹脂粒子R-11の分散液（固形分20%）を得た。

樹脂粒子R-11のエチレン性不飽和結合価（即ち、C=C価）は0.50 mmol/gであった。

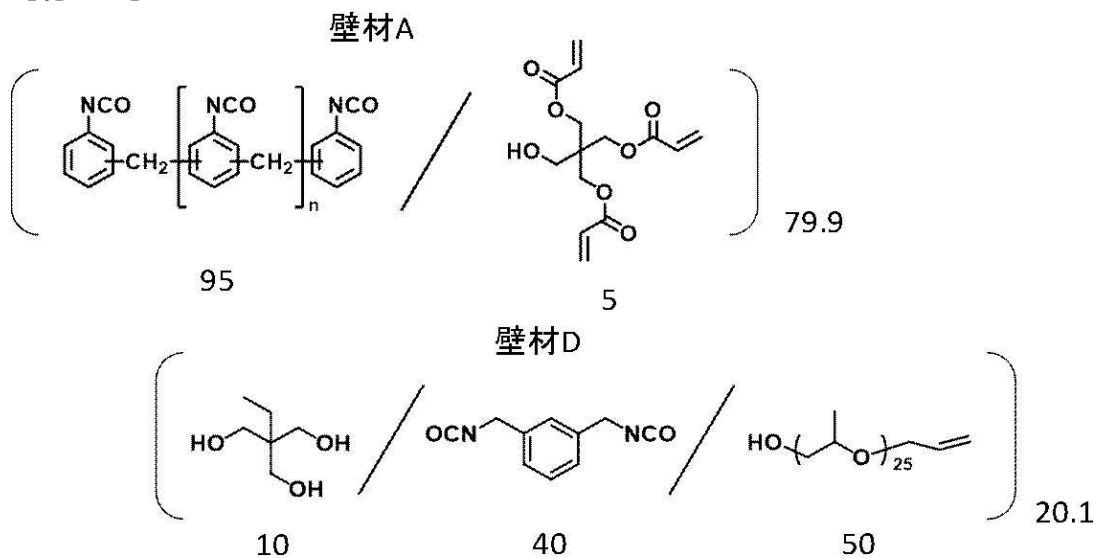
また、樹脂粒子R-11のメジアン径は185 nmであって、変動係数は29.5%であった。

樹脂粒子R-11に含まれる樹脂を以下に示す。

下記樹脂中、各化合物（モノマー）の下の添え字、また、括弧右下の添え字は含有比（質量比）を表す。

【0503】

【化86】



【0504】

＜樹脂粒子R-12の合成＞

上記樹脂粒子R-1の合成における「ミクロゲルの調製」と同様の方法にて、ミクロゲルの分散液（固形分20%）を得た。

得られたミクロゲルの分散液を、樹脂粒子R-12の分散液（固形分20%）とした。

樹脂粒子R-12はモノマーを内包する樹脂粒子であって、エチレン性不飽和結合価（即ち、C=C価）は4.00 mmol/gであった。

また、樹脂粒子R-12のメジアン径は200 nmであって、変動係数は30%であった。

【0505】

＜樹脂粒子R-13の合成＞

－油相成分の調製－

ポリメリックMDI WANNATE（登録商標）PM-200（多官能イソシアネート化合物：万華化学製）：6.66 gと、タケネート（登録商標）D-116N（トリメチロールプロパン（TMP）とm-キシリレンジイソシアネート（XDI）とポリエチ

レングリコールモノメチルエーテル（EO90）との付加物（下記構造）の50質量%酢酸エチル溶液：三井化学（株）製：5.46gと、SR399（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート：サートマー社製）の65質量%酢酸エチル溶液：11.24gと、酢酸エチル：14.47gと、パイオニン A-41-C（竹本油脂（株）製）：0.45gと、を混合し、室温（25℃）で15分攪拌して油相成分を得た。

【0506】

【化87】



【0507】

－水相成分の準備－

水相成分として、蒸留水47.2gを準備した。

【0508】

－マイクロカプセルの形成－

上記油相成分に上記水相成分を添加して混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで16分間乳化させて乳化物を得た。

得られた乳化物に蒸留水16.8gを添加し、得られた液体を室温で180分攪拌した。

次いで、攪拌後の液体を45℃に加熱し、液温を45℃に保持した状態で5時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、樹脂粒子R-13の水分散液を得た。

【0509】

樹脂粒子R-13はモノマーを内包するマイクロカプセルであり、エチレン性不飽和結合価は4.00mmol/gである。

また、樹脂粒子R-13のメジアン径は165nmであって、変動係数は32%であった。

【0510】

<支持体Aの作製>

（A-a）アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5g/m²であった。

【0511】

（A-b）酸性水溶液を用いたデスマット処理（第1デスマット処理）

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【0512】

（A-c）電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度14g/L、アルミニウムイオン濃度13g/L、及び、硫酸濃度3g/Lの電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1

周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1：1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 7.5 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 112.5 C/dm^2 ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

【0513】

(A-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

【0514】

(A-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。

【0515】

(A-f) 陽極酸化処理

図5に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置610を用いて陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成した。

ここで、陽極酸化処理条件は、電解液硫酸濃度 170 g/L 、電解液温度 50°C 、電流密度 30 A/dm^2 、皮膜量 2.4 g/m^2 であった。

図5に示す陽極酸化処理装置610において、アルミニウム板616は、図5中矢印で示すように搬送される。電解液618が貯溜された給電槽612にてアルミニウム板616は給電電極620によって(+)に荷電される。そして、アルミニウム板616は、給電槽612においてローラ622によって上方に搬送され、ニップローラ624によって下方に方向変換された後、電解液626が貯溜された電解処理槽614に向けて搬送され、ローラ628によって水平方向に方向転換される。次いで、アルミニウム板616は、電解電極630によって(-)に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽614を出たアルミニウム板616は後工程に搬送される。陽極酸化装置610において、ローラ622、ニップローラ624、及びローラ628によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板616は、給電槽612と電解処理槽614との槽間部において、上記ローラ622、624及び628により、山型及び逆U字型に搬送される。給電電極620と電解電極630とは、直流電源634に接続されている。

【0516】

(A-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40°C 、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に3秒間にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0517】

得られた支持体Aの詳細についてまとめた。

支持体A：マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径： 12 nm 、陽極酸化皮膜表面の $L^* \times a^* \times b^*$ 表色系における明度 L^* の値： 81

【0518】

<支持体Bの作製>

厚さ 0.3 mm の材質1Sのアルミニウム合金板に対し、特開2012-158022号公報の段落0126に記載の(A-a)機械的粗面化処理(ブラシグレイン法)から段落0134に記載の(A-i)酸性水溶液中でのデスマット処理を実施した。

次に、特開2012-158022号公報の段落0135に記載の(A-j)第1段階

の陽極酸化処理から段落 0 1 3 8 に記載の (A-m) 第 3 段階の陽極酸化処理の各処理条件を適宜調整して、陽極酸化皮膜を形成し、これを支持体 B とした。

なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラで液切りを行った。

【0 5 1 9】

得られた支持体の詳細についてまとめた。

支持体 B：陽極酸化皮膜表面の $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 L^* の値：83、マイクロポアにおける大径孔部の酸化皮膜表面における平均径：35 nm（深さ 100 nm）、マイクロポアにおける小径孔部の連通位置における平均径：10 nm（深さ 1,000 nm）、大径孔部の平均径に対する大径孔部の深さの比：2.9

10

【0 5 2 0】

<支持体 C の作製>

(C-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ（水酸化ナトリウム）濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、1.0 g/m²であった。

【0 5 2 1】

(C-b) 酸性水溶液中でのデスマット処理（第 1 デスマット処理）

次に、酸性水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30℃であった。デスマット液はスプレーにより吹き付けて、3 秒間デスマット処理した。その後、水洗処理を行った。

20

【0 5 2 2】

(C-c) 塩酸水溶液中での電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L、アルミニウムイオン濃度 13 g/L、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電解粗面化処理を行った。電解液の液温は 30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz、交流電流 1 周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は 1：1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm²であり、電解処理は 125 C/dm² ずつ 4 秒間の通電間隔を開けて 4 回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

30

【0 5 2 3】

(C-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 45℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m²であった。その後、水洗処理を行った。

【0 5 2 4】

(C-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、酸性水溶液中でのデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸 170 g/L 水溶液中にアルミニウムイオン 5.0 g/L 溶解）を用いた。液温は 30℃であった。デスマット液はスプレーに吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

40

【0 5 2 5】

(C-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 5 に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。具体的には、下記表 1 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

50

【0526】

(C-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度35℃、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に下記表1に示す条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0527】

(C-h) 第2段階の陽極酸化処理

図5に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。具体的には、下記表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

【0528】

以上の各処理を経て、支持体Cを得た。

得られた支持体Cについて、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* 、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜中の大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径、小径孔部の連通位置における平均径(nm)、大径孔部及び小径孔部の深さ(nm)、ピット密度(マイクロポアの密度、単位；個/ μm^2)、並びに小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の皮膜量(nm)を、表2にまとめて示す。

なお、表1中、「第1陽極酸化処理」欄の皮膜量と「第2陽極酸化処理」欄の皮膜量とは、各処理で得られた皮膜量を表す。また、使用される電解液は、表1中の液成分を含む水溶液である。

【0529】

【表1】

支持体C	第 1 陽極酸化処理						
	液種	液成分	成分濃度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)
	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	8	4	0.25
	ポアワイド処理						
	液成分		温度 (℃)	時間 (s)			
	NaOH5%／Al0.5%		35	3			
	第 2 陽極酸化処理						
	液種	液成分	成分濃度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)
硫酸	H ₂ SO ₄ ／Al	170／5	50	13	25	3.35	

【0530】

【表2】

支持体C	大径孔部			小径孔部			マイクロポア密度(個/ μm^2)	皮膜厚(nm)	明度 L^*
	平均径(nm)	形状	深さ(nm)	連通位置の平均径(nm)	形状	深さ(nm)			
	26	直管状	100	10	直管状	1,400			

【0531】

<支持体Dの作製>

ーアルカリエッチング処理ー

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度55℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を

行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 3 g/m^2 であった。

【0532】

－酸性水溶液を用いたデスマット処理（第1デスマット処理）－

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 170 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【0533】

－電気化学的粗面化処理－

次に、塩酸濃度電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 40°C であった。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz 。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 300 C/dm^2 で行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

【0534】

－アルカリエッチング処理－

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 35°C でスプレーにより吹き付けてエッチング量が 0.1 g/m^2 以下となるようエッチング処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【0535】

－酸性水溶液を用いたデスマット処理－

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 170 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【0536】

－陽極酸化処理－

硫酸液 170 g/L 、液温度 40°C にて、直流電流を用いて、陽極酸化皮膜量が 3 g/m^2 となるよう陽極酸化処理を行った。

【0537】

以上の各処理を経て、支持体Dを得た。

【0538】

ここで、各支持体における、マイクロポアの平均径（大径孔部及び小径孔部の平均径）は、大径孔部表面及び小径孔部表面を倍率15万倍のFE-SEMで $N=4$ 枚観察し、得られた4枚の画像において、 $400 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ の範囲に存在するマイクロポア（大径孔部及び小径孔部）の径を測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深く、小径孔部の径が測定しづらい場合、及び、小径孔部中の拡径孔部の測定を行う場合は、陽極酸化皮膜上部を切削し、その後各種径を求めた。

各支持体におけるマイクロポアの深さ（大径孔部及び小径孔部の深さ）は、支持体（陽極酸化皮膜）の断面をFE-SEMで観察し（大径孔部深さ観察：15万倍、小径孔部深さ観察：5万倍）、得られた画像において、任意のマイクロポア25個の深さを測定し、平均した値である。

【0539】

〔実施例1～25及び比較例1～5〕

<平版印刷版原版の作製>

下記の方法により、実施例1～25及び比較例1～5の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

【0540】

<下塗り層の形成>

表3～表5に記載の支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液(1)を乾燥塗布量が20 mg/m²になるよう塗布、乾燥させて、下塗り層を形成した。

【0541】

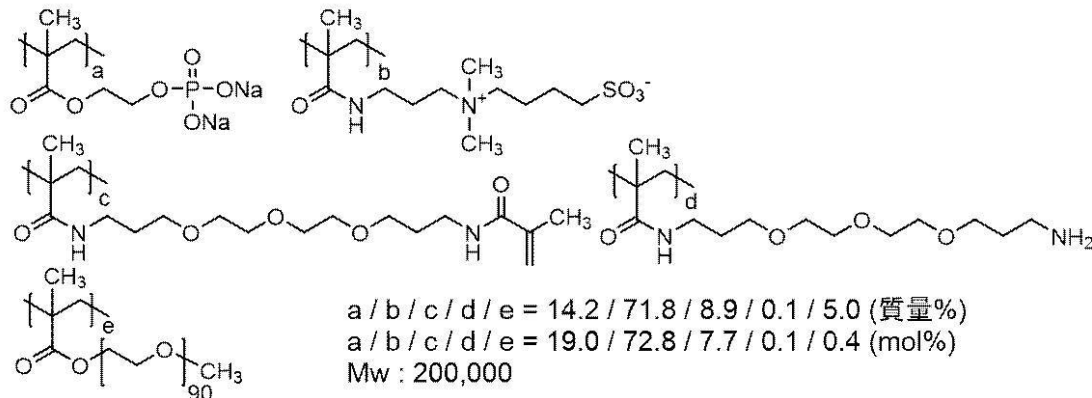
—下塗り層塗布液(1)—

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

【0542】

【化88】

(U-1)



【0543】

<画像記録層の形成>

下記画像記録層塗布液(1)と表3～表5に従い、画像記録層塗布液を調製した。表3～表5に示す各化合物の含有量は、固形分量(質量部)である。

なお、樹脂粒子を含む画像記録層塗布液の調製は、樹脂粒子以外の下記画像記録層塗布液(1)に記載の成分を混合した感光液と、上述の合成例において合成した、各樹脂粒子を含む分散液とを、表3～表5に記載の組成となるように塗布直前に混合し攪拌することにより行った。

下塗り層上に、画像記録層塗布液(1)を乾燥塗布量が959 mg/m²になるよう塗布、乾燥させて、画像記録層を形成した。

【0544】

〔画像記録層塗布液(1)〕

- ・樹脂粒子(表3～表5に記載の樹脂粒子)：表3～表5に記載の量
- ・エチレン性不飽和基を有する化合物(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・電子受容型重合開始剤(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・電子供与型重合開始剤(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・赤外線吸収剤(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・バインダーポリマー(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・発色剤(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・感脂化剤(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・低分子親水性化合物(表3～表5に記載の化合物)：表3～表5に記載の量
- ・下記混合溶剤：固形分濃度7質量%となる量

【0545】

—混合溶剤の混合比—

- ・2-ブタノン：5部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：4部
- ・蒸留水：5部

【0546】

<保護層の形成>

必要に応じ、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0.15g/m²の保護層を形成した。

保護層を形成した例については、表3～表5中の保護層の欄に「あり」と記載した。

【0547】

〔保護層塗布液〕

- ・無機層状化合物分散液(1)〔下記〕 : 1.5g
- ・ポリビニルアルコール6質量%水溶液 : 0.55g
(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)
- ・ポリビニルアルコール6質量%水溶液 : 0.03g
(PVA-405、(株)クラレ製、けん化度81.5モル%、重合度500)
- ・界面活性剤1質量%水溶液 : 0.86g
(ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス(登録商標) 710、日本エマルジョン(株)製)
- ・イオン交換水 : 6.0g

【0548】

〔無機層状化合物分散液(1)の調製〕

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

【0549】

<平版印刷版原版の評価>

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus800 Quantum(プレートセッター)にて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpi(dot per inch、1inchは2.54cm)の条件で露光(照射エネルギー110mJ/cm²相当)した。

露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン(Amplitude Modulation Screen)3%網点のチャートを含むようにした。

【0550】

(1) UV耐刷性

上記のようにして得られた露光済み原版を現像処理することなく、菊判サイズ(636mm×939mm)のハイデルベルグ社製印刷機SX-74のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量100Lの湿し水循環タンクを接続した。湿し水S-Z1(富士フイルム(株)製)2.0質量%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インキとして紫外線硬化型インキであるT&K UV OFS K-HS墨GE-M((株)T&K TOKA製)を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時10,000枚の印刷速度で特菱アート(連量:76.5kg、三菱製紙(株))紙に印刷を行った。

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像部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AMスクリーン3%網点の網点面積率をグレタグ濃度計(Gretag Macbeth社製)で計測した値が、印刷500枚目の計測値よりも1%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。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。数値が大きいほど、耐刷性が良好である。

相対耐刷性 = (対象平版印刷版原版の印刷枚数) / 50,000 × 100

【0551】

(2) UV版飛び

上記のようにして得られた露光済み原版の網点部に、直径0.4mmのピアノ線((株)エスコ)を版胴の回転方向に対して垂直方向に貼り付け、現像処理することなく、菊判

10

20

30

40

50

サイズのハイデルベルグ社製印刷機 S X - 7 4 のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量 1 0 0 L の湿し水循環タンクを接続した。湿し水 S - Z 1 (富士フィルム (株) 製) 2 . 0 % の湿し水 8 0 L を循環装置内に仕込み、印刷インキとして T & K U V O F S K - H S 墨 G E - M ((株) T & K T O K A 製) を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時 1 0 , 0 0 0 枚の印刷速度で特菱アート (三菱製紙 (株) 製、連量 : 7 6 . 5 k g) 紙に印刷を行った。

印刷枚数が 2 , 0 0 0 枚に達したところで、版からピアノ線を取り外し、再度印刷機にセットし、印刷を開始した。印刷再開後 1 0 0 枚目の印刷物について、ピアノ線が貼り付けられていた位置に対応する画像部を確認し、着肉不良が生じているか 5 0 倍拡大鏡を用いて目視で確認した。引き続き印刷を続け、2 , 0 0 0 枚ごとに上記と同様の確認を行い、着肉不良が生じるか、又は、着肉不良の確認開始から印刷枚数が 4 万枚を超えた段階で評価を終了した。

版飛びの評価点数は、下記式にて算出した。即ち、評価点数が高いほど、版飛びが起きにくいことを示しており、評価点数の最高値は「20」である。

評価点数 = (評価終了時の印刷枚数) / 2 , 0 0 0

【0552】

(3) 機上現像性

上記 UV 耐刷性の評価と同様に、500 枚の印刷を行った。

上記機上現像において、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機上現像性として計測した。枚数が少ないほど、機上現像性が良好であるといえる。

100 枚の印刷用紙を用いた時点において、現像ができなかった場合は、「100 枚以上」と記載した。

【0553】

(4) 視認性 (発色性)

得られた平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザー搭載の Cre o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X により、出力 11 . 5 W、外面ドラム回転数 2 2 0 r p m、解像度 2 , 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光は 2 5 ° C、5 0 % R H の環境下で行った。

露光直後、及び、露光後暗所 (2 5 ° C) で 2 時間保存後、平版印刷版原版の発色を測定した。測定は、コニカミノルタ (株) 製分光測色計 C M 2 6 0 0 d とオペレーションソフト C M - S 1 0 0 W とを用い、S C E (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。 ΔL の値が大きい程、発色性が優れる。

【0554】

(5) 機上現像カス

上記 UV 耐刷性の評価において印刷を行った後、同時に水着けローラ上の除去カスの付着状況を評価し、機上現像時における現像カスの評価を行った。

指標は以下の通りであり、数値が大きいほど、現像カスが抑制されていることを示す。

- 5 : 水着けローラ上にカスは見られない。
- 4 : かすかに水着けローラ上にカスが見られる。
- 3 : 水着けローラ上にカスが見られる。
- 2 : 水着けローラ上にカスが多く見られる。
- 1 : 水着けローラ上にカスが非常に多く見られる。

【0555】

上記の評価における結果を以下に表 3 ~ 表 5 に示す。

下記表 3 ~ 表 5 において、「C = C 基」は「エチレン性不飽和基」を指し、「C = C 価」は「エチレン性不飽和結合価」を指す。

【0556】

【表 3】

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
支持体			A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
画像 記録層 塗布液 固形分 [質量部]	樹脂粒子	R-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		R-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		R-3	500	400	200	100	—	—	150	500	—	—	—
		R-4	—	—	—	—	—	—	—	—	300	—	—
		R-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—
		R-6	—	—	200	300	400	400	150	—	—	—	400
	C≡C基を 有する 化合物	M-1	—	—	—	—	—	—	200	—	200	—	—
		M-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	150	—
		M-3	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—
		M-4	200	200	200	200	200	150	—	—	—	150	—
		M-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	400
		M-6	—	—	—	—	—	—	200	—	—	20	—
	電子受容型 重合開始剤	I-1	120	120	120	120	120	120	—	128	—	—	123
		I-2	—	—	—	—	—	—	83	—	175	126	—
		I-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		I-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	電子供与型 重合開始剤	B-1	40	40	40	40	40	40	—	—	—	—	12
		B-2	—	—	—	—	—	—	12	24	41	—	—
		B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24
		B-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	—
	赤外線 吸収剤	D-1	45	45	45	45	45	45	—	—	—	—	—
		D-2	—	—	—	—	—	—	45	16	49	—	15
		D-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48	20
		D-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バインダー ポリマー	P-1	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
		P-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		P-3	—	—	—	100	100	150	—	100	—	—	—
	発色剤	S-15	20	20	20	20	20	20	—	—	—	—	25
		S-2	—	—	—	—	—	—	34	55	—	—	—
		S-16	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
		S-14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44	—
	低分子 親水性 化合物	T-1	—	—	—	—	—	—	32	—	—	32	—
		T-2	30	30	30	30	30	30	—	—	80	—	80
		T-3	—	—	—	—	—	—	—	21	—	12	—
	感脂化剤	C-1	10	10	10	10	10	10	—	—	—	—	20
		C-2	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
		C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—
	界面活性剤	F-781F	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	合計量[質量部]		969	969	969	969	969	969	910	858	1089	803	1123
	C=C価[mmol/g]		3.58	3.19	2.55	2.20	1.88	1.50	2.95	2.53	3.98	3.43	4.38
	保護層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
評価	UV耐刷性		235	215	189	180	171	163	180	158	228	210	246
	UV版飛び		20	20	19	18	15	14	12	12	20	19	19
	機上現像性[枚]		10	13	21	19	17	20	12	34	32	38	13
	視認性(ΔL)		4.3	4.1	4.2	3.9	4.8	4.6	5.4	5.6	3.8	4.1	4.1
	機上現像カス		1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	1

【 0 5 5 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

			実施例								
			12	13	14	15	16	17	18	19	20
支持体			A	A	B	A	A	A	A	A	A
画像記録層塗布液固形分[質量部]	樹脂粒子	R-1	—	400	450	450	—	—	—	—	—
		R-5	200	—	—	—	—	—	—	—	—
		R-7	—	—	—	—	450	—	—	—	—
		R-8	—	—	—	—	—	450	—	—	—
		R-9	—	—	—	—	—	—	450	—	—
		R-10	—	—	—	—	—	—	—	450	—
	C≡C基を有する化合物	R-11	—	—	—	—	—	—	—	—	450
		M-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		M-2	400	—	—	—	—	—	—	—	—
		M-3	—	400	153	153	153	153	153	153	153
		M-4	—	—	17	17	17	17	17	17	17
		M-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	電子受容型重合開始剤	M-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		I-1	—	105	132	132	132	132	132	132	132
		I-2	97	23	—	—	—	—	—	—	—
		I-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	電子供与型重合開始剤	I-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		B-1	—	23	50	50	50	50	50	50	50
		B-2	41	—	—	—	—	—	—	—	—
		B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	赤外線吸収剤	B-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-1	24	—	26	26	26	26	26	26	26
		D-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-3	30	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-4	—	40	—	—	—	—	—	—	—
		D-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		D-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バインダーポリマー	P-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		P-2	—	100	—	—	—	—	—	—	—
		P-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	発色剤	S-1	—	—	60	—	—	60	—	—	—
		S-4	—	—	—	60	60	—	—	—	—
		S-11	25	—	—	—	—	—	60	—	—
		S-10	—	39	—	—	—	—	—	60	60
	低分子親水性化合物	T-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		T-2	—	—	6	6	6	6	6	6	6
		T-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	感脂化剤	C-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤	F-781F	4	4	4	4	4	4	4	4	4
合計量[質量部]			621	1134	898	898	898	898	898	898	
C=C価[mmol/g]			4.87	3.96	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	
保護層			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
評価	UV耐刷性		250	238	206	210	210	210	210	210	
	UV版飛び		18	20	18	17	17	17	17	17	
	机上現像性[枚]		18	23	16	15	15	15	15	15	
	視認性(ΔL)		8.0	9.0	12.8	11.5	12.4	11.6	8.2	7.8	
	机上現像カス		2	2	1	1	4	4	4	5	

【 0 5 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 5】

			実施例					比較例				
			21	22	23	24	25	1	2	3	4	5
支持体			A	B	A	B	A	A	B	A	B	
画像 記録層 塗布液 固形分 [質量部]	樹脂粒子	R-1	—	—	—	—	—	431	—	—	500	—
		R-2	—	—	—	200	—	—	—	330	—	—
		R-3	—	400	500	200	500	—	300	—	—	—
		R-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		R-5	200	—	—	—	—	—	—	—	—	300
		R-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C＝C基を 有する 化合物	M-1	—	—	—	—	—	98	—	—	—	—
		M-2	—	140	—	—	—	—	—	—	—	50
		M-3	—	—	—	200	—	—	50	100	—	—
		M-4	—	—	200	—	200	—	—	—	—	—
		M-5	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		M-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	電子受容型 重合開始剤	I-1	—	—	—	—	—	—	160	—	110	—
		I-2	80	106	—	—	—	184	—	—	—	—
		I-3	—	—	100	—	95	—	—	—	—	120
		I-4	—	—	—	100	—	—	—	100	—	—
	電子供与型 重合開始剤	B-1	20	—	—	20	—	9	40	20	49	—
		B-2	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—
		B-3	—	—	100	—	—	—	—	—	—	60
		B-4	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—
	赤外線 吸収剤	D-1	—	—	—	—	—	—	45	—	—	—
		D-2	—	32	—	—	—	—	—	—	18	—
		D-3	—	—	—	—	—	28	—	—	—	50
		D-4	24	—	—	40	—	—	—	40	—	—
		D-5	—	—	37	—	35	—	—	—	—	—
	バインダー ポリマー	P-1	—	—	—	—	—	173	—	—	—	200
		P-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		P-3	—	100	—	—	—	—	250	—	—	100
	発色剤	S-15	—	—	20	—	20	—	60	—	—	—
		S-2	—	20	—	—	—	—	—	—	31	—
		S-16	—	—	—	40	—	—	—	40	—	—
		S-14	30	—	—	—	—	—	—	—	—	28
	低分子 親水性 化合物	T-1	—	—	—	—	20	29	—	—	5	—
		T-2	—	—	30	—	—	60	30	—	—	—
		T-3	40	—	—	20	—	—	—	20	—	—
	感脂化剤	C-1	—	—	10	—	—	25	10	—	—	21
		C-2	—	—	—	—	—	23	—	—	—	23
		C-3	—	—	—	—	10	30	—	—	16	5
	界面活性剤	F-781F	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4
	合計量[質量部]		998	847	1001	824	924	1094	949	654	732	1061
	C＝C価[mmol/g]		7.01	3.49	3.46	3.50	3.75	0.88	1.27	1.59	0.34	1.02
保護層			なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	なし	なし	なし
評価	UV耐刷性		255	245	200	213	230	155	160	80	120	60
	UV版飛び		19	14	20	20	18	3	6	2	1	0
	機上現像性[枚]		9	21	36	12	39	32	35	13	17	80
	視認性(ΔL)		3.7	5.9	3.9	3.3	4.5	1.1	4.5	3.6	5.0	3.4
	機上現像カス		1	2	1	2	1	1	1	1	2	1

【0559】

表3～表5に記載の結果から、本開示に係る平版印刷版原版は、優れたUV耐刷性を有し、UV版飛びも生じにくくなっていることが分かる。

特に、実施例16～20のように、本開示に係る平版印刷版原版が樹脂粒子R-7～R-11を用いる場合、機上現像時における現像カスの抑制性にも優れることが分かる。

また、実施例12～20のように、本開示に係る平版印刷版原版がロイコ色素S-1～S-4、S-11、及びS-10を用いる場合、特に視認性に優れることが分かる。

【0560】

ここで、画像記録層塗布液(1)及び画像記録層塗布液(2)に用いた化合物は下記の

10

20

30

40

50

通りである。

【0561】

〔C=C基を有する化合物〕

M-1：トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、C=C価：7.09 mmol/g、分子量：423.38、C=C当量：141 g/mol、新中村化学工業（株）製A-9300

M-2：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、C=C価：9.53 mmol/g、分子量：524.52、C=C当量：105 g/mol、サートマー社製SR399

M-3：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、C=C価：10.37 mmol/g、分子量：578.57、C=C当量：96 g/mol、新中村化学工業（株）製A-DPH

M-4：ウレタンアクリレートオリゴマー、C=C価：7.22 mmol/g、分子量：2078.16、C=C当量：1839 g/mol、新中村化学工業（株）製U-15HA

M-5：ペンタエリスリトールテトラアクリレート、C=C価：11.35 mmol/g、分子量：352.34、C=C当量：88 g/mol、新中村化学工業（株）製U-15HA

M-6：ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、C=C価：2.58 mmol/g、分子量：775.07、C=C当量：388 g/mol、新中村化学工業（株）製A-PTMG-65

【0562】

〔重合開始剤〕

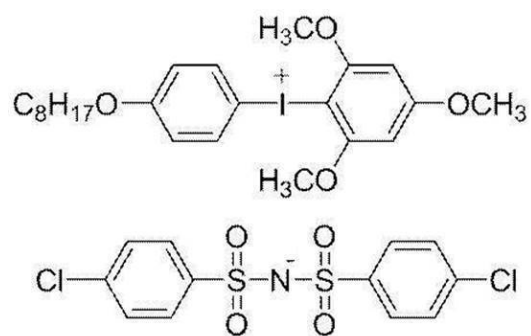
（電子受容型重合開始剤）

I-1～I-4：下記構造の化合物

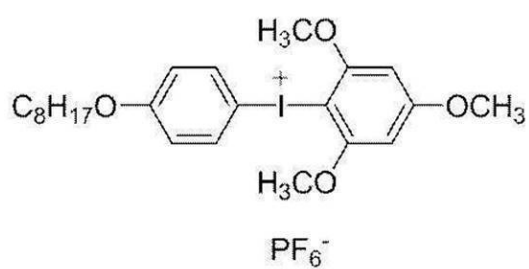
ここで、I-1は、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が16以上であり、 δp が16～32であり、且つ、 δh が δp の60%以下である有機アニオンを有する電子受容型重合開始剤である。

【0563】

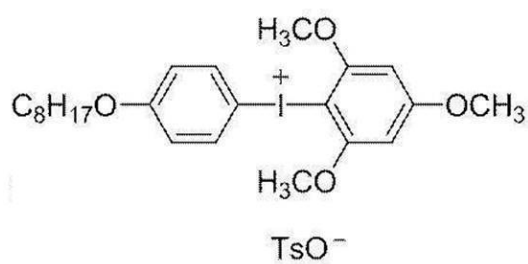
【化 8 9】



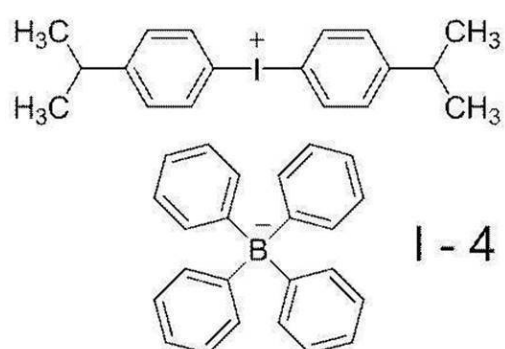
I - 1



I - 2



I - 3



I - 4

【 0 5 6 4】

(電子供与型重合開始剤)

B - 1 ~ B - 4 : 下記構造の化合物

【 0 5 6 5】

10

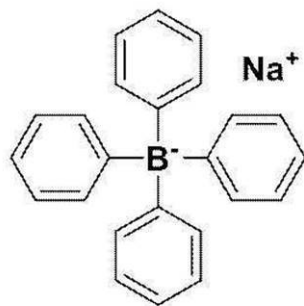
20

30

40

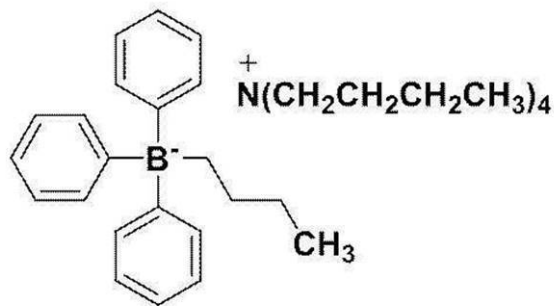
50

【化 9 0】



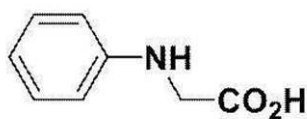
B-1

HOMO = -5.92 eV



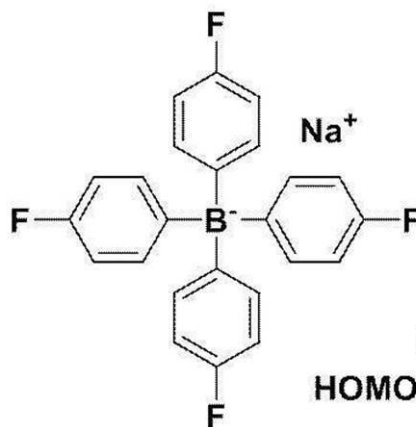
B-2

HOMO = -5.77 eV



B-3

HOMO = -5.91 eV



B-4

HOMO = -5.96 eV

【 0 5 6 6】

〔赤外線吸収剤〕

D-1: 下記構造の化合物 (HOMO: -5.35 eV)

D-2: 下記構造の化合物 (HOMO: -5.45 eV)

D-3: 下記構造の化合物 (HOMO: -5.27 eV)

D-4: 下記構造の化合物 (HOMO: -5.43 eV)

D-5: 下記構造の化合物 (HOMO: -5.13 eV)

ここで、D-1は、ハンセンの溶解度パラメータにおける δd が16以上であり、 δp が16~32であり、且つ、 δh が δp の60%以下である有機アニオンを有する赤外線吸収剤である。

【 0 5 6 7】

10

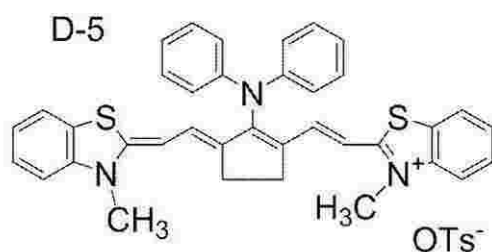
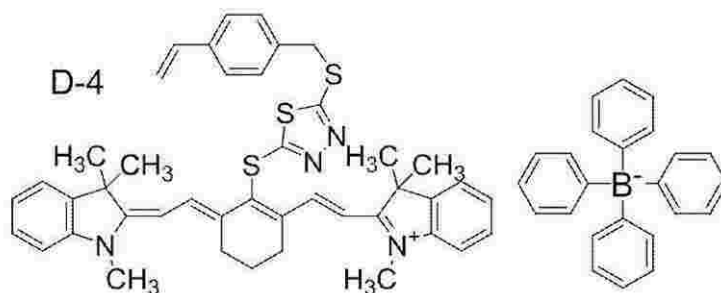
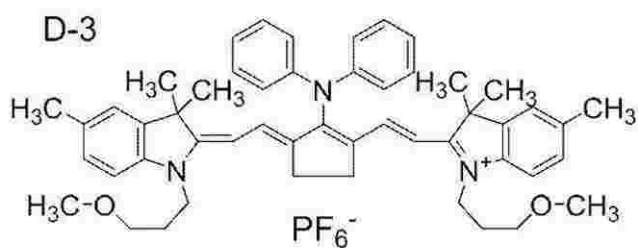
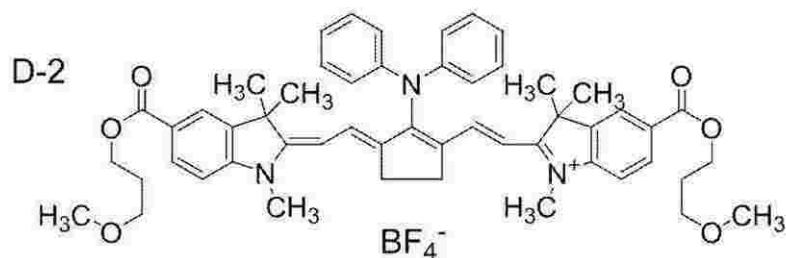
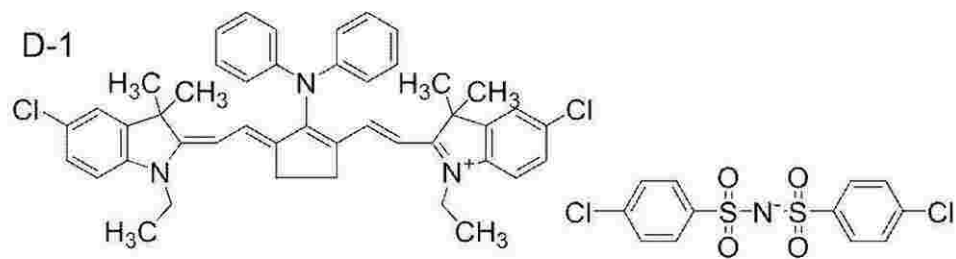
20

30

40

50

【化 9 1】



【 0 5 6 8】

〔バインダーポリマー〕

P-1：下記構造の化合物（ $n = 2$ 、重量平均分子量：60,000、 $C = C$ 価：0.33 mmol/g）

P-2：下記構造の化合物（ $n = 2$ 、重量平均分子量：35,000、 $C = C$ 価：1.48 mmol/g）

P-3：ポリメチルメタクリレート（PMMA）、重量平均分子量：120,000、 $C = C$ 価：0 mmol/g、Aldrich社製

【 0 5 6 9】

10

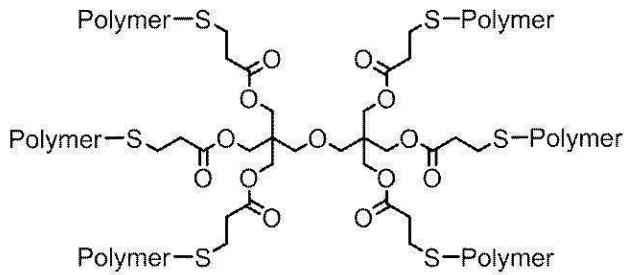
20

30

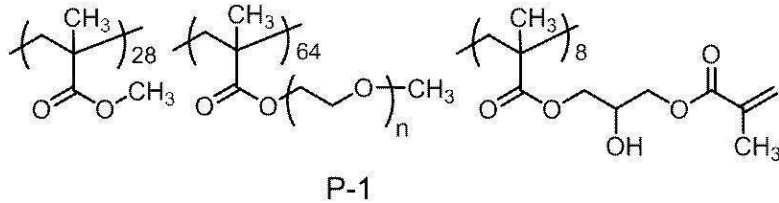
40

50

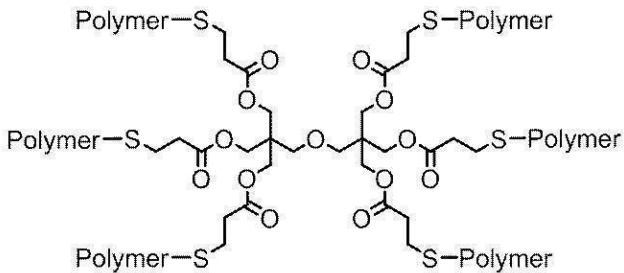
【化 9 2】



Polymer =

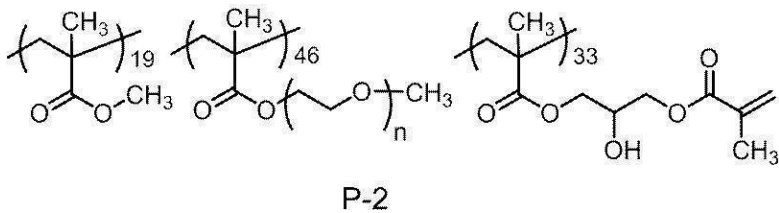


10



20

Polymer =



30

【 0 5 7 0 】

上記構造式中、各構成単位の含有量（括弧右下の添え字）は質量比を表す。

【 0 5 7 1 】

〔発色剤〕

S-15：ロイコ色素（酸発色剤）、福井山田化学工業（株）製 S-205

S-2：ロイコ色素（酸発色剤）、山本化成（株）製 GN-169

40

S-16：ロイコ色素（酸発色剤）、山本化成（株）製 Black-XV

S-14：ロイコ色素（酸発色剤）、山本化成（株）製 Red-40

S-1、S-4、S-11、及び S-10：既述のフタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素の具体例である、S-1、S-4、S-11、及び S-10 とそれぞれ同じ化合物

【 0 5 7 2 】

〔感脂化剤〕

C-1：下記構造の化合物

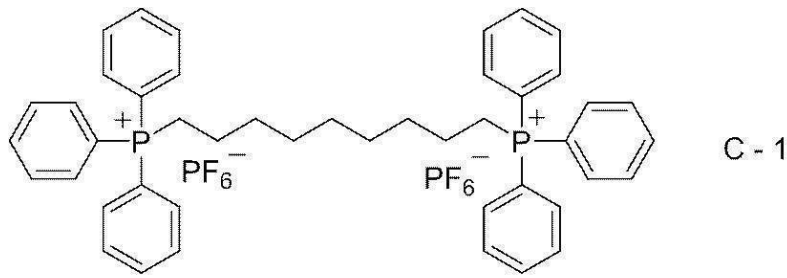
C-2：ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF₆塩

C-3：下記構造の化合物

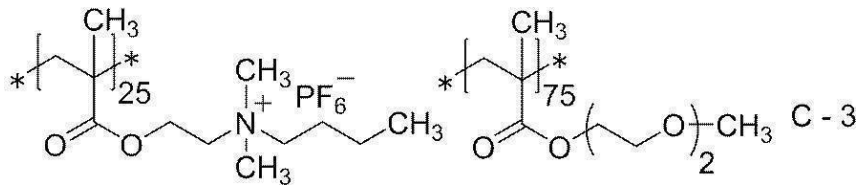
50

【 0 5 7 3 】

【 化 9 3 】



10



【 0 5 7 4 】

〔低分子親水性化合物〕

T-1: トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート

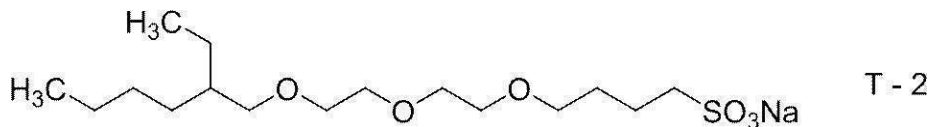
T-2: 下記の化合物

T-3: ヒドロキシプロピルセルロース、Klucel M、Hercules 社製

20

【 0 5 7 5 】

【 化 9 4 】



【 0 5 7 6 】

〔界面活性剤〕

F-781F: フッ素系界面活性剤、メガファック F-781F、DIC (株) 製

30

【 0 5 7 7 】

〔実施例 26～31〕

下記の方法により、実施例 26～31 の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

【 0 5 7 8 】

<下塗り層塗布液(2)及び(3)の調製>

下記組成の下塗り層塗布液(2)及び(3)をそれぞれ調製した。

【 0 5 7 9 】

-下塗り層塗布液(2)の組成-

・ポリマー(U-1)〔上記構造〕: 0.18部

・界面活性剤(エマレックス(登録商標) 710、日本エマルジョン(株)製): 0.03部

40

・水: 28.0部

【 0 5 8 0 】

-下塗り層塗布液(3)の組成-

・ポリマー(U-1)〔上記構造〕: 0.18部

・界面活性剤(エマレックス(登録商標) 710、日本エマルジョン(株)製): 0.03部

・親水性化合物(表6に記載の化合物): 表6に記載の量

・水: 28.0部

【 0 5 8 1 】

50

＜平版印刷版原版の作製＞

上記支持体 A 上に、表 6 に記載の種類の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるように塗布し、乾燥させて、下塗り層を形成した。下塗り層上に、表 6 に記載の組成の画像記録層塗布液 (1) (但し、表 6 に記載の各成分を含み、且つ、2-ブタノン：1-メトキシ-2-プロパノール (MFG)：蒸留水 = 5：4：5 (質量比) の混合溶媒で固形分が 7 質量% になるように調製したもの) を乾燥塗布量が 959 mg/m^2 の塗布し、乾燥させて、画像記録層を形成した。

上記画像記録層塗布液 (1) は、樹脂粒子を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

【0582】

(5) 傷汚れ抑制性の評価

得られた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 Luxe L PLATESETTER T-6000III にて、外面ドラム回転数 $1,000 \text{ rpm}$ 、レーザー出力 70%、及び、解像度 $2,400 \text{ dpi}$ の条件で露光した。露光処理後に、温度 25°C 、湿度 70% の環境下にて得られた平版印刷版に引っかき試験機によってキズを付けた。

この引っかき試験機としては、HEIDON scratching Intersity TESTER HEIDEN-18 を使用し、直径 0.1 mm のサファイア針を用いて、引っ掻き荷重は 50 (g) とした。キズ付け後の版を現像処理することなく、三菱重工業 (株) 製ダイヤ IF2 印刷機の版胴に取り付けた。IF102 (富士フイルム (株) 製) / 水道水 = 3/97 (容量比) の湿し水と Values-G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、ダイヤ IF2 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時 $10,000$ 枚の印刷速度で、特菱アート (連量 76.5 kg) 紙を用いて印刷を行い、キズ付け部が印刷汚れにならないか評価した。また、9、7 等の中間点については、上限の評価基準の中間である場合に中間点の評価とした。評価基準 10～6 であることが好ましい。結果を表 6 に示す。

－評価基準－

10：キズ付け部が印刷汚れにならない。

8：目視では判別できないわずかな印刷汚れがキズ付け部に認められる。

6：目視によりわずかな印刷汚れがキズ付け部に認められる。

4：目視により印刷汚れがキズ付け部に認められる。

2：キズ付け部に明らかな印刷汚れが認められる

【0583】

10

20

30

40

50

【表 6】

			実施例					
			26	27	28	29	30	31
支持体	種類		A	A	A	A	A	A
	表面接触角[°]		80	60	20	9	8	6
下塗り層塗布液の種類			(2)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
支持体に接する層 (下塗り層)	親水性化合物	種類	—	エチレンジアミン 四酢酸4Na	エチレンジアミン 四酢酸4Na	酒石酸2K	シキミ酸Na	グルコン酸 Na
		質量部	—	0.01	0.03	0.08	0.06	0.07
画像記録層 塗布液 固形分 [質量部]	樹脂粒子	R-1	—	—	—	—	—	—
		R-5	200	200	200	200	200	200
		R-7	—	—	—	—	—	—
		R-8	—	—	—	—	—	—
		R-9	—	—	—	—	—	—
		R-10	—	—	—	—	—	—
		R-11	—	—	—	—	—	—
	C=C基を有する化合物	M-1	—	—	—	—	—	—
		M-2	400	400	400	400	400	400
		M-3	—	—	—	—	—	—
		M-4	—	—	—	—	—	—
		M-5	—	—	—	—	—	—
		M-6	—	—	—	—	—	—
	電子受容型重合開始剤	I-1	—	—	—	—	—	—
		I-2	97	97	97	97	97	97
		I-3	—	—	—	—	—	—
		I-4	—	—	—	—	—	—
	電子供与型重合開始剤	B-1	—	—	—	—	—	—
		B-2	41	41	41	41	41	41
		B-3	—	—	—	—	—	—
		B-4	—	—	—	—	—	—
	赤外線吸収剤	D-1	24	24	24	24	24	24
		D-2	—	—	—	—	—	—
		D-3	30	30	30	30	30	30
		D-4	—	—	—	—	—	—
		D-5	—	—	—	—	—	—
	バインダーポマー	P-1	—	—	—	—	—	—
		P-2	—	—	—	—	—	—
		P-3	—	—	—	—	—	—
	発色剤	S-1	—	—	—	—	—	—
		S-4	—	—	—	—	—	—
		S-11	25	25	25	25	25	25
		S-10	—	—	—	—	—	—
	低分子親水性化合物	T-1	—	—	—	—	—	—
		T-2	—	—	—	—	—	—
		T-3	—	—	—	—	—	—
	感脂化剤	C-1	—	—	—	—	—	—
		C-2	—	—	—	—	—	—
		C-3	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤	F-781F	4	4	4	4	4	4
合計量[質量部]		621	621	621	621	621	621	
C=C価[mmol/g]		4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	
保護層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	
評価	傷汚れ抑制性	5	6	7	10	10	10	

【0584】

表 6 に記載の結果から、実施例 26～31 の平版印刷版原版によれば、アルミニウム支持体の表面接触角が小さくなるほど、傷汚れ抑制性に優れることが分かる。

【0585】

なお、表 6 に記載の「表面接触角」は、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角を表す。上記接触角は、既述の方法により測定した。

また、表 6 に記載の親水性化合物の詳細を以下に示す。

【0586】

10

20

30

40

50

【化 9 5】



【 0 5 8 7】

〔実施例 3 2 ～ 3 8〕

下記の方法により、実施例 3 2 ～ 3 8 の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

10

【 0 5 8 8】

＜下塗り層塗布液（4）の調製＞

下記組成の下塗り層塗布液（4）を調製した。

【 0 5 8 9】

－下塗り層塗布液（4）の組成－

- ・ポリマー（U－1）〔下記構造〕：0.14部
- ・キレスト 400（EDTA・4Na・4H₂O、キレスト（株）製）：0.035部
- ・キレスト 3EAF（N－（2－ヒドロキシエチル）イミノニ酢酸、キレスト（株）製）：0.035部
- ・界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製）：0.0016部
- ・防腐剤（バイオホープL、ケイ・アイ化成（株）製）：0.0015部
- ・水：3.29部

20

【 0 5 9 0】

＜平版印刷版原版の作製＞

表 7 に記載の支持体上に、表 7 に記載の種類の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が 20 mg / m² になるように塗布し、乾燥させて、下塗り層を形成した。下塗り層上に、表 7 に記載の組成の画像記録層塗布液（2）（但し、画像記録層塗布液（2）は、表 7 に記載の各成分を含み、且つ、2－ブタノン：1－メトキシ－2－プロパノール（MFG）：蒸留水＝5：4：5（質量比）の混合溶媒で固形分が 7 質量％になるように調製したもの）を乾燥塗布量が表 7 に記載の値になるように塗布し、乾燥させて、画像記録層を形成した。

30

上記画像記録層塗布液（2）は、樹脂粒子を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

【 0 5 9 1】

＜平版印刷版原版の評価＞

得られた平版印刷版原版について、実施例 1 と同様にして、（1）～（4）の評価を行った。

結果を表 7 に示す。

【 0 5 9 2】

40

【表 7】

			実施例						
			32	33	34	35	36	37	38
支持体		種類	C	C	C	C	C	D	C
支持体に接する層 (下塗り層)	下塗り層塗布液の種類		(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(1)	(4)
画像記録層塗布液固形分 [質量部]	赤外線吸収剤	D-6	20	20	20	20	—	—	—
		D-6	—	—	—	—	20	—	20
		D-7	—	—	—	—	—	26	—
	電子受容型重合開始剤	I-3	109	109	—	109	109	—	109
		I-5	—	—	100	—	—	60	—
	発色剤	S-17	25	25	25	25	25	—	25
		S-18	—	—	—	—	—	30	—
	電子供与型重合開始剤	B-1	25	25	25	25	25	50	25
		C=C基を有する化合物	M-7	175	200	200	175	175	200
	M-1		100	—	—	100	100	—	100
	M-8		—	50	—	—	—	50	—
	M-9		—	—	—	—	—	50	—
	樹脂粒子	R-12	400	—	300	400	—	200	—
		R-13	—	400	—	—	500	—	500
	バインダーポリマー	P-4	—	—	—	—	—	150	—
	低分子親水性化合物	T-2	12	12	12	12	12	—	12
	添加剤	O-1	40	40	40	40	40	—	40
	界面活性剤	U-1	4	4	4	4	4	—	—
		U-2	—	—	—	—	—	—	4
C=C価 [mmol/g]		3.97	3.62	2.94	3.97	3.97	3.27	3.97	
乾燥塗布量 g/m ²			0.90	0.90	0.90	0.90	1.00	0.82	1.00
評価	UV耐刷性		240	220	200	220	250	201	251
	UV版飛び		18	18	16	17	19	18	20
	機上現像性[枚]		20	20	18	18	22	19	22
	視認性(ΔL)		13.0	13.0	12.5	12.0	12.8	4.8	12.7

【0593】

表 7 に記載の結果から、本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像性を有し、優れた UV 耐刷性を有し、UV 版飛びも生じにくくなっていることが分かる。

また、実施例 32～38 の平版印刷版原版は、視認性にも優れることが分かる。

【0594】

なお、画像記録層塗布液 (2) に用いた化合物は下記の通りである。

【0595】

〔C=C 基を有する化合物〕

M-7：下記の方法で合成された化合物 (C=C 価：6.8 mmol/g、重量平均分子量：150,000、C=C 当量：147 g/mol)

M-8：下記構造の化合物 (C=C 価：4.25 mmol/g、分子量：470.6、C=C 当量：471 g/mol)

M-9：下記構造の化合物 (C=C 価：4.42 mmol/g、分子量：452.6、C=C 当量：453 g/mol)

【0596】

—M-7 の合成—

ポリイソシアネートとしてのタケネート (登録商標) D-116N (三井化学 (株) 製) 4.7 質量部、水酸基含有多官能アクリレートとしてのアロニックス (登録商標) M-403 (東亜合成 (株) 製)：ポリイソシアネートの NCO 価と水酸基含有多官能アクリレートの水酸基価が 1：1 となる量、*tert*-ブチルベンゾキノン 0.02 質量部、メチルエチルケトン 11.5 質量部の混合溶液を 65℃ に加熱した。反応溶液に、ネオスタン U-600 (ビスマス系重縮合触媒、日東化成 (株) 製) 0.11 質量部を加え、同温度

で4時間加熱した。反応溶液を室温（25℃）まで冷却し、メチルエチルケトンを加えることで、固形分が50質量%のウレタンアクリレート溶液を合成した。

続いて、リサイクル型GPC（機器：LC908-C60、カラム：JAIGEL-1H-40及び2H-40（日本分析工業（株）製）で、テトラヒドロフラン（THF）溶離液にて、ウレタンアクリレート溶液の分子量分画を実施した。

【0597】

化合物M-7の重量平均分子量は、下記の測定機器、方法により測定した。

GPC測定機器：TOSOH HLC-8320GPC、GPC流動相：THF

検査器：示差屈折率検出器（RI）、流速：0.35mL/min

カラム：TSKgel SuperHZM-M、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ3000、及び、TSKgel SuperHZ2000を連結して使用した。

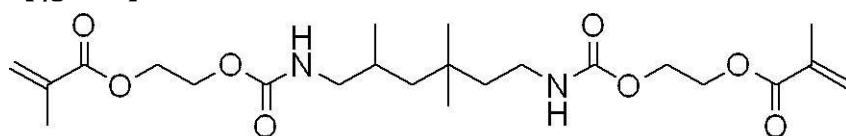
カラム温度：40℃

分子量検量線用標準サンプル：ポリスチレン（PS）

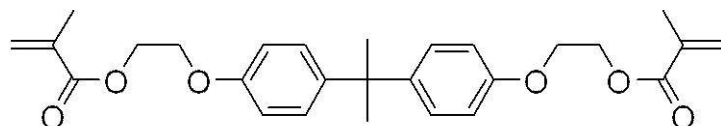
また、化合物M-7のエチレン性不飽和結合価（C=C価）は、¹H-NMR測定より化合物の（モデル）構造を解析し、得られた構造をもとに算出した。

【0598】

【化96】



M-8



M-9

【0599】

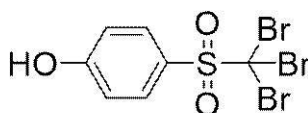
〔重合開始剤〕

（電子受容型重合開始剤）

I-5：下記構造の化合物

【0600】

【化97】



I-5

【0601】

〔赤外線吸収剤〕

D-6：下記構造の化合物（HOMO：-5.42eV）

D-7：下記構造の化合物（HOMO：-5.31eV）

D-8：下記構造の化合物（HOMO：-5.32eV）

【0602】

10

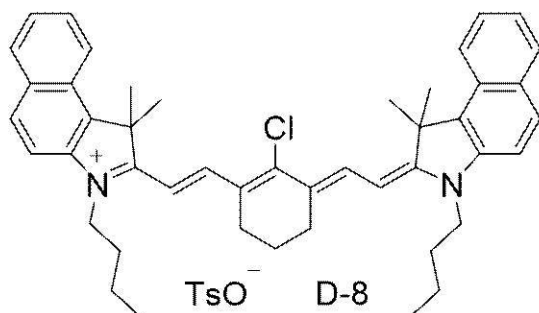
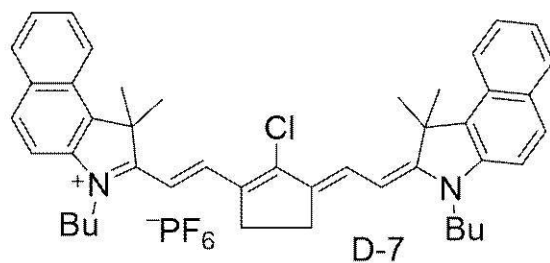
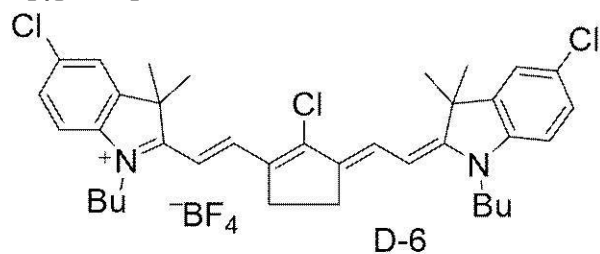
20

30

40

50

【化 9 8】



【0 6 0 3】

〔バインダーポリマー〕

P-4：一部アセチル化されたポリビニルブチラール、積水化学工業（株）製エスレック BL-10（アセタール化度 70 mol %、水酸基量 28 mol %、アセチル基量 2 mol %、Tg：67℃）

【0 6 0 4】

〔発色剤〕

S-17：下記構造の化合物

S-18：下記構造の化合物

【0 6 0 5】

10

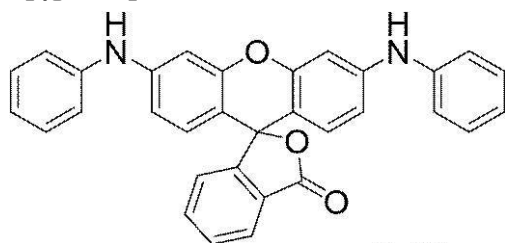
20

30

40

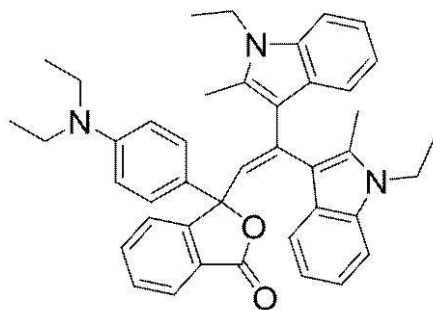
50

【化 9 9】



S-17

10



S-18

20

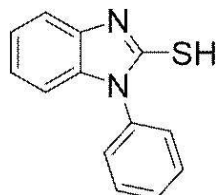
【 0 6 0 6】

〔添加剤〕

O-1：連鎖移動剤、下記構造の化合物

【 0 6 0 7】

【化 1 0 0】



O-1

30

【 0 6 0 8】

〔界面活性剤（フルオロ脂肪族基含有共重合体）〕

U-1：下記構造の化合物

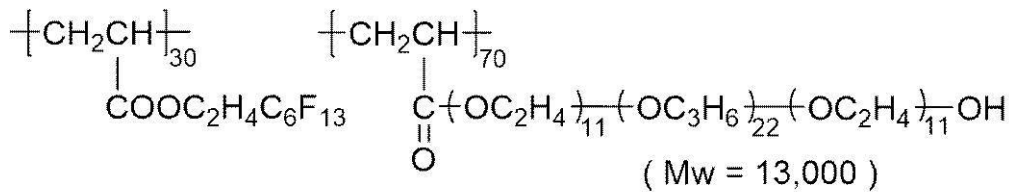
U-2：下記構造の化合物

【 0 6 0 9】

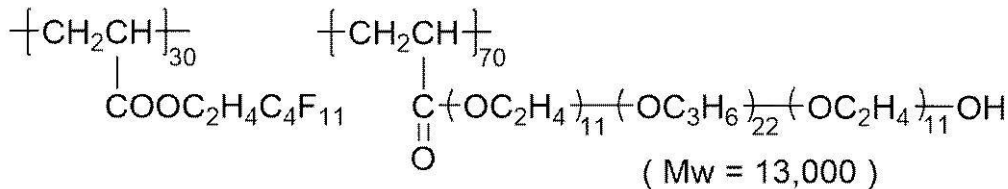
40

50

【化 1 0 1】



U-1



U-2

【 0 6 1 0 】

上記構造式中、各構成単位の含有量（括弧右下の添え字）は質量比を表す。

【 0 6 1 1 】

〔符号の説明〕

1 8 : アルミニウム板、1 2 a , 1 2 b : アルミニウム支持体、2 0 a , 2 0 b : 陽極酸化皮膜、2 2 a , 2 2 b : マイクロポア、2 4 : 大径孔部、2 6 : 小径孔部、5 0 : 主電解槽、5 1 : 交流電源、5 2 : ラジアルドラムローラ、5 3 a , 5 3 b : 主極、5 4 : 電解液供給口、5 5 : 電解液、5 6 : 補助陽極、6 0 : 補助陽極槽、A 1 : 電解液の給液方向、A 2 : 電解液の排出方向、t a : アノード反応時間、t c : カソード反応時間、t p : 電流が 0 からピークに達するまでの時間、I a : アノードサイクル側のピーク時の電流、I c : カソードサイクル側のピーク時の電流、W : アルミニウム板、A A : アルミニウム板のアノード反応の電流、C A : アルミニウム板のカソード反応の電流、6 1 0 : 陽極酸化処理装置、6 1 6 : アルミニウム板、6 1 8 : 電解液、6 1 2 : 給電槽、6 1 4 : 電解処理槽、6 1 6 : アルミニウム板、6 2 0 : 給電電極、6 2 2 : ローラ、6 2 4 : ニップローラ、6 2 6 : 電解液、6 2 8 : ローラ、6 3 0 : 電解電極、6 3 4 : 直流電源、E C a : アルミニウム板のアノード反応の電流、E C b : アルミニウム板のカソード反応の電流

【 0 6 1 2 】

2 0 1 9 年 6 月 2 8 に出願された日本出願 2 0 1 9 - 1 2 2 4 7 8、2 0 1 9 年 8 月 3 0 日に出願された日本出願 2 0 1 9 - 1 5 8 8 1 4、及び 2 0 1 9 年 9 月 1 8 日に出願された日本出願 2 0 1 9 - 1 6 9 8 1 0 の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

10

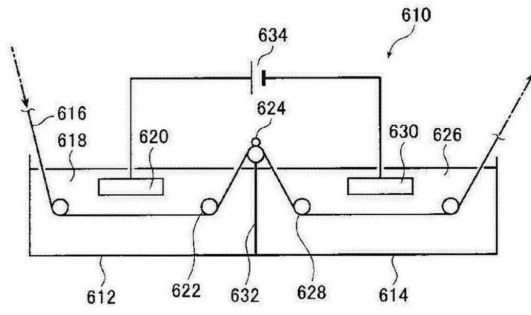
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/09 (2006.01)	G 0 3 F	7/09	5 0 1
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5
G 0 3 F	7/033(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 7
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/033	
		G 0 3 F	7/038	5 0 1

(32)優先日 令和1年9月18日(2019.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

前置審査

(56)参考文献

国際公開第2018/230412 (WO, A1)
国際公開第2018/159640 (WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0315034 (US, A1)
国際公開第2019/013268 (WO, A1)
特開2004-341500 (JP, A)
国際公開第2019/064694 (WO, A1)
特開2019-064269 (JP, A)
特表2012-501878 (JP, A)
国際公開第2017/141882 (WO, A1)
国際公開第2019/004471 (WO, A1)
特開昭63-137226 (JP, A)
特開2011-227311 (JP, A)
特許第6461447 (JP, B1)
特開昭63-202497 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 4 1 N 1/00-3/08
B 4 1 C 1/00-3/08
B 4 1 M 1/00-3/18
G 0 3 F 7/00
G 0 3 F 7/027
G 0 3 F 7/09
G 0 3 F 7/004
G 0 3 F 7/033
G 0 3 F 7/038