

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045587 A1

(51) 国際特許分類:

B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033985

(22) 国際出願日: 2019年8月29日(29.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-163526 2018年8月31日(31.08.2018) JP
特願 2019-016537 2019年1月31日(31.01.2019) JP

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

(72) 発明者: 柳 俊 佑 (**YANAGI, Shunsuke**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 石地 洋平 (**ISHIJI, Yohei**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 荒木 健次郎 (**ARAKI, Kenjiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MASTER, METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, LITHOGRAPHIC PRINTING METHOD, AND CURABLE COMPOSITION

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

(57) **Abstract:** Provided is a lithographic printing plate master having, in order, a substrate and an image recording layer. The image recording layer contains polymer particles containing an addition polymerization-type resin. The addition polymerization-type resin has a polymerizable group and a crosslinked structure. Also provided are a method for producing a lithographic printing plate using the lithographic printing plate master, a lithographic printing method using the lithographic printing plate master, and a curable composition containing the polymer particles.

(57) 要約: 支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を含有し、上記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する平版印刷版原版、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の製造方法、及び、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷方法、並びに、上記ポリマー粒子を含む硬化性組成物。



WO 2020/045587 A1

明 細 書

発明の名称：

平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、平版印刷方法、及び、硬化性組成物

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、平版印刷方法、及び、硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙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）を設けてなる平版印刷版原版（P S 版）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、現像あるいは製版の簡易化や無処理化が指向されている。簡易な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。すなわち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像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。

従来の平版印刷版原版としては、例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されたものが挙げられる。

[0004] 特許文献 1 には、基板を含み、その上に画像形成性層を有する平版印刷版原版であって、上記原版がその最外層に平均直径 3 ～ 20 μm のポリマー粒子を含み、上記ポリマー粒子が、架橋ポリマーのコアを含み、かつグラフト親水性ポリマー表面基を有しており、上記ポリマー表面基が、上記架橋ポリマー粒子の存在下で親水性モノマーを重合することにより上記粒子表面上にグラフトされている、平版印刷版原版が記載されている。

特許文献 2 には、粗面化处理されたアルミニウム支持体上に、(A) 赤外線吸収剤、(B) ラジカル重合開始剤、(C) ラジカル重合性モノマー、(D) 1 分子中にメルカプト基含有基を 2 個以上有する化合物、および (E) ポリアルキレンオキサイドセグメントを有するポリマー微粒子を画像記録層に有する平版印刷版原版が記載されている。

[0005] 特許文献 1 : 特表 2013-503365 号公報

特許文献 2 : 特開 2010-234587 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 平版印刷版においては、版の印刷可能な枚数（以下、「耐刷性」ともいう。）に優れた平版印刷版が求められている。

特に、近年においては、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（「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耐刷性（以下、「UV 耐刷

性」ともいう)に優れる平版印刷版を提供することができる平版印刷版は、産業上非常に有用であると考えられる。

本発明者等は、鋭意検討した結果、特許文献1又は特許文献2に記載の平版印刷版原版では、特にインキとして紫外線硬化型インキを用いた場合に、得られる平版印刷版の耐刷性に更なる改善の余地があることを見出した。

[0007] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、紫外線硬化型インキを使用した場合であっても耐刷性に優れる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、本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、紫外線硬化型インキを使用しても耐刷性に優れる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。

本開示の更に他の実施形態が解決しようとする課題は、新規なポリマー粒子を含む硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 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> 支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、

上記画像記録層が、付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を含有し、

上記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する

平版印刷版原版。

<2> 上記付加重合型樹脂が、親水性構造を更に有する、上記<1>に記載の平版印刷版原版。

<3> 上記親水性構造が、下記式Zで表される基を含む、上記<2>に記載の平版印刷版原版。

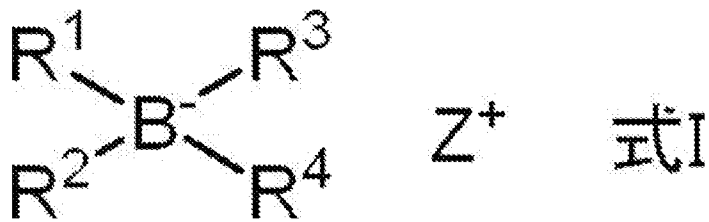
*-Q-W-Y 式Z

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。

<4> 上記親水性構造が、ポリアルキレンオキシド構造を含む、上記<2>又は<3>に記載の平版印刷版原版。

<5> 上記画像記録層が、赤外線吸収剤、及び、下記式Iで表される化合物を更に含有する、上記<1>～<4>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

[化1]



[0009] 式I中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、若しくは、ヘテロシクリル基を表すか、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうちの2つ以上が結合して、式I中に記載されているホウ素原子を環員として含む複素環を形成する構造を表し、 Z^+ はカチオンを表す。

<6> 上記ポリマー粒子が、水分散性ポリマー粒子である、上記<1>～<5>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<7> 上記ポリマー粒子が、有機溶媒分散性ポリマー粒子である、上記<1>～<6>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<8> 上記ポリマー粒子のメジアン径が1,000nm以下である、上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<9> 上記ポリマー粒子の粒子径の変動係数が100%以下である、上記<1>～<8>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

[0010] <10> 支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、

上記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び、コアシェル粒子を含有し、

上記コアシェル粒子のコア部に、官能基Aを有する付加重合型樹脂Aを含有し、

上記コア部における上記付加重合性樹脂 A が、架橋構造を含み、

上記コアシェル粒子のシェル部に、上記官能基 A と結合又は相互作用可能な官能基 B、及び、重合性基を有する化合物 B を含有する、

平版印刷版原版。

< 1 1 > 上記官能基 B が、上記官能基 A と共有結合可能な基である、上記
< 1 0 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 2 > 上記官能基 B が、上記官能基 A とイオン結合可能な基である、上記
< 1 0 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 3 > 上記官能基 B が、上記官能基 A と双極子相互作用可能な基である、
上記 < 1 0 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 4 > 上記官能基 B が、上記官能基 A と水素結合可能な基である、上記
< 1 0 > に記載の平版印刷版原版。

< 1 5 > 上記化合物 B が有する重合性基が、(メタ)アクリロキシ基である、
上記 < 1 0 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 1 6 > 機上現像型平版印刷版原版である、上記 < 1 > ~ < 1 5 > のいずれ
か 1 つに記載の平版印刷版原版。

< 1 7 > 上記 < 1 > ~ < 1 6 > 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、

印刷インキ及び湿し水よりなる群から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。

< 1 8 > 上記 < 1 > ~ < 1 6 > 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、

印刷インキ及び湿し水よりなる群から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、

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む

平版印刷方法。

< 1 9 > 付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を含有し、

上記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する硬化性組成物。

<20> 上記付加重合型樹脂が、親水性構造を更に有する、上記<19>に記載の硬化性組成物。

<21> 上記親水性構造が、ポリアルキレンオキシド構造を含む、上記<19>に記載の硬化性組成物。

<22> 平版印刷版原版の製造に用いられる、上記<19>～<21>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

発明の効果

[0011] 本開示の一実施形態によれば、紫外線硬化型インキを使用した場合であっても耐刷性に優れる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、本開示の他の実施形態によれば、紫外線硬化型インキを使用しても耐刷性に優れる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。

本開示の更に他の実施形態によれば、新規なポリマー粒子を含む硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 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態様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態様に限定されるものではない。

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

また、本明細書における基（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。

本明細書において、「(メタ) アクリル」は、アクリル及びメタクリルの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、本明細書中の「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。

[0013] また、本開示における重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、TSKGel GMH $\times$ L、TSKGel G4000H $\times$ L、TSKGel G2000H $\times$ L (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。

[0014] また、本開示におけるポリマー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。光散乱法によるポリマー粒子のメジアン径の測定は、LA-920 (株

式会社堀場製作所製)を用い、上記機器のマニュアルに沿って行われる。

[0015] 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。

[0016] (平版印刷版原版)

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、上記画像記録層が、付加重合型樹脂を含むポリマー粒子（以下、「特定ポリマー粒子」ともいう。）を含有し、上記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する。

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ことが好ましい。

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。

[0017] 本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、紫外線硬化型インキを使用した場合であっても耐刷性（UV耐刷性）に優れる平版印刷版が得られる平版印刷版原版を提供できることを見出した。

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。

特定ポリマー粒子が、架橋構造を有する付加重合型樹脂を含むことにより、特定ポリマー粒子自体の硬度が高くなり、また、上記付加重合型樹脂が重

合性基を有することにより、例えば重合性化合物、バインダーポリマー等のマトリクスと架橋構造を形成しやすくなるため、画像記録層全体の強度が向上し、他のインキよりも版を劣化させやすい紫外線硬化型インキを使用した場合であっても、耐刷性に優れる平版印刷版原版が得られると考えられる。

また、本開示において用いられる特定ポリマー粒子は、架橋構造を有するため、紫外線硬化型インキ以外の薬品（例えば、印刷中に版面の洗浄のために用いられるプレートクリーナーなど）に対する安定性（耐薬品性）が向上しやすく、また上記特定ポリマー粒子の安定性が高いことから機上現像時にカスが発生しづらく、機上現像カス抑制性に優れた平版印刷版原版が得られやすいと考えられる。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、紫外線硬化型インキではない溶剤インキを用いた場合であっても耐刷性に優れやすいと考えられる。

[0018] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、特定ポリマー粒子を含む画像記録層を有する。

本開示に用いられる画像記録層は、ネガ型画像記録層であることが好ましい。

本開示における画像記録層は、耐刷性、及び、感光性の観点から、下記第一の態様又は第二の態様のいずれかの態様であることが好ましい。

第一の態様：特定ポリマー粒子、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び、重合性化合物を含有する。

第二の態様：特定ポリマー粒子、赤外線吸収剤及び疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含有する。

本開示において用いられる画像記録層は、耐刷性、特にUV耐刷性の観点から、上記第一の態様において、バインダーポリマーを更に含有することが好ましい。

また、本開示において用いられる画像記録層は、機上現像性の観点から、上記第一の態様において、疎水性熱可塑性ポリマー粒子を更に含有してもよ

い。

本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像性の観点から、画像記録層の未露光部が湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかにより除去可能であることが好ましい。

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。

[0019] 〔特定ポリマー粒子〕

本開示に係る平版印刷版原版における上記画像記録層は、重合性基と架橋構造とを有する付加重合型樹脂を含むポリマー粒子（特定ポリマー粒子）を含む。

上記特定ポリマー粒子は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、上記付加重合型樹脂を、特定ポリマー粒子の全質量に対し、80質量%以上含むことが好ましく、上記付加重合型樹脂を90質量%以上含むことがより好ましく、上記付加重合型樹脂を95質量%以上含むことが更に好ましく、上記付加重合型樹脂からなる粒子であることが特に好ましい。

上記付加重合型樹脂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。

また、上記特定ポリマー粒子における樹脂成分の含有量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

上記樹脂成分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。

上記付加重合型樹脂は、UV耐刷性及び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及び単官能エチレン性不飽和化合物を共重合してなる樹脂であることがより好ましい。

上記付加重合型樹脂における重合性基及び架橋構造は、それぞれ1種のみ有していても、いずれか又は両方を2種以上有していてもよい。

[0020] ー重合性基ー

上記付加重合型樹脂は、重合性基を少なくとも有する。

上記重合性基は、例えばカチオン重合性基であってもよいし、ラジカル重合性基であってもよいが、反応性の観点からは、ラジカル重合性基であることが好ましい。

上記重合性基としては、特に制限はないが、反応性の観点から、エチレン性不飽和基が好ましく、ビニルフェニル基（スチリル基）、又は、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基がより好ましく、（メタ）アクリロキシ基が最も好ましい。

また、これら重合性基の特定ポリマー粒子への導入は、粒子合成時に添加する多官能モノマーの残留による重合性基の導入と、粒子合成後に高分子反応で粒子表面へ導入する方法があるが、本開示においては、粒子合成後に高分子反応で導入する方法が望ましい。これは粒子合成後に重合性基を導入するほうが、粒子の表面に活性な重合性基を多く存在させることができるため、よりマトリクスとの反応性が上がり、マトリクスと強固な架橋を形成しやすいと考えられるためである。

[0021] 重合性基を有する構成単位は、上述の通り、例えば高分子反応により上記付加重合型樹脂に導入することができる。具体的には、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導入した重合体に対し、エポキシ基及び重合性基を有する化合物（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導入した重合体に対し、イソシアネート基及び重合性基を有する化合物（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導入することができる。

このような導入方法において、上記メタクリル酸等の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（以下、併せて「反応前の構成単位」ともいい、重合性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）に対する、エポキシ基及び重合性基を有する化合物、又は、イソシアネート基及び重合性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等を付加重合型樹脂に残存させることもできる。

[0022] また、このような導入法において、上記メタクリル酸等の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（反応前の構成単位）を、粒子合成時の後期に、反応前の構成単位の比率を高めて重合させる方法、すなわち、シード重合法によって粒子を合成することで、粒子の表面に反応前の構成単位を多く存在させることができ、続く高分子反応の際に重合性基を多く粒子表面に導入することができる。

[0023] 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、上記反応率を低くすることにより、付加重合型樹脂に親水性構造（カルボキシ基、アミノ基等のイオン性基等）を有する構成単位を付加重合型樹脂に含有させ、特定ポリマー粒子の分散性、平版印刷版原版の現像性等を更に向上させることもできる。

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。

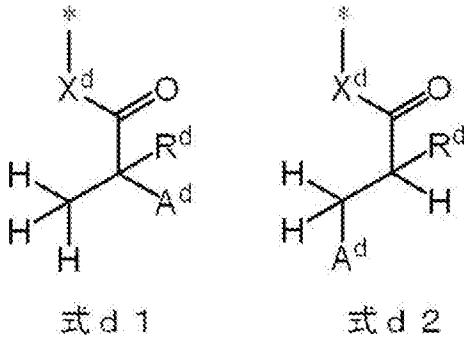
反応率 = (得られた付加重合型樹脂における反応後の構成単位のモル数 / 得られた付加重合型樹脂における反応前の構成単位の総モル数) × 100
式R

また、重合性基を有する構成単位は、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する構成単位を導入した重合体に対し、カルボキシ基及び重合性基を有する化合物を反応させる等の方法により上記付加重合型樹脂に導入されてもよい。

更に、重合性基を有する構成単位は、例えば下記式d1又は下記式d2により表される部分構造を有する単量体を用いることにより上記付加重合型樹脂中に導入されてもよい。具体的には、例えば、上記単量体を少なくとも用いた重合後に、下記式d1又は下記式d2により表される部分構造に対し、

塩基化合物を用いた脱離反応によってエチレン性不飽和基を形成することにより、重合性基を有する構成単位が上記付加重合型樹脂中に導入される。

[0024]



[0025] 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 $-NR^N-$ 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。

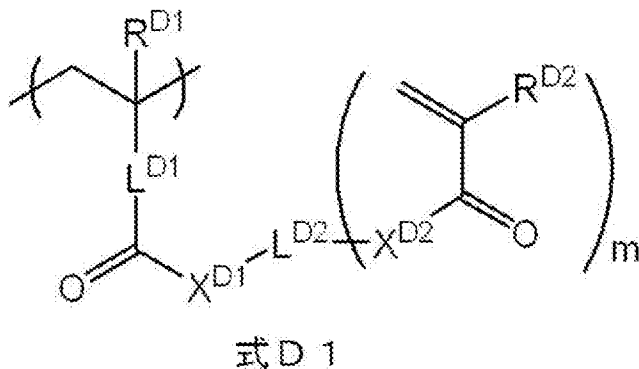
式 d 1 及び式 d 2 中、 R^d は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

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 $-NR^N-$ 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。

[0026] 重合性基を有する構成単位としては、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。

[0027] [化2]



[0028] 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} 及び X^{D2} はそれぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 R

R^N は水素原子又はアルキル基を表し、 R^{D1} 及び R^{D2} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 m は1以上の整数を表す。

[0029] 式D1中、 L^{D1} は単結合であることが好ましい。 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。

式D1中、 L^{D2} は下記式D2～下記式D6のいずれかにより表される基を含む連結基であることが好ましく、下記式D2～下記式D6のいずれかにより表される基、エステル結合、アルキレン基、及び、アルキレンオキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも2つの構造の結合により表される基がより好ましい。

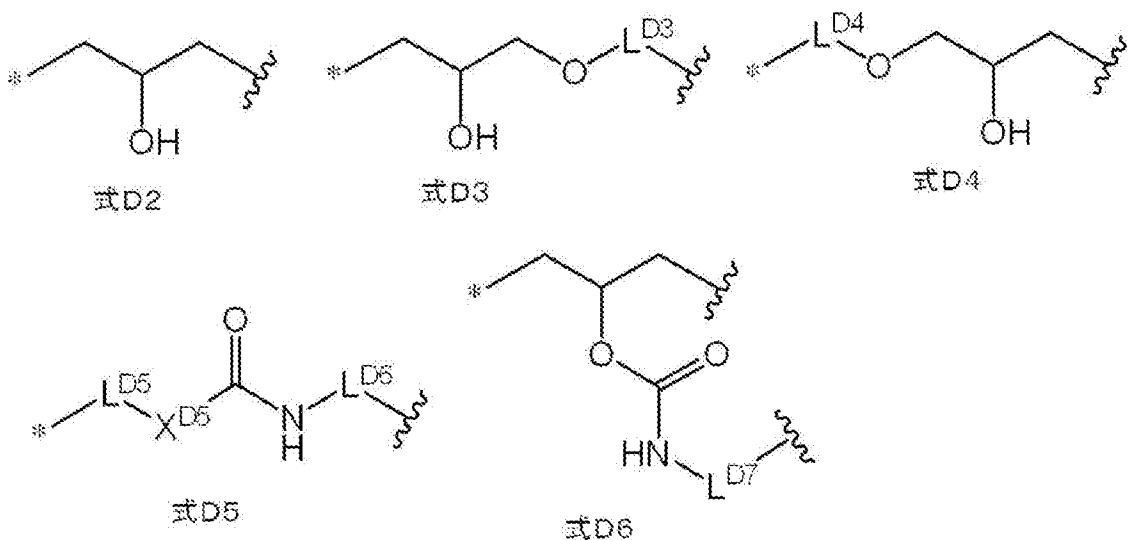
式D1中、 X^{D1} 及び X^{D2} はいずれも $-O-$ であることが好ましい。また、 X^{D1} 及び X^{D2} の少なくとも一つが $-NR^N-$ を表す場合、 R^N は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

式D1中、 R^{D1} はメチル基であることが好ましい。

式D1中、 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。

[0030] [化3]



[0031] 式D 2～式D 6中、 $L^{D3} \sim L^{D7}$ は二価の連結基を表し、 L^{D5} と L^{D6} は異なっているとしてもよく、 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D 1中の X^{D1} との結合部位を表し、波線部は式D 1中の X^{D2} との結合部位を表す。

[0032] 式D 3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D 4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D 5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。

式D 5中、 X^{D5} は $-O-$ 又は $-NH-$ であることが好ましい。

式D 5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。

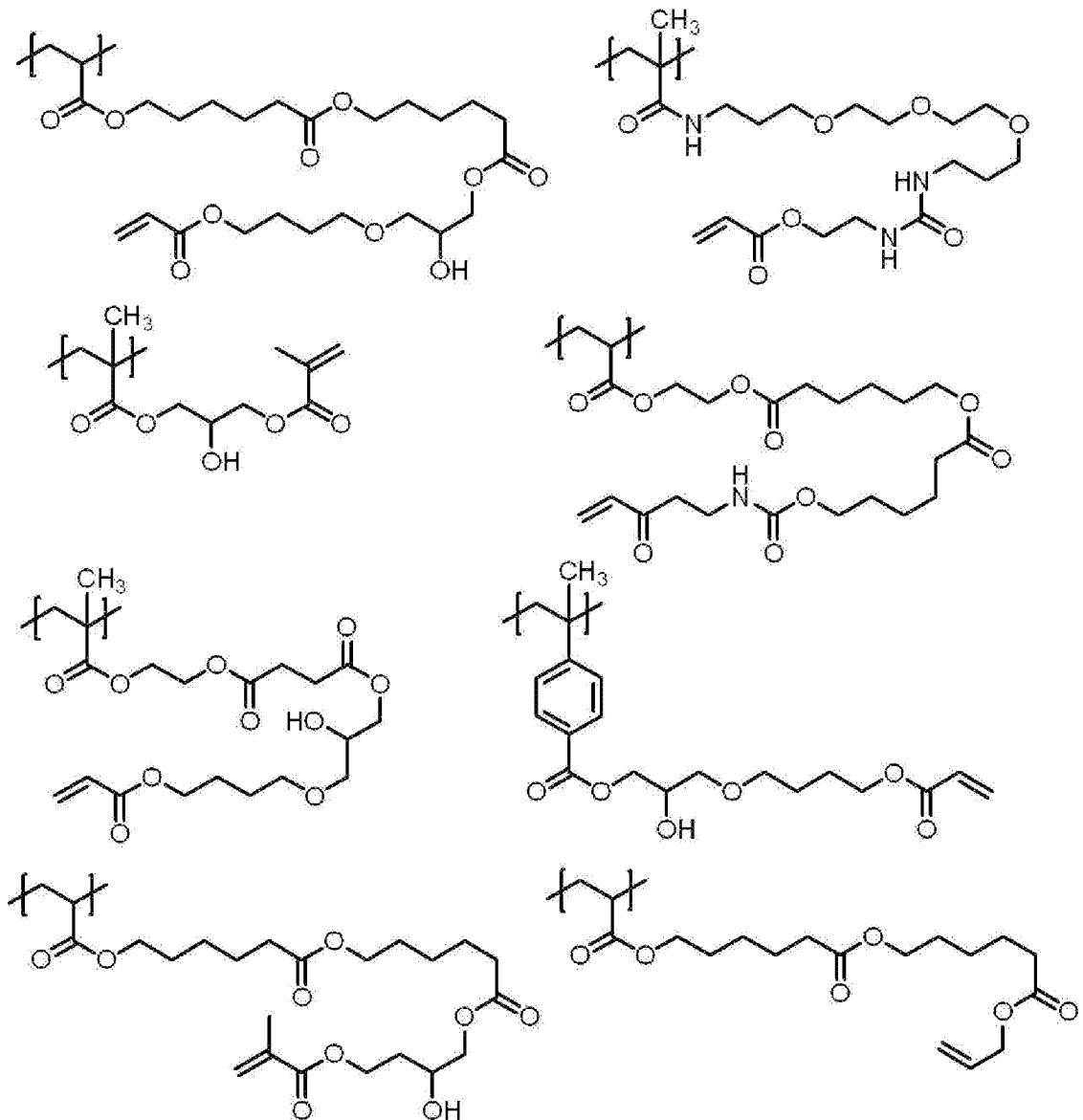
式D 6中、 L^{D7} はアルキレン基、アリーレン基、又はこれらが2以上結合した基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基又はこれらが2以上結合した基であることがより好ましい。

[0033] 重合性基（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、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。

[0034] 重合性基を有する構成単位の実例を下記に示すが、本開示における上記付加重合型樹脂における重合性基を有する構成単位は、これに限定されるものではない。

[0035]

[化4]



[0036] 上記付加重合型樹脂における重合性基を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性の観点から、上記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、5質量%～45質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが更に好ましく、10質量%～35質量%であることが特に好ましい。

[0037] 上記付加重合型樹脂の重合性基価（付加重合型樹脂1gあたりの重合性基の量）は、0.1mmol/g～5mmol/gであることが好ましく、1mmol/g～5mmol/gであることがより好ましい。上記重合性基価

は、ヨウ素滴定法により測定される。

[0038] ー架橋構造ー

上記付加重合型樹脂は、架橋構造を少なくとも有する。

上記架橋構造としては、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粒子内部で共有結合を形成した構成単位であることが好ましい。上記多官能エチレン性不飽和化合物の官能数としては、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、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、上記架橋構造を有する構成単位は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、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（架橋構造）を有する構成単位のことである。

[0039] 上記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。

[0040] 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-ヘキサン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。

多官能（メタ）アクリレート化合物としては、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。

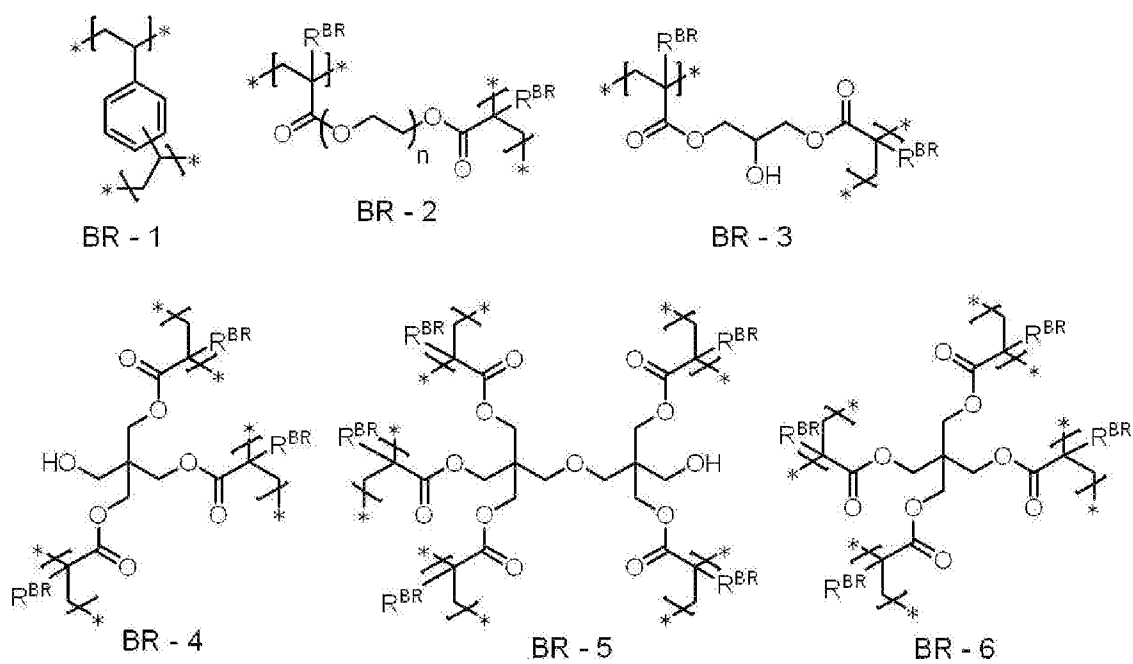
多官能芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0041] 上記分岐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。

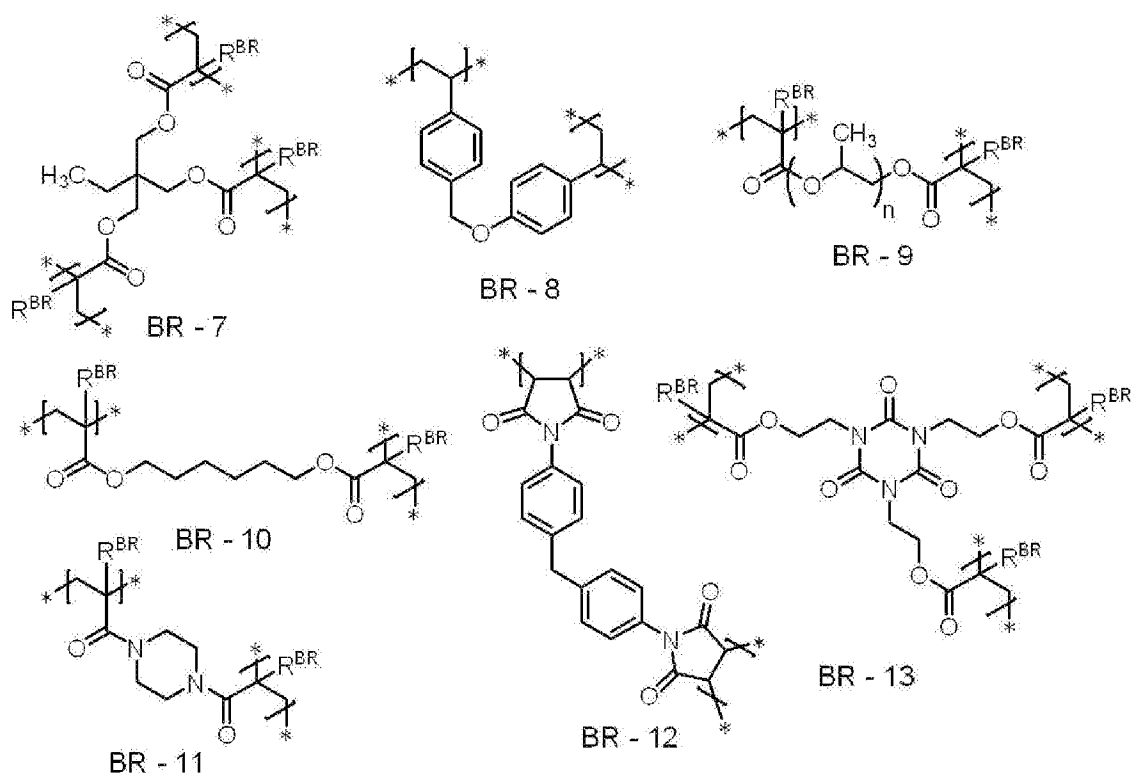
また、上記架橋構造を有する構成単位としては、UV耐刷性、機上現像性及び粒子の強度の観点から、下記BR-1～BR-17で表される構成単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構成単位が好ましく、下記BR-1～BR-10又はBR-13～BR-17で表される構成単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構成単位を含むことがより好ましく、下記BR-1～BR-7又はBR-13～BR-17で表される構成単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構成単位が更に好ましく、下記BR-1で表される構成単位が特に好ましい。

[0042]

[化5]

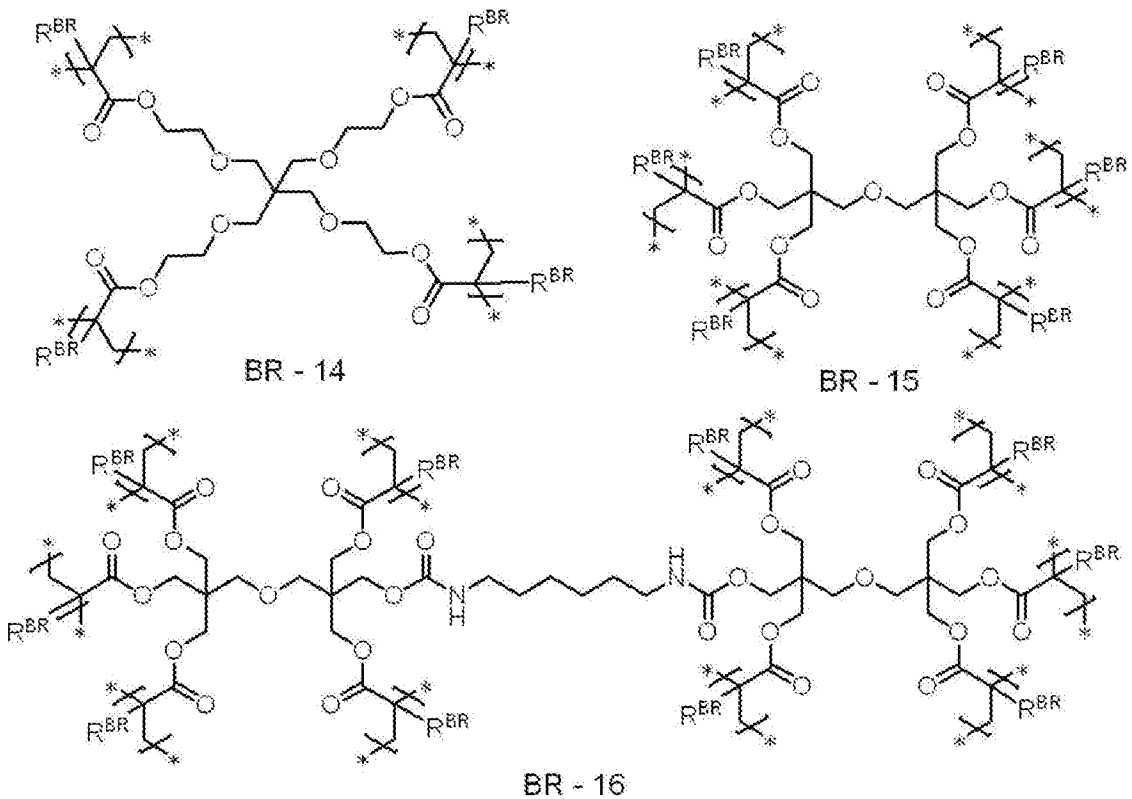


[0043] [化6]

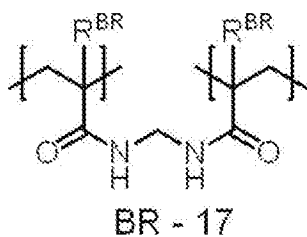


[0044]

[化7]



[0045] [化8]



[0046] 上記構造中、 R^{BR} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 n は1～20の整数を表す。

[0047] 上記付加重合型樹脂における架橋構造を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、上記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、5質量%～45質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが更に好ましく、10質量%～35質量%であることが特に好ましい。

[0048] ー親水性構造ー

上記付加重合型樹脂は、重合性基と架橋構造以外に親水性構造を更に有す

ることが好ましい。

上記付加重合型樹脂は、上記親水性構造として、UV耐刷性、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、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、上記付加重合型樹脂は、上記親水性構造として、UV耐刷性、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。

上記付加重合型樹脂は、上記親水性構造として、UV耐刷性、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、上記付加重合型樹脂は、上記親水性構造として、UV耐刷性、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。

[0049] 上記酸基としては、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、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挙げられ、スルホン酸基、又は、カルボン酸基がより好ましく挙げられ、カルボン酸基が特に好ましく挙げられる。

上記イオン性基としては、UV耐刷性、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、対イオンを解離してアニオンを生じる基（アニオン性基）が好ましく、酸基の塩がより好ましく挙げられ、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挙げられ、カルボン酸塩基が特に好ましく挙げられる。

上記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

機力カチオンであってもよいが、無機力カチオンであることが好ましい。また、上記対カチオンは、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。

上記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、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。

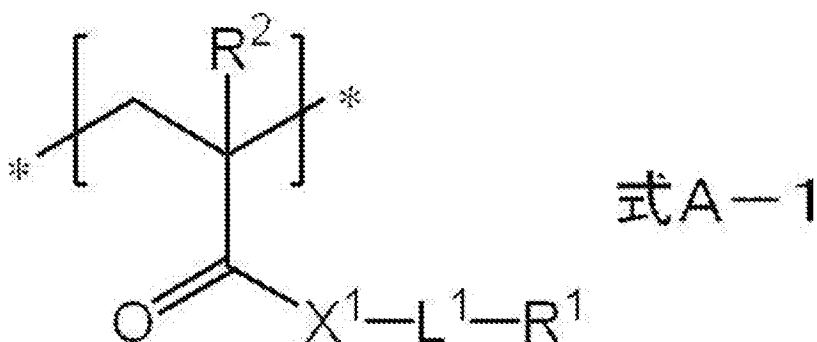
上記有機カチオンとしては、第四級アンモニウムカチオン、芳香族含窒素ヘテロ環の窒素原子をアルキル化したカチオンなどが挙げられる。

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、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。

中でも、上記対カチオンは、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。

[0050] 上記付加重合型樹脂は、UV耐刷性、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、上記親水性構造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。

[0051] [化9]



[0052] 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。

[0053] X¹は－O－であることが好ましい。

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。

上記二価の連結基は、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よりなる群から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。

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。

[0054] 上記ポリアルキレンオキシド構造としては、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、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。

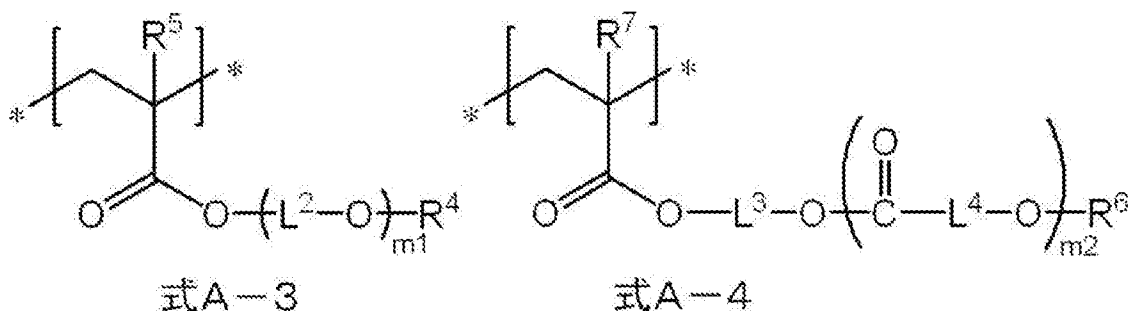
上記ポリアルキレンオキシド構造におけるアルキレンオキシド構造の数は、粒子の分散安定性、特に有機溶剤への分散安定性の観点から、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、5～200であることが更に好ましく、8～150であることが特に好ましい。

[0055] 上記ポリエステル構造としては、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。

上記ポリエステル構造におけるヒドロキシカルボン酸構造（ラクトン構造）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。

[0056] 上記付加重合型樹脂は、UV耐刷性、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、上記親水性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。

[0057] [化10]



[0058] 式A-3及び式A-4中、 L^2 はエチレン基又はプロピレン基を表し、 L^3 は炭素数2～10のアルキレン基を表し、 L^4 は炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^4 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^5 及び R^7 はそれぞれ独立に、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。

[0059] 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。

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。

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。

R^4 及び R^6 はそれぞれ独立に、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。

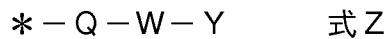
m_1 は、5～200の整数であることが好ましく、8～150の整数であることがより好ましい。

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。

[0060] 上記付加重合型樹脂は、UV耐刷性、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。

[0061] 上記付加重合型樹脂は、上記親水性構造を有する基として、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、下記式Zで表される基を有することが好ましい。



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。

[0062] 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。

また、Q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。

[0063] Wにおけ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。なお、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

Wにおけ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。なお、 R^{WA} はそれぞれ独立に、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、炭素数6～120のアルカーリレン基（アルキルアリール基から水素原子を1つ除いた二価の基）、又は、炭素数6～120のアラルキレン基を表す。

[0064] Yにおけ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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{\text{W}})-$ が結合した基であることが好ましい。

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 のアルカーリル基（アルキルアリール基）、炭素数 6 ～ 120 のアラルキル基、 $-\text{OR}^{\text{WB}}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{\text{WB}}$ 、又は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{\text{WB}}$ 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。

[0065] 上記付加重合型樹脂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粒子の分散安定性の観点から、上記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、5 質量% ～ 40 質量% であることがより好ましく、10 質量% ～ 30 質量% であることが特に好ましい。

また、上記親水性構造がイオン性基である場合は、上記付加重合型樹脂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粒子の分散安定性の観点から、上記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、2 質量% ～ 20 質量% であることがより好ましく、4 質量% ～ 10 質量% であることが特に好ましい。

[0066] ーその他の構成単位ー

上記付加重合型樹脂は、上記重合性基を有する構成単位及び親水性構造を有する構成単位及び上記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。

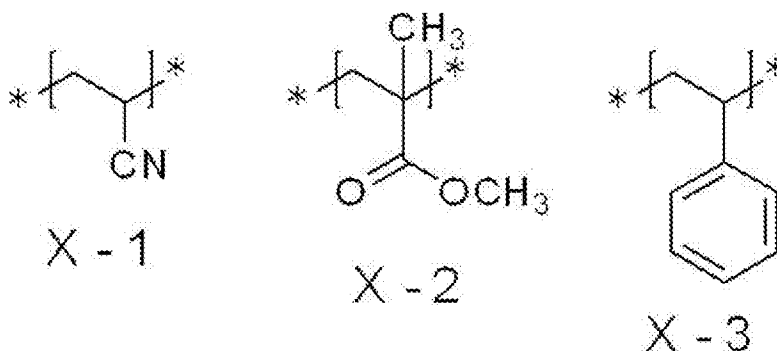
その他の構成単位を形成する化合物としては、スチレン化合物、（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロニトリル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、ビニルハライド化合物、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物等の単官能エチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられる。

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、メタクリルアミド等がより好ましく挙げられる。

中でも、上記付加重合型樹脂は、アクリロニトリルからなる構成単位、メチルメタクリレートからなる構成単位、及び、スチレンからなる構成単位よりなる群から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、アクリロニトリルからなる構成単位を有することが特に好ましい。

なお、アクリロニトリルからなる構成単位は、下記X－1で表される構成単位であり、メチルメタクリレートからなる構成単位は、下記X－2で表される構成単位であり、スチレンからなる構成単位は、下記X－3で表される構成単位である。

[0067] [化11]



[0068] 上記付加重合型樹脂は、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。

上記付加重合型樹脂におけるその他の構成単位の含有量は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、上記付加重合型樹脂の全質量に対し、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～85質量%であることがより好ましく、40質量%～80質量%であることが更に好ましく、50質

量%～75質量%であることが特に好ましい。

[0069] 一粒子の特性－

<<分散性>>

本開示において用いられる特定ポリマー粒子は、現像性及び機上現像性の観点からは、水分散性ポリマー粒子であることが好ましい。

本開示において、20℃の環境下で、5.0gの特定ポリマー粒子を100mLの水に混合し、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、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場合に、上記特定ポリマー粒子は水分散性であるという。

特定ポリマー粒子は、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、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。

[0070] また、本開示において用いられる特定ポリマー粒子は、耐刷性、UV耐刷性、現像性及び現像性の観点からは、有機溶媒分散性ポリマー粒子であることが好ましい。

本開示において、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に有機溶媒分散性であるといい、このような粒子が分散する溶媒を後述する塗布溶媒として用いることにより、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することができる。

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、20℃の環境下で、5.0gの特定ポリマー粒子を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場合に、上記特定ポリマー粒子は有機溶媒分散性であるという。

特定ポリマー粒子は、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。

本開示における特定ポリマー粒子が有機溶媒分散性であれば、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、粒子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、UV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。

[0071] 塗布溶媒として好ましい溶媒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。本開示における特定ポリマー粒子は、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。

なお、代表的な溶媒の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)

本明細書における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。

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

また、本明細書における S P 値の単位は $\text{MP a}^{1/2}$ である。

また、有機溶媒として複数の有機溶媒の混合物を用いる場合、S P 値は各有機溶媒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 S P 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 S P 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。

[0072] [数1]

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

[0073] <<メジアン径>>

上記特定ポリマー粒子のメジアン径は、UV 耐刷性の向上の観点から、1, 000 nm 以下であることが好ましく、50 nm ~ 300 nm であることがより好ましい。

メジアン径の測定方法は上述の通りである。

[0074] <<変動係数>>

特定ポリマー粒子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、攪拌速度、温度等の反応条件を適宜設定すること、付加重合型樹脂における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、特定ポリマー粒子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。

[0075] 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

特定ポリマー粒子を含む分散液 1 g 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、日本電子株式会社製）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。

[0076] [コアシェル粒子]

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体、及び、上記支持体上に、画像記録層を有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び、コアシェル粒子を含有し、上記コアシェル粒子のコア部に、官能基Aを有する付加重合型樹脂A（以下、単に「樹脂A」ともいう。）を含有し、上記コア部における前記付加重合性樹脂Aが、架橋構造を含み、上記コアシェル粒子のシェル部に、上記官能基Aと結合又は相互作用可能な官能基B、及び、重合性基を有する化合物Bを含有する。

また、樹脂A又は化合物Bにおける後述する各構成単位は、特に断りのない限り、樹脂A又は樹脂Bはそれぞれ独立に、1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

[0077] <<官能基A及び官能基B>>

コアシェル粒子において、上記官能基A及び官能基Bは、互いに、結合又

は相互作用可能な官能基である。

官能基 A 及び官能基 B が結合可能な態様としては、共有結合、イオン結合、水素結合等が挙げられる。また、官能基 A 及び官能基 B が相互作用可能な態様としては、双極子相互作用等が挙げられる。

[0078] ー官能基 A 及び官能基 B が共有結合可能な基ー

官能基 A 及び官能基 B が共有結合可能な基としては、官能基 A 及び官能基 B の反応により共有結合が形成可能な基であれば特に制限はなく、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、イソシアネート基、チオール基、グリシジル基、アルデヒド基、スルホン酸基等を挙げることができる。これらの中でも、UV 耐刷性の観点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びエポキシ基が好ましく、ヒドロキシ基及びカルボキシ基がより好ましい。

[0079] ー官能基 A 及び官能基 B がイオン結合可能な基ー

官能基 A 及び官能基 B がイオン結合可能な基としては、官能基 A 及び官能基 B の一方がカチオン性基を有し、他方がアニオン性基を有していれば特に制限はされない。

上記カチオン性基としては、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ピリジニウム基、ホスホニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、ヨードニウム基が挙げられる。中でも、UV 耐刷性の観点から、アンモニウム基、ピリジニウム基、ホスホニウム基、又は、スルホニウム基が好ましく、アンモニウム基、又は、ホスホニウム基がより好ましく、アンモニウム基が特に好ましい。

[0080] アニオン性基としては、特に制限はなく、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 等が挙げられる。これらの中でも、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基又はカルボキシ基であることが好ましく、リン酸基、カルボキシ基であることがより好ましく、カルボキシ基であることが更に好ましい。

[0081] ー官能基 A 及び官能基 B が水素結合可能な基ー

水素結合可能な基としては、官能基 A 及び官能基 B の一方が水素結合供与性部位を有し、他方が水素結合受容性部位を有していれば特に制限はされない。

上記水素結合供与性部位は、水素結合可能な活性水素原子を有する構造であればよいが、X-H で表される構造であることが好ましい。

X は、ヘテロ原子を表し、窒素原子、又は、酸素原子であることが好ましい。

上記水素結合供与性部位としては、UV 耐刷性の観点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、イミド基、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造であることが好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、マレイミド基、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造であることがより好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、及び、マレイミド基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造であることが更に好ましく、ヒドロキシ基、及び、第二級アミド基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造であることが特に好ましい。

[0082] 上記水素結合受容性部位としては、非共有電子対を有する原子を含む構造がよく、非共有電子対を有する酸素原子を含む構造であることが好ましく、カルボニル基（カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合等のカルボニル構造を含む。）、及び、スルホニル基（スルホンアミド基等のスルホニル構造を含む。）よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の構造であることがより好ましく、カルボニル基（カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合等のカルボニル構造を含む。）であることが特に好ましい。

[0083] 官能基 A 及び官能基 B が水素結合可能な基としては、上記水素結合供与性部位及び水素結合受容性部位を有する基であることが好ましく、カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合、又は、スルホンアミド基を有していることが好ましく、カルボキシ基、アミド基、イミド基、又は、スルホンアミド基を有していることがより好ましい。

[0084] ー官能基 A 及び官能基 B が双極子相互作用可能な基ー

官能基 A 及び官能基 B が双極子相互作用可能な基としては、上記水素結合可能な基における X-H (X は、ヘテロ原子を表し、窒素原子、又は、酸素原子) で表される構造以外の分極した構造を有した基であればよく、電気陰性度の異なる原子が結合された基が好適に挙げられる。

電気陰性度の異なる原子の組み合わせとしては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子と炭素原子との組み合わせが好ましく、酸素原子、窒素原子、及び、硫黄原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子と炭素原子との組み合わせがより好ましい。

これらの中でも、UV 耐刷性の観点から、窒素原子と炭素原子との組み合わせ、炭素原子と、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子との組み合わせが好ましく、具体的には、シアノ基、シアヌル基、スルホン酸アミド基がより好ましい。

また、官能基 A 及び官能基 B が互いに同一の双極子相互作用可能な基であることが好ましい。

[0085] 官能基 A と上記官能基 B との結合、及び、官能基 A と上記官能基 B との相互作用の確認は、下記の方法により確認することができる。

具体的には、樹脂 A : 2 g (固形分濃度 : 20 質量%の水溶液) と化合物 B : 8 g (固形分濃度 : 7.5 質量%の MFG (2-メトキシ-2-プロパノール溶液) とを反応、又は、混合させた後、21,000 × g、60 分間、遠心分離し、沈殿物を回収した。次いで、この沈殿物を、化合物 B を溶解する溶媒で洗浄して、官能基 A と反応又は相互作用していない官能基 B を含む

化合物Bを洗いとり、沈殿物を40℃にて乾燥させた。

沈殿物の乾燥物について赤外吸収スペクトル（IR）測定、及び、反応又は混合前後の重量増加の定量し、IR測定において官能基Bに由来する吸収ピークが増加し、かつ、乾固物の重量が減少している場合には、任意の割合で官能基Aと官能基Bとが結合又は相互作用していると判断することができる。

[0086] 官能基Aと結合又は相互作用可能な官能基B（すなわち、官能基Bと結合又は相互作用可能な官能基A）としては、UV耐刷性の観点から、官能基Aと共有結合可能な基（以下、単に「共有結合可能な基」ともいう。）、官能基Aとイオン結合可能な基（以下、単に「イオン結合可能な基」ともいう。）、官能基Aと水素結合可能な基（以下、単に「水素結合可能な基」ともいう。）、又は、官能基Aと双極子相互作用可能な基（以下、単に「双極子相互作用可能な基」ともいう。）であることが好ましく、UV耐刷性の観点から、イオン結合可能な基、水素結合可能な基、又は、双極子相互作用可能な基であることがより好ましい。

[0087] ー共有結合可能な基ー

共有結合可能な基は、官能基A及び官能基Bの種類に応じて適宜選択される。

官能基A及び官能基Bの一方が、例えば、カルボキシ基である場合、カルボキシ基と共有結合可能な基としては、ヒドロキシ基、グリシジル基等が挙げられる。

また、官能基A及び官能基Bの一方が、例えば、 $-NH_2$ （第一級アミノ基）である場合、 $-NH_2$ と共有結合可能な基としては、イソシアネート基、グリシジル基等が挙げられる。

[0088] ーイオン結合可能な基ー

官能基Aとイオン結合可能な基は、官能基A及び官能基Bの種類に応じて適宜選択される。コアシェル粒子表面にイオン結合を形成する官能基の組合せとしては、例えば、コアシェル粒子表面（樹脂A）が、酸性基を有する場

合には、結合可能な化合物Bは塩基性基を有することが求められる。

上記酸性基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基、(メタ)アクリル酸の重合残基、カルボキシ基末端を有する(メタ)アクリル酸誘導体の重合残基等が挙げられ、酸価を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸の重合残基であることが好ましい。

官能基A及び官能基Bの一方が、例えば、カルボキシ基である場合、カルボキシ基とイオン結合可能な基は、第三級アミノ基、ピリジル基、ピペリジル基等が挙げられる。

官能基A及び官能基Bの一方が、例えば、スルホン酸基である場合、スルホン酸基とイオン結合可能な基としては、第三級アミノ基等が挙げられる。

官能基A及び官能基Bの一方が、例えば、 $-SO_3^-$ である場合、 $-SO_3^-$ とイオン結合可能な基としては、第四級アンモニウム基等のカチオン性基が挙げられる。

官能基A及び官能基Bの一方がリン酸基である場合、リン酸基とイオン結合可能な基としては、第三級アミノ基が挙げられる。

[0089] ー水素結合可能な基ー

水素結合可能な基は、官能基A及び官能基Bの種類に応じて適宜選択される。

官能基A及び官能基Bの一方がカルボキシ基である場合、アミド基、カルボキシ基等が挙げられる。

官能基A及び官能基Bの一方がフェノール性水酸基である場合、官能基Aと水素結合可能な基としては、フェノール性水酸等が挙げられる。

[0090] ー双極子相互作用可能な基ー

双極子相互作用可能な基は、官能基A及び官能基Bの種類に応じて適宜選択される。

コアシェル粒子表面(樹脂A)に双極子相互作用による結合を形成する官能基の組合せとしては、コアシェル粒子表面(樹脂A)と結合可能な化合物Bに対して双極子相互作用が働き、樹脂Aと化合物Bとが同一骨格の官能基

を有することが好ましく挙げられる。

双極子相互作用が働く官能基としては、スルホン酸アミド基、シアノ基、又は、シアヌル基が挙げられ、好ましくはシアノ基である。

官能基 A 及び官能基 B の一方が例えばシアノ基である場合、シアノ基と双極子相互作用可能な基としては、シアノ基が挙げられる。

官能基 A 及び官能基 B の一方がスルホン酸アミド基である場合、スルホン酸アミド基と双極子相互作用可能な基としては、スルホン酸アミド基が挙げられる。

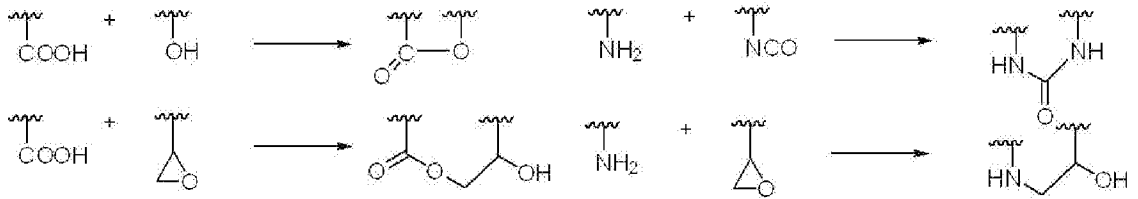
[0091] <<結合又は相互作用の例>>

官能基 A と官能基 B との結合又は相互作用の具体例を以下に下記に示すが、本開示における官能基 A と官能基 B との結合又は相互作用は、これに限定されるものではない。

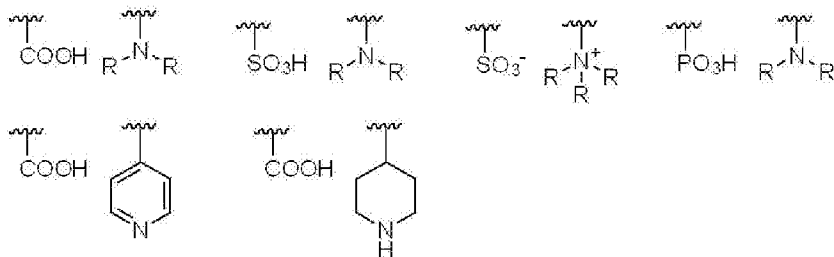
[0092]

[化12]

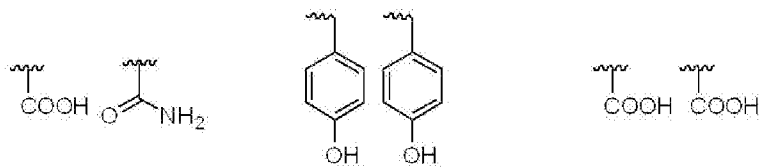
共有結合



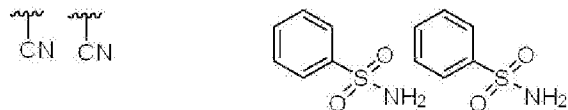
イオン結合



水素結合



双極子相互作用



[0093] <<コア部>>

コアシェル粒子のコア部は、官能基Aを有する付加重合性樹脂A（樹脂A）を含有し、付加重合性樹脂Aは架橋構造を含む。

架橋構造は、上記特定ポリマー粒子における架橋構造と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0094] [付加重合型樹脂A]

付加重合型樹脂A（樹脂A）は、UV耐刷性及び製造容易性の観点から、

アクリル樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリウレタ樹脂又はポリウレタン樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂、スチレンーアクリル共重合体又はポリウレタン樹脂であることがより好ましく、アクリル樹脂であることが更に好ましい。

アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル化合物により形成される構成単位（（メタ）アクリル化合物由来の構成単位）の含有量が、樹脂の全質量に対し、50質量%以上である樹脂が好ましい。

（メタ）アクリル化合物としては、（メタ）アクリレート化合物、及び、（メタ）アクリルアミド化合物が好適に挙げられる。

樹脂Aは、1種単独であってもよく、2種以上を併用してもよい。また、樹脂Aはラテックス状態であってもよい。

[0095] 樹脂Aに含まれる官能基Aは、上記化合物Bに含まれる官能基Bと結合又は相互作用可能であれば特に制限はない。官能基Aは、後述の官能基Bの種類に応じて適宜設定することができる。

樹脂Aは、官能基Aを1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0096] 樹脂Aにおいて、官能基Aとしては、UV耐刷性の観点から、カルボキシ基、シアノ基、及び、アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基であることが好ましく、アミノ基であることがより好ましい。

また、樹脂Aは、官能基Aを有する構成単位を有することが好ましい。

[0097] シアノ基（ $-\text{CN}$ ）を有する構成単位

樹脂Aは、UV耐刷性の観点から、シアノ基を有する化合物により形成される構成単位を含むことが好ましい。

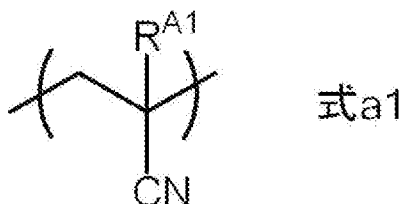
シアノ基は、通常、シアノ基を有する化合物（モノマー）を用いて、シアノ基を含む構成単位として樹脂Aに導入されることが好ましい。シアノ基を有する化合物としては、アクリロニトリル化合物が挙げられ、（メタ）アクリロニトリルが好適に挙げられる。

シアノ基を有する構成単位としては、アクリロニトリル化合物により形成

される構成単位であることが好ましく、（メタ）アクリロニトリルにより形成される構成単位がより好ましい。

[0098] また、シアノ基を有する化合物により形成される構成単位としては、下記式 a 1 で表される構成単位が好ましく挙げられる。

[0099] [化13]



[0100] 式 a 1 中、 R^{A1} は水素原子又はアルキル基を表す。

式 a 1 中、 R^{A1} 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。

[0101] 樹脂 A が、シアノ基を有する構成単位を含む場合、シアノ基を有する構成単位の含有量は、UV 耐刷性の観点から、樹脂 A の全質量に対し、5 質量％～90 質量％であることが好ましく、20 質量％～80 質量％であることがより好ましく、30 質量％～60 質量％であることが特に好ましい。

[0102] ーカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）を有する構成単位ー

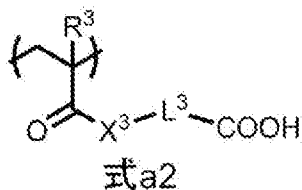
樹脂 A は、UV 耐刷性の観点から、カルボキシ基を有する構成単位を含むことが好ましい。カルボキシ基は、通常、カルボキシ基を有する化合物（モノマー）を用いて、カルボキシ基を含む構成単位として樹脂 A に導入されることが好ましい。

カルボキシ基を有する構成単位は、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、マレイン酸等のカルボキシ基を有する化合物により形成される構成単位であってもよい。

[0103] 樹脂 A は、アクリル酸により形成された構成単位、及び、下記式 a 2 により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 つの構成単位を含むことが好ましい。

[0104]

[化14]



[0105] 式 a 2 中、 R^3 は、水素原子又はメチル基を表し、 X^3 は、 $-O-$ 又は $-NR^7-$ を表し、 R^7 は水素原子又はアルキル基を表し、 L^3 は単結合又は炭素数 1 以上の二価の炭化水素基を表す。

[0106] 式 a 2 中、 X^3 が $-NR^7$ を表す場合、 R^7 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より好ましい。

式 a 2 中、 L^3 は単結合又は炭素数 1 以上の二価の炭化水素基を表し、単結合又は内部にエステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい二価の炭化水素基であることが好ましく、単結合又は二価の炭化水素基であることがより好ましく、単結合又は二価の脂肪族飽和炭化水素基であることが更に好ましい。 L^3 が二価の炭化水素基を表す場合、 L^3 の炭素数は、2 ～ 15 であることがより好ましく、3 ～ 12 であることがより好ましい。

[0107] 樹脂 A の全質量に対し、カルボキシ基を有する構成単位（好ましくは構成単位 a 2）の含有量は、5 質量%以上 70 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以上 55 質量%以下であることがより好ましい。

[0108] アミノ基を有する構成単位—

樹脂 A は、UV 耐刷性の観点から、アミノ基を有する化合物により形成される構成単位を含むことが好ましい。

アミノ基としては、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基であってもよいが、UV 耐刷性の観点から、（メタ）アクリルアミド基を有することが好ましく、メタクリルアミド、又は、アクリルアミドであることがより好ましい。

[0109] 樹脂 A の全質量に対し、アミノ基を有する構成単位の含有量は、5 質量%

以上70質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上40質量%以下であることが更に好ましい。

[0110] <<架橋構造を有する構成単位>>

コアシェル粒子のコア部に含まれる樹脂Aは、架橋構造を有し、架橋構造を有する構成単位を有することがより好ましい。

架橋構造を有する構成単位としては、既述の架橋構造を有する構成単位が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0111] 樹脂Aにおける架橋構造を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、上記樹脂Aの全質量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～45質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが更に好ましく、10質量%～35質量%であることが特に好ましい。

[0112] <<疎水性基を有する構成単位>>

コアシェル粒子において、コア部に含まれる樹脂Aは、インキ着肉性の観点から、疎水性基を有する構成単位を含有してもよい。

上記疎水性基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

疎水性基を含む構成単位としては、アルキル（メタ）アクリレート化合物、アリール（メタ）アクリレート化合物、又は、アラルキル（メタ）アクリレート化合物により形成される構成単位が好ましく、アルキル（メタ）アクリレート化合物により形成される構成単位がより好ましい。

上記アルキル（メタ）アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。アルキル（メタ）アクリレート化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル

(メタ) アクリレート等が挙げられる。

上記アリール (メタ) アクリレート化合物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、フェニル基であることがより好ましい。また、上記アリール基は公知の置換基を有していてもよい。アリール (メタ) アクリレート化合物としては、フェニル (メタ) アクリレートが好ましく挙げられる。

上記アラルキル (メタ) アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記アラルキル (メタ) アクリレート化合物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、フェニル基であることがより好ましい。アラルキル (メタ) アクリレート化合物としては、ベンジル (メタ) アクリレートが好ましく挙げられる。

[0113] コアシェル粒子において、コア部に含まれる樹脂Aにおける、疎水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0114] コアシェル粒子において、シェル部に含まれる樹脂Aは、樹脂Aにおける上述の構成単位以外のその他の構成単位を、特に限定なく有することができ、例えば、ビニルエーテル化合物等により形成された構成単位が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエ

チルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、クロロブチルビニルエーテル、クロロエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル、などが挙げられる。

[0115] 樹脂Aがその他の構成単位を含む場合、その他の構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0116] <<親水性構造を有する構成単位>>

コアシェル粒子のコア部に含まれる樹脂Aは、親水性構造を更に有することが好ましく、親水性構造を有する構成単位を有することがより好ましい。親水性構造、及び、親水性構造を有する構成単位としては、上述したものを同様であり、好ましい態様も同様である。

樹脂Aが、親水性構造を有する場合、親水性構造を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性の観点から、樹脂Aの全質量に対して、50質量%以下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、2質量%～10質量%であることが更に好ましい。

[0117] コア部は、樹脂Aを含んでいればよいが、コア部における樹脂Aの含有量は、UV耐刷性の観点から、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、コア部は樹脂Aからなることが特に好ましい。

また、コア部は、粒子であることが好ましく、樹脂Aからなる粒子であることがより好ましい。

[0118] シェル部

コアシェル粒子のシェル部は、上記官能基 A と結合又は相互作用可能な官能基 B、及び、重合性基を有する化合物 B を含有する。

[0119] <<化合物 B>>

コアシェル粒子のシェル部に含まれる化合物 B は、上記官能基 A と結合又は相互作用可能な官能基 B、及び、重合性基を有する。

上記化合物 B は、モノマーであってもよく、ポリマーであってもよい。

本開示において、ポリマーとは、重量平均分子量が 1, 000 以上の化合物をいう。なお、化合物 B がポリマーである場合を以下、樹脂 B ともいう。

また、モノマーとは、重量平均分子量が 1, 000 未満の化合物をいう。

[0120] 化合物 B がポリマーである場合、樹脂 B は、付加重合型樹脂であっても、重縮合樹脂であってもよいが、UV 耐刷性及び造容易性の観点から、アクリル樹脂、ポリウレア樹脂又はポリウレタン樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂又はポリウレタン樹脂であることがより好ましく、アクリル樹脂であることが特に好ましい。

アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル化合物により形成される構成単位((メタ)アクリル化合物由来の構成単位)の含有量が、樹脂の全質量に対し、50 質量%以上である樹脂が好ましい。

(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリレート化合物、及び、(メタ)アクリルアミド化合物が好適に挙げられる。

[0121] 化合物 B は、官能基 A と結合又は相互作用可能な官能基 B を有する。官能基 A と結合又は相互作用可能な官能基 B は、既述の結合又は相互作用可能な基が挙げられる。

化合物 B は、官能基 B を 1 種単独で有してもよいし、2 種以上を有してもよい。

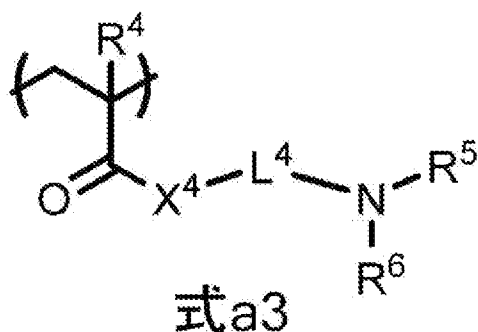
[0122] 化合物 B において、官能基 B としては、UV 耐刷性の観点から、第一級～第三級アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、及び、シアノ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基であることが好ましく、第一級～第三級アミ

ノ基又はシアノ基であることがより好ましく、第一級～第三級アミノ基であることが特に好ましい。

[0123] また、化合物Bがポリマーである場合、化合物Bは、官能基Bを有する構成単位を有することが好ましい。

化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bにおいて、官能基Aと結合又は相互作用可能な官能基Bを有する構成単位としては、UV耐刷性の観点から、アミノ基を有する構成単位、上記式a3で表される構成単位、又は、上記式a1で表される構成単位（シアノ基を有する構成単位）を有することが好ましい。

[0124] [化15]



[0125] 式a3中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表し、 X^4 は、 $-O-$ 又は $-N(R^8)-$ を表し、 R^8 は水素原子又はアルキル基を表し、 L^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つは結合して環を形成してもよく、 L^4 は、単結合又は炭素数1以上の二価の炭化水素基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、炭素数1以上の一価の炭化水素基を表し、*は、それぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[0126] 式a3中、 X^4 が $-NR^8$ を表す場合、 R^8 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より好ましい。

式a3中、 L^4 は単結合又は炭素数1以上の二価の炭化水素基を表し、単結合又はウレア結合若しくはエーテル結合を有していてもよい二価の炭化水素基が好ましく、単結合又は二価の炭化水素基がより好ましく、単結合又は二

価の脂肪族飽和炭化水素基であることが更に好ましい。L⁴の炭素数は2～10であることがより好ましく、2～8であることが更に好ましい。

R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に、炭素数1以上の一価の炭化水素基を表し、炭素数1以上の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましい。R⁵及びR⁶の炭素数は、それぞれ独立に、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが更に好ましい。

[0127] 樹脂Bは、UV耐刷性及び樹脂A中の官能基数を大きくする観点から、式a₃中、X⁴は、-O-であり、L⁴が炭素数は2～10の二価の脂肪族飽和炭化水素基であり、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に、炭素数1～5である脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましく、X⁴は、-O-であり、L⁴が炭素数は2～8の二価の脂肪族飽和炭化水素基であり、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に、炭素数1～3である脂肪族飽和炭化水素基であることがより好ましい。

[0128] <<親水性構造を有する構成単位>>

樹脂Bは、UV耐刷性の観点から、親水性構造を有する構成単位を有することが好ましい。

親水性構造としては、上述の式Zで表される基を含むことが好ましい。式Zで表される基は上記式Zで表される基と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0129] 樹脂Bが親水性構造を有する場合、樹脂Bにおける親水性構造を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性の観点から、上記樹脂B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%～55質量%であることがより好ましく、30質量%～50質量%であることが特に好ましい。

[0130] <<重合性基>>

化合物Bは、重合性基を有する。化合物Bが有する重合性基は、カチオン重合性基であっても、ラジカル重合性基であってもよいが、反応性の観点からは、ラジカル重合性基であることが好ましい。

化合物Bが有する重合性基としては、重合可能な基であれば特に制限はないが、反応性及びUV耐刷性の観点から、エチレン性不飽和基が好ましく、ビニルフェニル基（スチリル基）、（メタ）アクリロキシ基、又は、（メタ）アクリルアミド基がより好ましく、（メタ）アクリロキシ基が特に好ましい。

[0131] また、これら重合性基を化合物Bへの導入は、コアシェル粒子合成時に添加する多官能モノマーの残留による重合性基の導入と、コアシェル粒子合成後に高分子反応で粒子表面へ導入する方法があるが、適宜選択することができる。本開示においては、コアシェル粒子合成後に高分子反応で導入する方法が望ましい。これはコアシェル粒子合成後に重合性基を導入するほうが、コアシェル粒子の表面に活性な重合性基を多く存在させることができるため、よりマトリクスとの反応性が上がり、マトリクスと強固な架橋を形成しやすいと考えられるためである。

[0132] 化合物Bが有する重合性基を有する構成単位等、その他の態様は、上述の特定ポリマー粒子における重合性基の記載と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0133] 化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bにおける重合性基を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性の観点から、上記樹脂B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%～55質量%であることがより好ましく、30質量%～50質量%であることが特に好ましい。

[0134] コアシェル粒子の重合性基価（化合物B：1gあたりの重合性基の量）（好ましくはエチレン性不飽和基価）は、 $0.05\text{ mmol/g} \sim 5\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.2\text{ mmol/g} \sim 3\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。上記重合性価及びエチレン性不飽和基価は、ヨウ素滴定法により測定するものとする。

[0135] <<芳香族ビニル化合物により形成される構成単位>>

化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bは、UV耐刷性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を更に有していてもよいが、有し

ないことが好ましい。

樹脂Bにおける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、樹脂Aにおける芳香族ビニル化合物により形成される構成単位と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0136] 樹脂Bにおいて、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位の含有量は、インキ着肉性の観点から、樹脂Bの全質量に対し、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、樹脂Bが芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有しないことが特に好ましい。

[0137] <<架橋構造を有する構成単位>>

化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bは、UV耐刷性の観点から、架橋構造を有していてもよい。

樹脂Bにおける架橋構造、及び、架橋構造を有する構成単位としては、上述の架橋構造、及び、架橋構造を有する構成単位とそれぞれ同義であり、好ましい態様もそれぞれ同様である。

[0138] 上記樹脂Bにおける架橋構造を有する構成単位の含有量は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、上記樹脂Bの全質量に対し、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～15質量%であることがより好ましく、1質量%～10質量%であることが特に好ましい。

[0139] <<疎水性基を有する構成単位>>

化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bは、インキ着肉性の観点から、疎水性基を有する構成単位を含有していてもよい。

樹脂Bにおける疎水性基を有する構成単位としては、樹脂Aにおける疎水性基を有する構成単位と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0140] 樹脂Bが疎水性基を有する構成単位を含む場合、疎水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂Bの全質量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0141] コアシェル粒子において、化合物Bがポリマーである場合、UV耐刷性の

観点から、樹脂Bは、官能基Bを有する構成単位、親水性構造を有する構成単位、及び、重合性基を有する構成単位を含むことが好ましい。

樹脂Bにおける官能基Bを有する構成単位、親水性構造を有する構成単位、及び、重合性基を有する構成単位の含有量は、樹脂Bの全構成単位に対して、それぞれ、1質量%～80質量%の範囲から適宜選択することができ、UV耐刷性の観点から、それぞれ、10質量%～50質量%であることがより好ましい。

[0142] コアシェル粒子において、化合物Bがポリマーである場合、樹脂Bは、樹脂Aにおける上述の構成単位以外のその他の構成単位を、特に限定なく有することができ、例えば、ビニルエーテル化合物等により形成された構成単位が挙げられる。

樹脂Bがその他の構成単位を含む場合、その他の構成単位の含有量は、樹脂Bの全質量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0143] 化合物Bがモノマーである場合、化合物Bは、官能基B及び重合性基を有するモノマーであり、モノマーである場合の官能基及び重合性基は、上述の官能基B及び重合性基と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0144] コアシェル粒子において、例えば、樹脂Aが（メタ）アクリルアミド基を有する場合、化合物Bがモノマーであり、モノマーの官能基Bが水素結合可能な基である場合、化合物Bは、（メタ）アクリル酸の重合残基又はカルボン酸末端を有する（メタ）アクリル酸誘導体の重合残基を有する化合物が挙げられるが、同一重量比あたりの官能基数を大きくできる観点から、（メタ）アクリル酸の重合残基であることが好ましい。

また、コアシェル粒子において、例えば、樹脂Aがカルボキシ基を有する場合、化合物Bがモノマーであり、モノマーの有する官能基Bが水素結合可能な基である場合、化合物Bは、（メタ）アクリルアミドであることが好ましい。

[0145] コアシェル粒子において、例えば、樹脂Aがカルボキシ基、スルホン酸基

、リン酸基等の酸性基を有する場合、化合物Bがモノマーであり、モノマーの有する官能基Bがイオン結合可能な基である場合、化合物Bは、化合物あたりの官能基数を大きくできる観点から、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0146] コアシェル粒子において、例えば、樹脂Aがシアノ基を有する場合、化合物Bがモノマーであり、モノマーの有する官能基Bが双極子相互作用可能な基である場合、化合物Bは、（メタ）アクリロニトリルであることが好ましい。

[0147] コアシェル粒子における樹脂Aの含有量に対する化合物Bの含有量（以下、「被覆率」ともいう。）は、適宜設定することができるが、UV耐刷性の観点から、コアシェル粒子における樹脂Aの全質量に対して、1質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～80質量%であることがより好ましく、10質量%～70質量%であることが特に好ましい。

[0148] コアシェル粒子における樹脂Aの含有量に対する化合物Bの含有量は、赤外線吸収スペクトル（IR）測定により求められる。

具体的には、樹脂Aと樹脂Bとの反応物又は混合物樹脂Bを溶解する溶媒で洗浄して、官能基Aと反応又は相互作用していない官能基Bを含む樹脂Bを洗いとり、沈殿物を40℃にて乾燥させ、IR測定した。任意の割合（樹脂A：樹脂B＝2：8～8：2）で混合した樹脂Aと樹脂Bとのペーストを用いてIR測定を行い、樹脂Aのみが有するピークを標準として、例えば、化合物Bが有する重合性基のピーク面積を計算して検量線を作成し、そのピーク面積から被覆率を求める。

[0149] 化合物Bが樹脂である場合、樹脂Bの数平均分子量（ M_n ）は、500～100万であることが好ましく、5,000～50万であることがより好ましく、10,000～20万であることが更に好ましい。

また、樹脂Aの数平均分子量は、UV耐刷性の観点から、樹脂Bの数平均分子量よりも大きいことが好ましい。

[0150] コア部の算術平均粒径は、UV耐刷性の観点から、10nm～1,000

nmであることが好ましく、30nm～800nmであることがより好ましく、50nm～600nmであることが特に好ましい。

コアシェル粒子の算術平均粒子径は、UV耐刷性の観点から、10nm～1,000nmであることが好ましく、50nm～800nmであることがより好ましく、70nm～600nmであることが特に好ましい。

[0151] 本開示におけるコアシェル粒子の算術平均粒径は、特に断りのない限り、動的光散乱法（DLS）によって測定された値を指す。

DLSによるコアシェル粒子の算術平均粒径の測定は、Brookhaven BI-90（Brookhaven Instrument Company製）を用い、上記機器のマニュアルに沿って行われる。

[0152] また、シェル部の平均厚さは、UV耐刷性の観点から、1nm～100nmであることが好ましく、1nm～50nmであることがより好ましく、2nm～20nmであることが特に好ましい。

本開示におけるシェル部の平均厚さは、粒子断面を公知の方法により染色して電子顕微鏡により観察し、10個以上の粒子において計10箇所以上のシェル部の厚さの平均値をとるものとする。

[0153] コアシェル粒子に含まれる樹脂A及び樹脂Bの製造方法

コアシェル粒子に含まれる樹脂の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

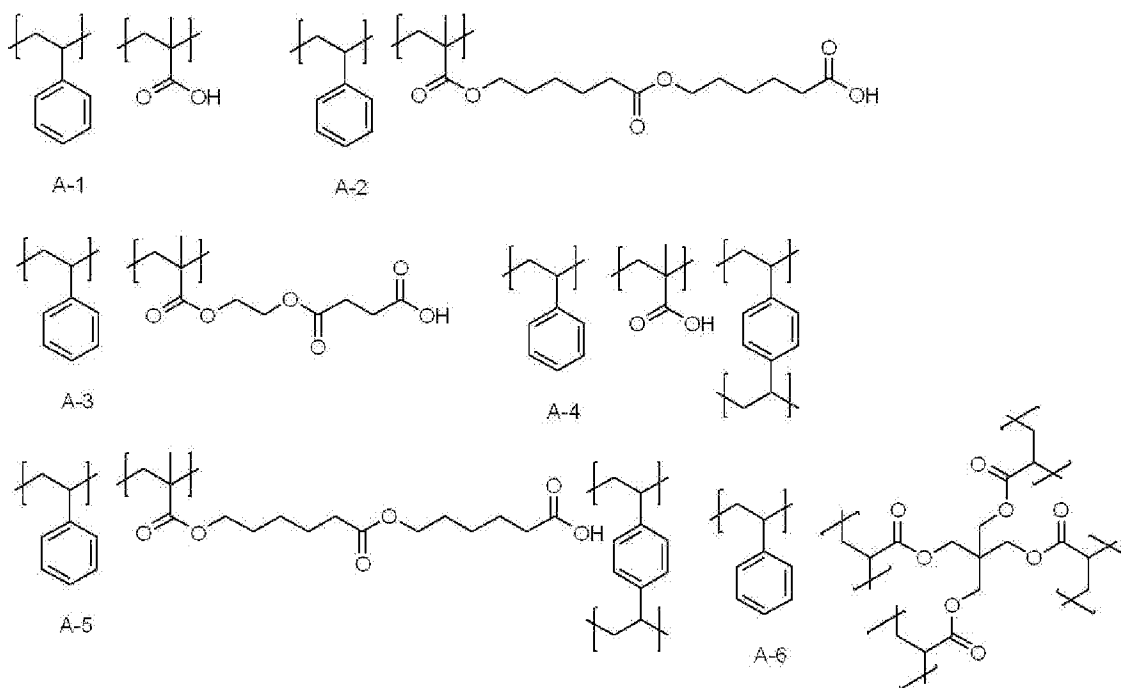
例えば、官能基Aを有する構成単位の形成に用いられる化合物又は官能基Bを有する構成単位の形成に用いられる化合物と、これら以外の構成単位の形成に用いられる化合物とを、公知の方法により重合することにより得られる。

[0154] 具体例

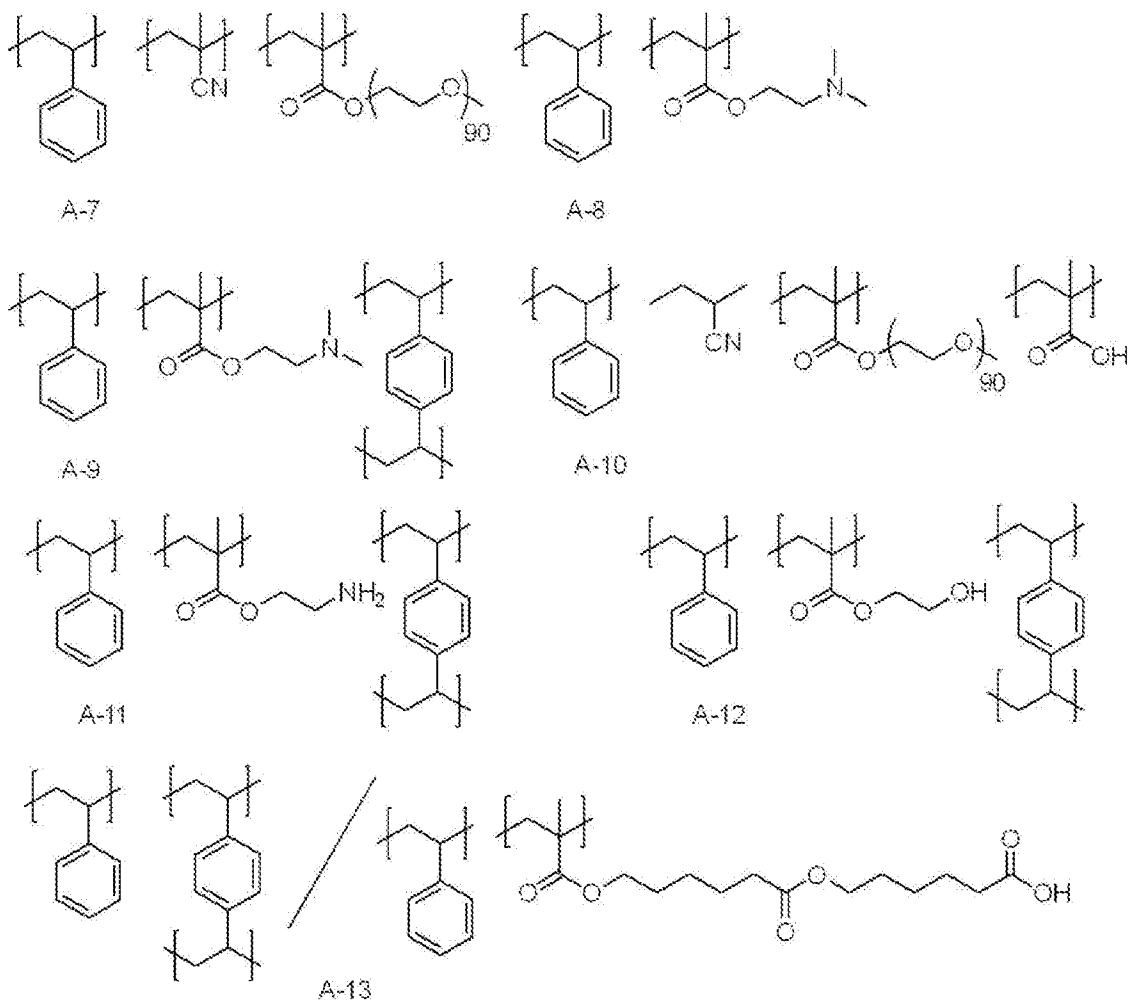
コアシェル粒子に含まれる樹脂Aの具体例を下記に示すが、本開示において用いられる樹脂はこれに限定されるものではない。

[0155]

[化16]

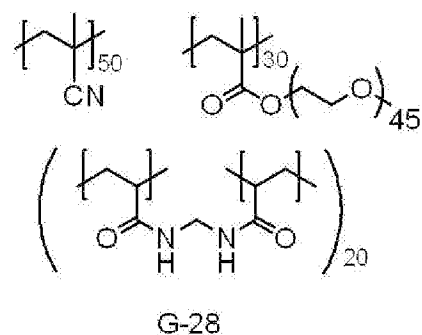
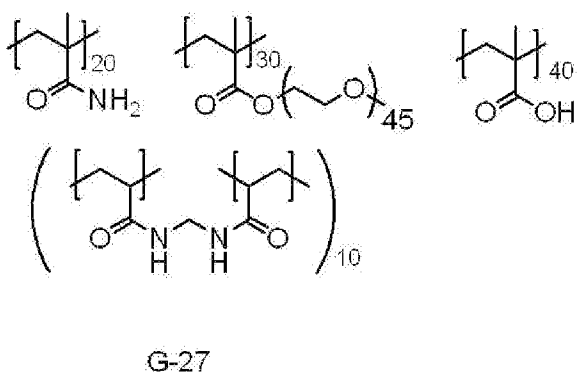
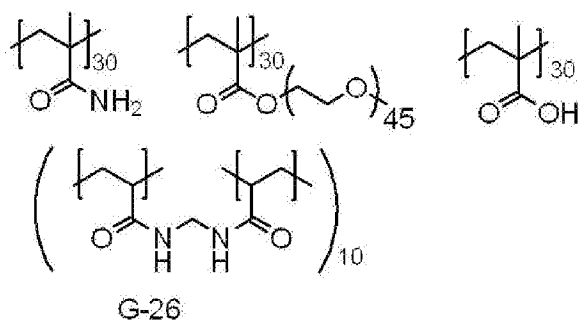


[0156] [化17]



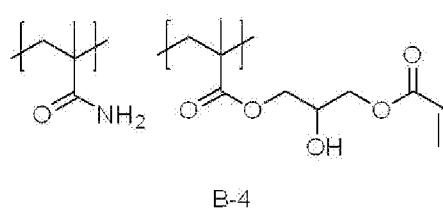
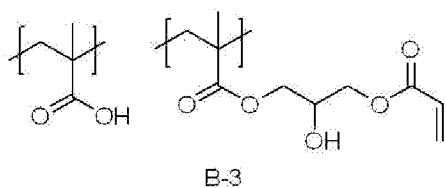
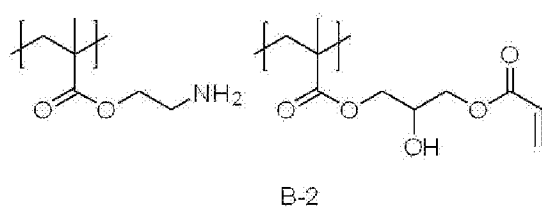
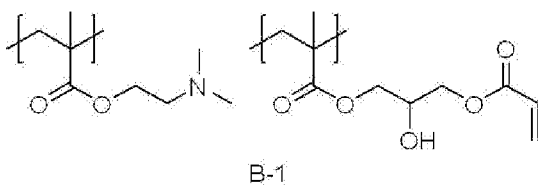
[0157] なお、A-13は、コア部の内部は左に示す樹脂が多く存在し、外側に行くに従い、右に示す樹脂Aが多く存在する粒子の例を表す。

[0158] [化18]



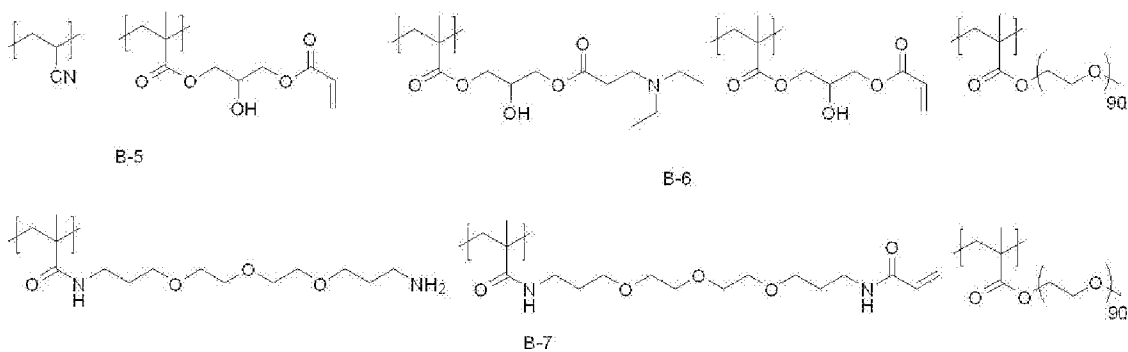
[0159] また、コアシェル粒子に含まれる化合物Bの具体例を下記に示すが、本開示において用いられる樹脂はこれに限定されるものではない。

[0160] [化19]

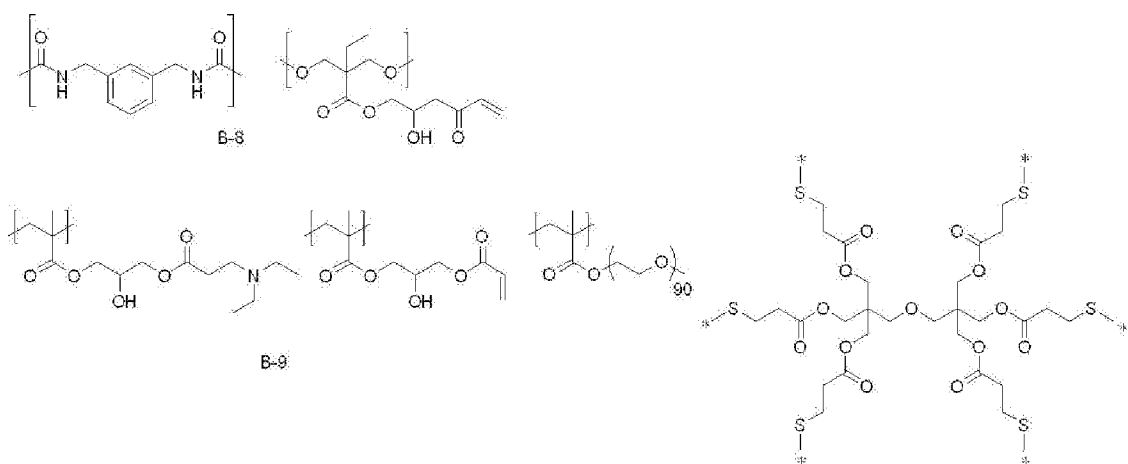


[0161]

[化20]

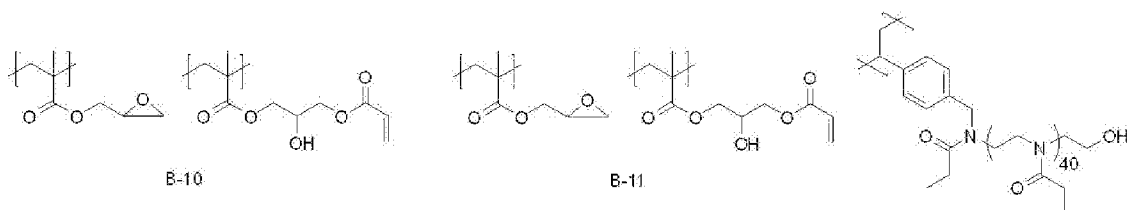


[0162] [化21]



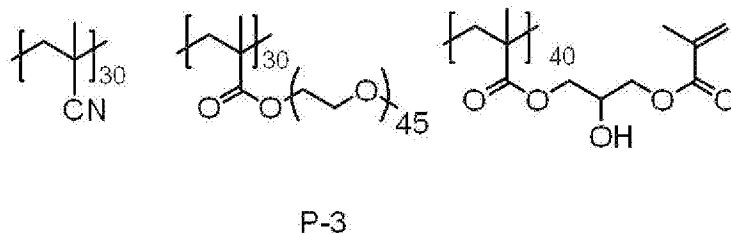
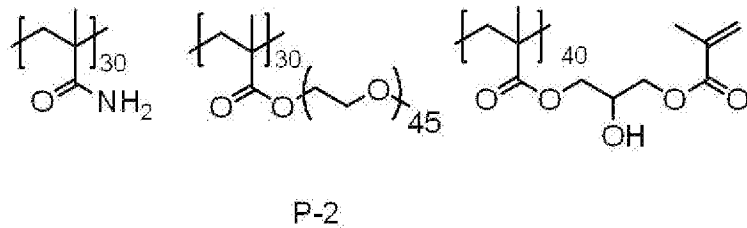
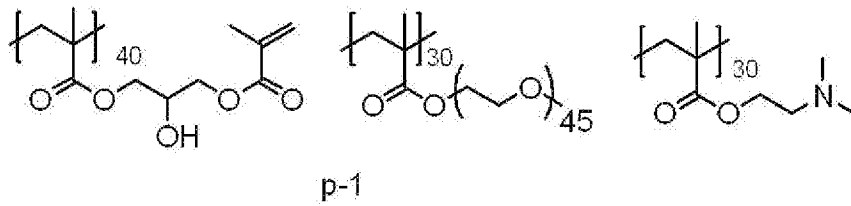
[0163] なお、B-9における*は、左に示す重合鎖との結合位置を表す。

[0164] [化22]

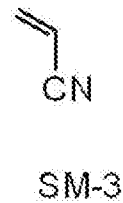
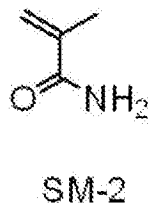
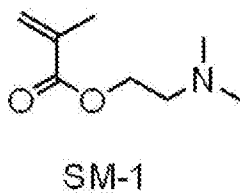


[0165]

[化23]



[0166] [化24]



[0167] ー具体例ー

本開示において、好適に用いられる特定ポリマー粒子としては、下記G-1～G-20、及び、S-1が挙げられる。なお、各構成単位の含有量（括弧右下の添え字）は質量比であり、ポリアルキレンオキシ構造又はポリヒドロキシカルボン酸構造の括弧右下の添え字は繰り返し数を表し、*は他の構造との結合位置を表す。

また、記載した特定ポリマー粒子の各構成単位の含有量は、重合性基を付加する前の構成単位の含有量である。具体的には、例えば下記G-3の場合、メタクリルアミドに由来する構成単位／メチレンビスアクリルアミドに由

来する構成単位／メタクリル酸に由来する構成単位／ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレートに由来する構成単位＝30／20／20／30（質量比）のポリマーを作製した後に、メタクリル酸に由来する構成単位の50モル％に対してグリシジルメタクリレートを反応させて得られるポリマー粒子を表している。

またこの場合、上述の反応率は50％である。

[0168] [化25]

化合物No	構造式	メジアン径 (nm)	変動係数 (%)
G-1		160	23.2
G-2		105	30.2
G-3		125	34.1
G-4		180	29.1

[0169] [化26]

化合物No	構造式	メゾアン径 (nm)	変動 係数 (%)
G-5		90	25.8
G-6		90	26.3
G-7		130	29.1
G-8		150	28.7

[0170]

[化27]

化合物No	構造式	メソアン径 (nm)	変動 係数 (%)
G-9		2100	35.3
G-10		100	128.2
G-11		163	43.2
G-12		160	23.9

[0171]

[化28]

化合物No	構造式	メシアン径 (nm)	変動 係数 (%)
G-13		200	21.8
G-14		160	22.7
G-15		90	22.1
G-16		245	36.9

[0172]

[化29]

化合物No	構造式	メジアン径 (nm)	変動係数 (%)
G-17		100	30.1
G-18		140	23.8
G-19		130	28.2
G-20		140	29.8

[0173] [化30]

化合物No	構造式	メジアン径 (nm)	変動係数 (%)
S-1		100	23.1

[0174] 本開示に係る平版印刷版原版の画像記録層における特定ポリマー粒子の含有量は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、画像記録層の全質量に対し、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80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、35質量%～65質量%であることが特に好ましい。

[0175] ー赤外線吸収剤ー

上記画像記録層は、赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述の重合開始剤に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。本開示において使用される赤外線吸収剤は、波長750nm～1,400nmに吸収極大を有する染料であることが好ましい。

[0176] 染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、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。

これらの染料のうち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。更に、シアニン色素、インドレニンシアニン色素がより好ましく挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

[0177] 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、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034～0041、特開2008-195018号公報の段落0080～0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035～0043に記載の化合物、特開2012-20

6495号公報の段落0105～0113に記載の化合物が挙げられる。

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

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

[0178] 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。

[0179] ー重合開始剤ー

本開示において用いられる画像記録層は、重合開始剤（電子受容型重合開始剤）を含有することが好ましく、重合開始剤及び重合性化合物を含有することがより好ましい。

重合開始剤は、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。重合開始剤としては、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使用することができる。具体的には、特開2014-104631号公報の段落0092～0106に記載のラジカル重合開始剤を使用できる。

重合開始剤の中で、好ましい化合物として、オニウム塩が挙げられる。中でもヨードニウム塩及びスルホニウム塩が特に好ましく挙げられる。それぞれの塩の中で好ましい具体的化合物は、特開2014-104631号公報の段落0104～0106に記載の化合物と同じである。

[0180] 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質量%～50質量%が好ましく、0.5質量%～30質量%がより好ましく、0.8質量%～20質量%が特に好ましい。上記範囲であると、より良好な感度と印刷時の非画像部のより良好な汚れ難さが得られる。

[0181] ー重合性化合物ー

本開示において用いられる画像記録層は、重合性化合物を含有することが好ましい。

本開示における重合性化合物には、上述の特定ポリマーに該当する化合物は含まれないものとする。

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

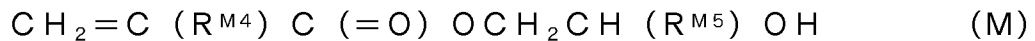
[0182] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）、そのエステル類、アミド類が挙げられる。好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン原子、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用

することもできる。これら化合物は、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等に記載されている。

[0183] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、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。

[0184] また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレ

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



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

[0185] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に記載のウレタンアクリレート類、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号公報に記載のエチレンオキッド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第7153632号明細書、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-293223号公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

[0186] 重合性化合物の含有量は、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。

[0187] バインダーポリマー

本開示において用いられる画像記録層は、バインダーポリマーを含有することが好ましい。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、又は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0188] 中でも、バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー(以下、機上現像用バインダーポリマーともいう)について、詳細に記載する。

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

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

[0189] アルキレンオキシドとしては炭素数が2～6のアルキレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドが特に好ましい。

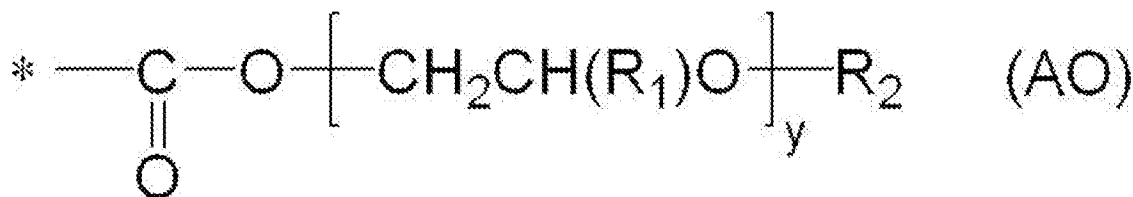
ポリ（アルキレンオキシド）部位におけるアルキレンオキシドの繰返し数は2～120が好ましく、2～70がより好ましく、2～50が更に好ましい。

アルキレンオキシドの繰返し数が120以下であれば、摩耗による耐刷性、インキ受容性による耐刷性の両方の低下が抑制されるため好ましい。

[0190] ポリ（アルキレンオキシド）部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記式（A O）で表される構造で含有されることが好ましく、（メタ）アクリル樹脂の側鎖として、下記式（A O）で表される構造で含有されることがより好ましい。

[0191]

[化31]



[0192] 式(AO)中、 y は2～120を表し、 R_1 は水素原子又はアルキル基を表し、 R_2 は水素原子又は一価の有機基を表す。

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

式(AO)において、 y は2～70が好ましく、2～50がより好ましい。 R_1 は水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R_2 は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0193] バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応により導入してもよい。

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

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

[0194] エチレン性不飽和結合を有する残基(上記 R)の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n \text{CR}^1\text{A}=\text{CR}^2\text{AR}^3\text{A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_2 \text{CR}^1\text{A}=\text{CR}^2\text{AR}^3\text{A}$ 、 $-(\text{C}$

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

[0195] エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （式中、 X はジシクロペンタジ
 エニル残基を表す。）が挙げられる。

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

[0196] 架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリー
 ラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）
 が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加
 重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中
 の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリー
 ラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合
 することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

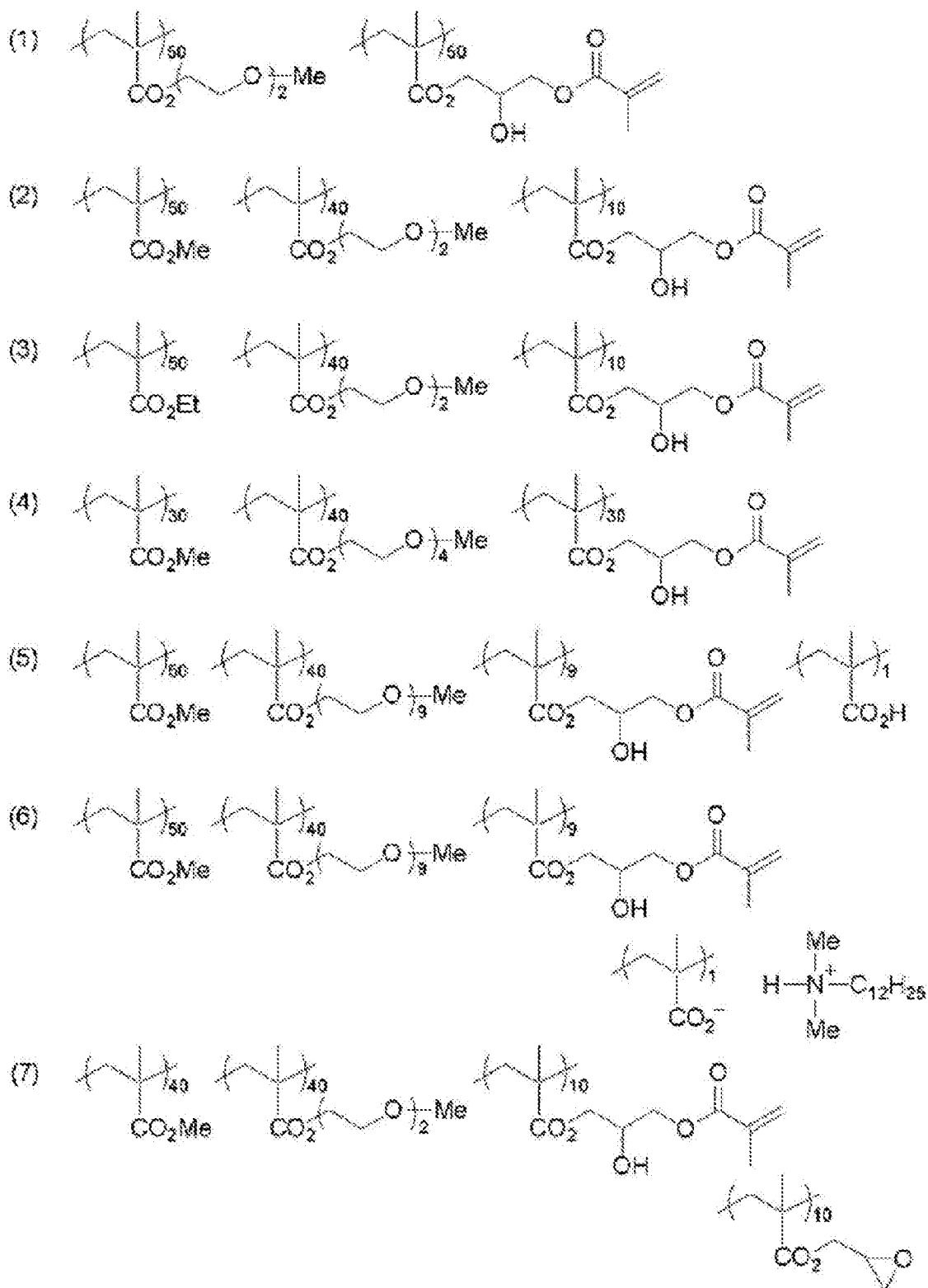
[0197] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重
 合可能な不飽和二重結合の含有量）は、良好な感度と良好な保存安定性の観
 点から、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol～10
 .0mmol、より好ましくは1.0mmol～7.0mmol、特に好ま
 しくは2.0mmol～5.5mmolである。

[0198] 以下に機上現像用バインダーポリマーの具体例1～11を示すが、本開示

はこれらに限定されるものではない。下記例示化合物中、各繰返し単位に併記される数値（主鎖繰返し単位に併記される数値）は、上記繰返し単位のモル百分率を表す。側鎖の繰返し単位に併記される数値は、上記繰返し部位の繰返し数を示す。また、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

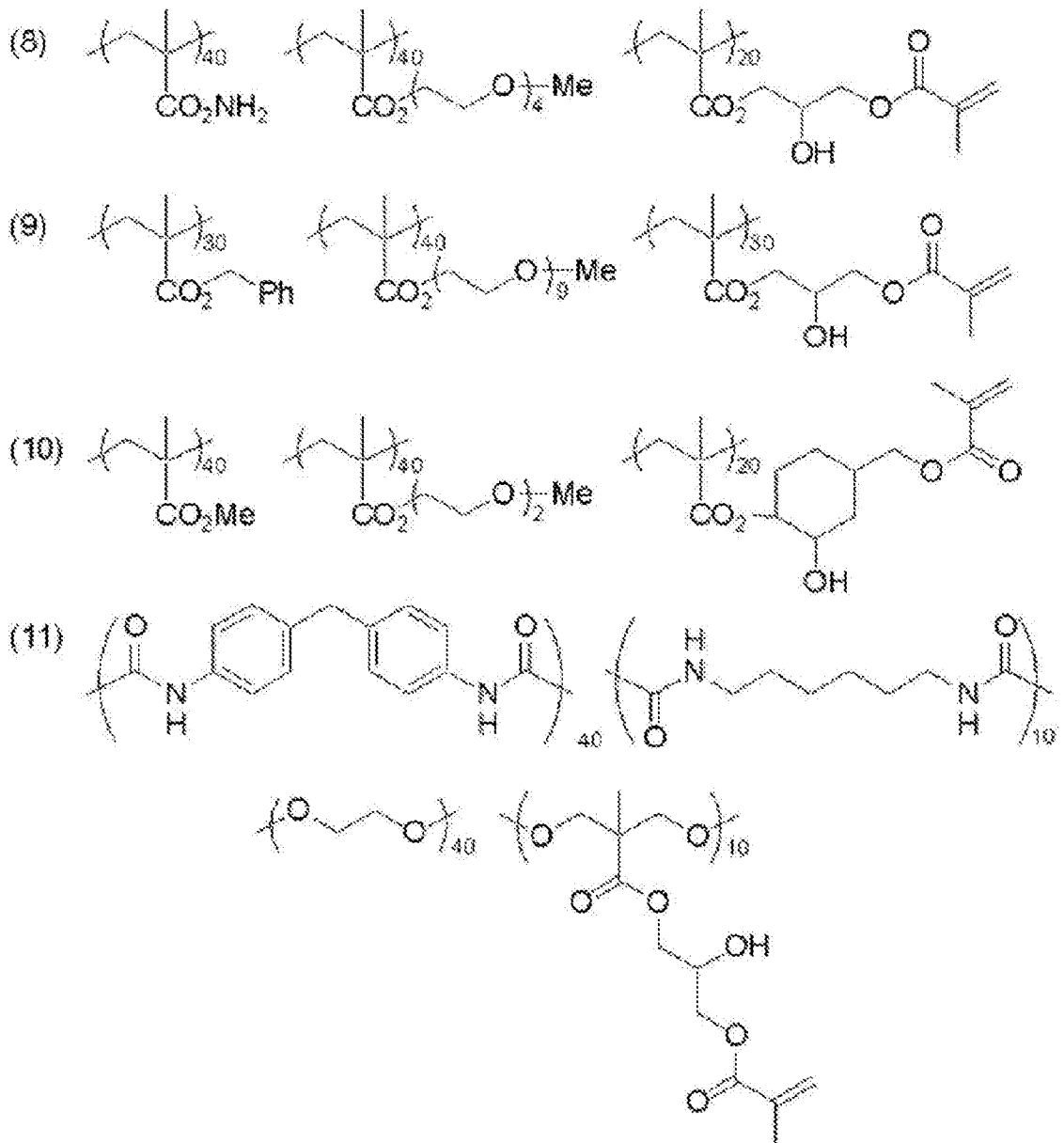
[0199]

[化32]



[0200]

[化33]



[0201] バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量 (Mw) が、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000~300,000であることが更に好ましい。

[0202] 必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

[0203] 上記バインダーポリマーは、画像記録層中で、各成分のバインダーとして機能するポリマーとして存在してもよいし、粒子の形状で存在してもよい。粒子の形状で存在する場合には、平均一次粒子径は、好ましくは1,000nm以下であり、より好ましくは10nm～500nmであり、更に好ましくは50nm～300nmである。

なお、上述の特定ポリマー粒子、又は、後述する他のポリマー粒子に該当する化合物は、バインダーポリマーには該当しないものとする。

[0204] 本開示において用いられる画像記録層においては、バインダーポリマーを1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーは、画像記録層中に任意の量で含有させることができる。バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の用途などにより適宜選択できるが、画像記録層の全質量に対して、1質量%～90質量%が好ましく、5質量%～80質量%がより好ましい。

[0205] ー電子供与型重合開始剤ー

本開示において用いられる画像記録層は、電子供与型重合開始剤（ラジカル生成助剤）を含有してもよい。電子供与型重合開始剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。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。

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

(i i i) 含硫黄化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を硫黄原子に

置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、フェニルチオ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

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

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

[0206] これら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、化合物の安定性及び後述する電位差の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましく、後述する電位差の観点から、電子求引性基を有するアリール基を1つ以上有するテトラアリールボレート化合物が特に好ましい。

電子求引性基としては、ハメット則の σ 値が正である基が好ましく、ハメット則の σ 値が0～1.2である基がより好ましい。ハメットの σ 値（ σ_p 値及び σ_m 値）については、Hansch, C. ; Leo, A. ; Taft, R. W. , Chem. Rev. , 1991, 91, 165-195に詳しく記載されている。

電子求引性基としては、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はシアノ基がより好ましい。

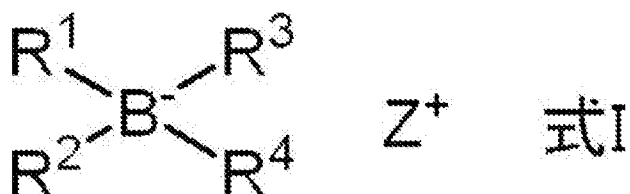
ボレート化合物が有する対カチオンとしては、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。

また、上記対カチオンは、上述の重合開始剤（電子受容型重合開始剤）におけるオニウム塩に含まれるヨードニウムカチオン等であってもよいし、上述の赤外線吸収剤における色素構造であってもよい。ヨードニウムカチオンとボレートアニオンとの塩としては、特許5129242号の段落0048

に記載のホウ酸ヨードニウムも好ましく挙げられる。

[0207] また、本開示における画像記録層は、電子供与型重合開始剤（ボレート化合物）として、下記式Ⅰで表される化合物を更に含有することが好ましく、上述の赤外線吸収剤、及び、下記式Ⅰで表される化合物を更に含有することが好ましい。

[0208] [化34]



[0209] 式Ⅰ中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、若しくは、ヘテロシクリル基を表すか、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうちの2つ以上が結合して、式Ⅰ中に記載されているホウ素原子を環員として含む複素環を形成する構造を表し、 Z^+ はカチオンを表す。

[0210] 式Ⅰ中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は炭素、酸素、硫黄、及び窒素の合計原子数が5～10のヘテロシクリル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基であることがより好ましい。

上記ヘテロシクリル基としては、ピリジル基、ピリミジル基、トリアゾリル基等が挙げられる。

上記アルキル基、上記アリール基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記シクロアルキル基、又は、上記ヘテロシクリル基は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、上述の電子求引性基を有するアリール基における電子求引性基が挙げられる。

また、上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも3つがアリール基であることが好ましく、少なくとも3つがアリール基であり、1つがアルキル基

であることがより好ましく4つともがアリール基であることが更に好ましい。
。

上記式I中に記載されているホウ素原子を環員として含む複素環としては、ホウ素原子を含む炭化水素環等が挙げられる。上記複素環の環員数は、7以下であることが好ましい。

式I中、 Z^+ は一価のカチオン又は多価のカチオンを表し、一価のカチオンであることが好ましい。

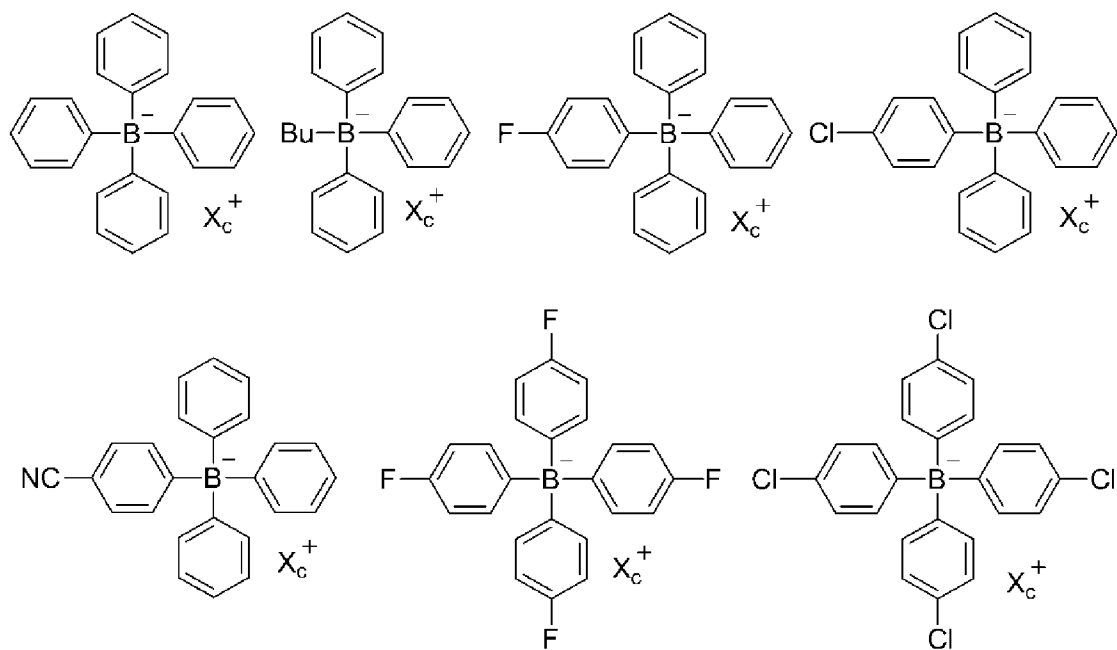
また、式I中、 Z^+ はアルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。

また、上記 Z^+ は、上述の重合開始剤（電子受容型重合開始剤）におけるオニウム塩におけるヨードニウムカチオン等であってもよいし、上述の赤外線吸収剤における色素構造であってもよい。

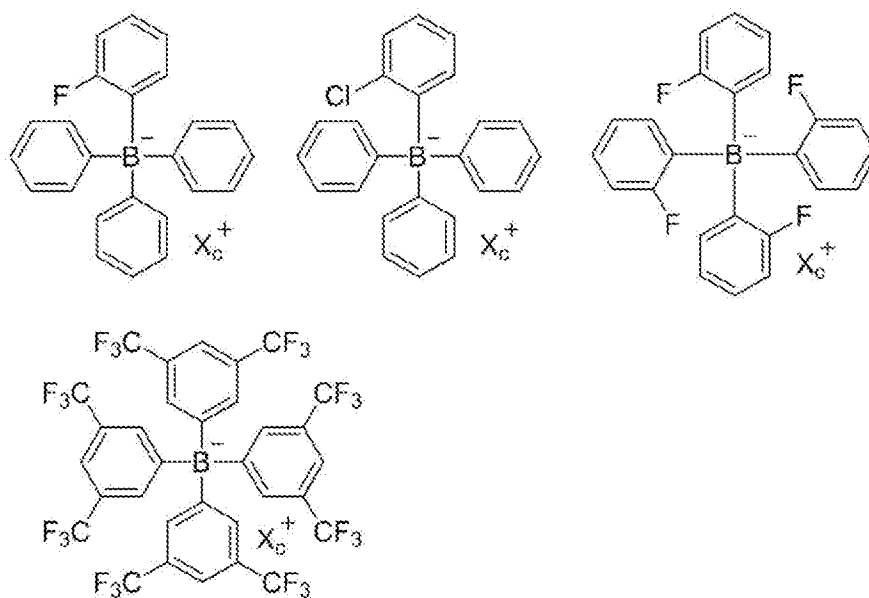
[0211] ボレート化合物として具体的には、以下に示す化合物が挙げられる。ここで、 X^+ は上述のボレート化合物における対カチオンを表し、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。また、Buはn-ブチル基を表す。

[0212]

[化35]

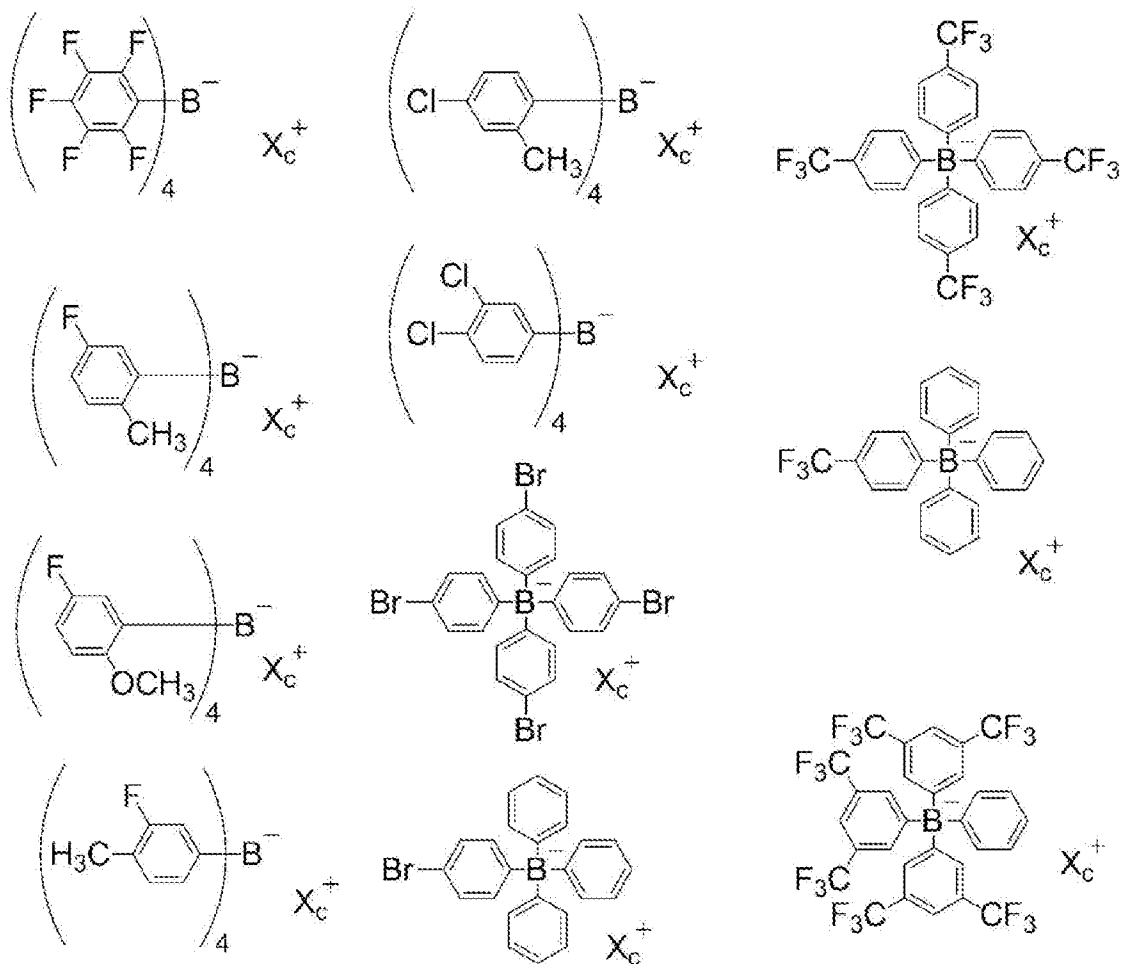


[0213] [化36]

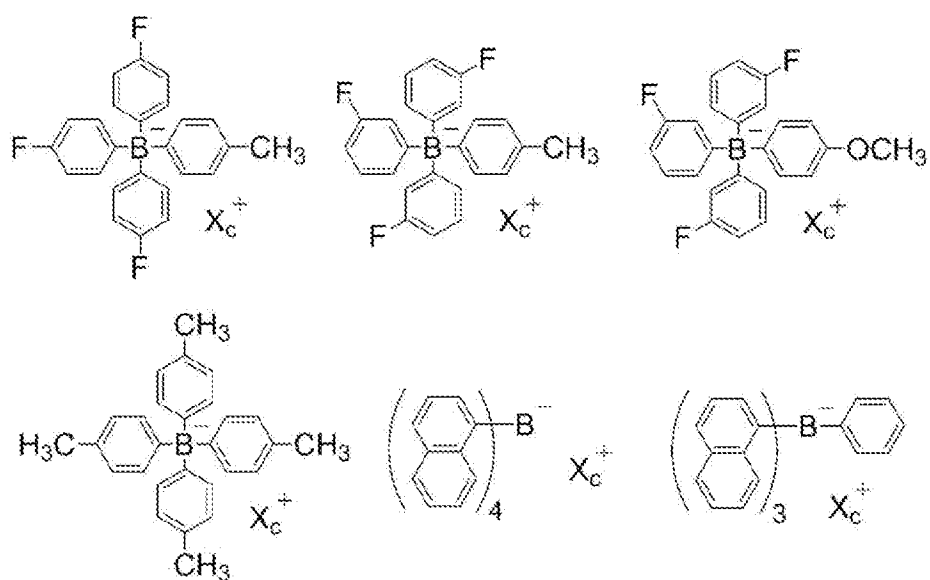


[0214]

[化37]



[0215] [化38]



[0216] 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。

電子供与型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～30質量%が好ましく、0.05質量%～25質量%がより好ましく、0.1質量%～20質量%が更に好ましい。

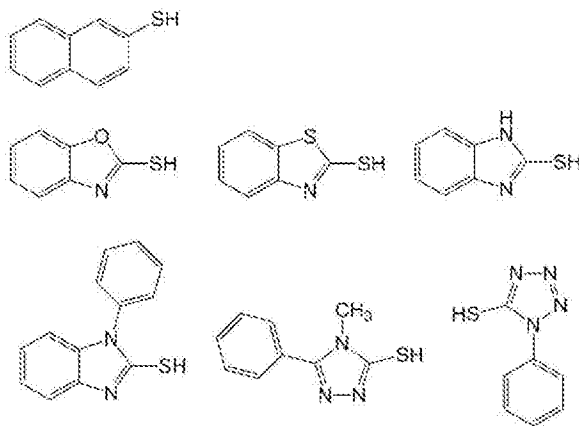
[0217] ー連鎖移動剤ー

本開示において用いられる画像記録層は、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。

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。

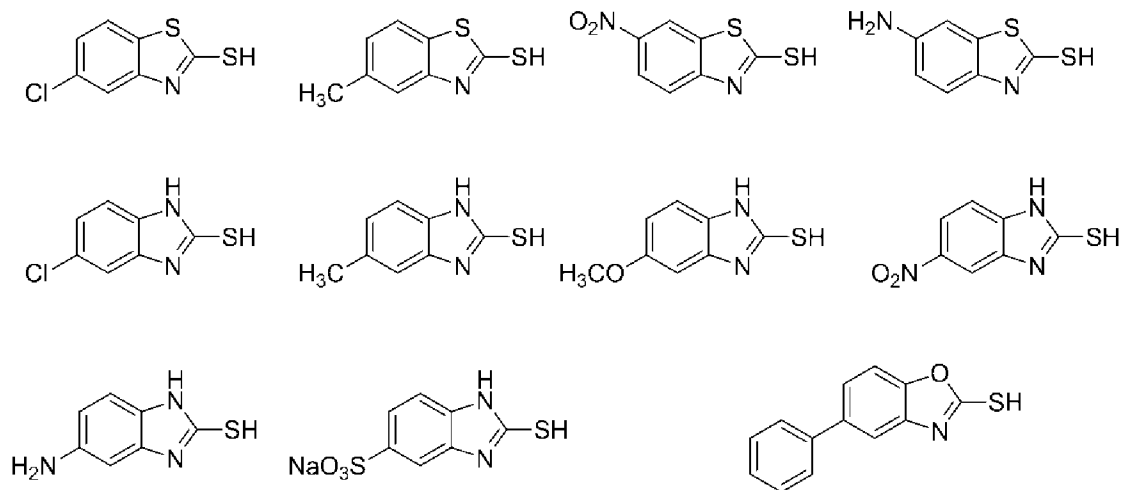
[0218] 連鎖移動剤として具体的には、下記の化合物が挙げられる。

[0219] [化39]

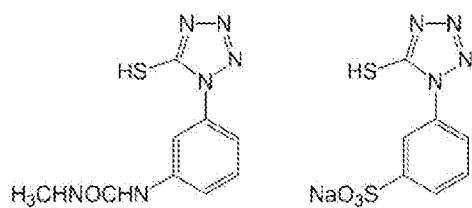


[0220]

[化40]

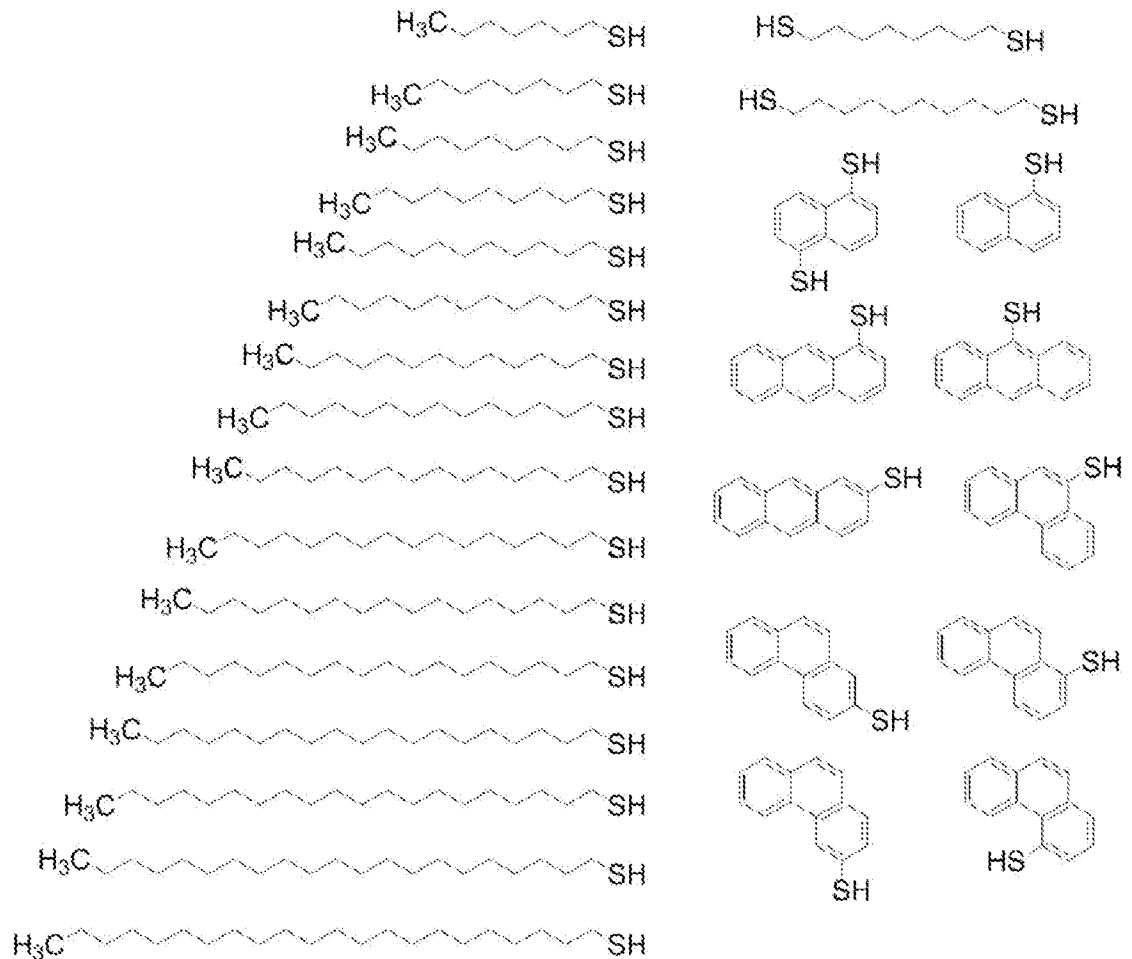


[0221] [化41]



[0222]

[化42]



[0223] 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。

[0224] ー他のポリマー粒子ー

平版印刷版原版の機上現像性を向上させるために、画像記録層は、他のポリマー粒子を含有してもよい。他のポリマー粒子は、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できるポリマー粒子であることが好ましい。上述のポリマー粒子に該当するポリマー粒子は、他のポリマー粒子には該当しないものとする。他のポリマー粒子は、疎水性熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）から選ばれ

る少なくとも1つであることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子及びミクロゲルが好ましい。

[0225] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー粒子が好適に挙げられる。

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

[0226] 熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性基を有するポリマー粒子は、熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0227] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよく、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付

加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

[0228] 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。

[0229] ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）は、その内部及び表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

[0230] 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。

マイクロカプセルやミクロゲルの平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 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。

他のポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全質量に対して、5質量%～90質量%が好ましい。

[0231] ー低分子親水性化合物ー

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

[0232] 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ベ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。

[0233] 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－エチルー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ー５－スルホン酸ナトリウム、１－ナフチルスルホン酸ナトリウム、４－ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、１，５－ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、１，３，６－ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン

酸塩、特開 2007-276454 号公報の段落 0026～0031 及び特開 2009-154525 号公報の段落 0020～0047 に記載の化合物等が挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

[0234] 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。

[0235] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素数が 1～5 である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナート等が挙げられる。

[0236] 低分子親水性化合物は疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性及び耐刷性を良好に維持することができる。

[0237] 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。

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。

[0238] ー感脂化剤ー

画像記録層は、着肉性を向上させるために、ホスホニウム化合物、含窒素

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

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

[0239] ホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、1,4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1,7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1,9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2,7-ジスルホナート等が挙げられる。

[0240] 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。

[0241] アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すればよく、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートを共重成分として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。

[0242] 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：m l / 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。

[0243] 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＝メチルスルホナート／ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比40／60、Mw7.0万）

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

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

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

[0244] 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。

[0245] 一酸発色剤-

本開示において用いられる画像記録層は、酸発色剤を含むことが好ましい。

本開示で用いられる「酸発色剤」とは、電子受容性化合物 (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、発色す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、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物が好ましい。

[0246] このような酸発色剤の例としては、3,3-ビス (4-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド ("クリスタルバイオレットラクト

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

[0247] 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、

[0248] 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、

[0249] 3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2', 3'-ジクロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、

[0250] 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*-
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、

[0251] 3-N-(2'-メトキシエチル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7
 -アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-エチルア
 ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエ

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

[0252] 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、

[0253] 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(

3 H) , 9' - (9 H) キサンテン] - 3 - オン、2' - (N - メチル - N - フェニル) アミノ - 6' - (N - エチル - N - (4 - メチルフェニル)) アミノスピロ [イソベンゾフラン - 1 (3 H) , 9' - (9 H) キサンテン] - 3 - オンなどが挙げられる。

[0254] 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よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

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

[0255] 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り、ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

[0256] これらの酸発色剤は、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。

[0257] ー着色剤ー

本開示に係る平版印刷版原版の画像記録層は、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。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（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、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（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）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付きやすくなるので、含有させることが好ましい。

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。

[0258] ーその他の成分ー

画像記録層には、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機粒子、無機層状化合物等を含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。

[0259] ー画像記録層の形成ー

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。

[0260] 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。

[0261] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版における支持体は、公知の平版印刷版原版用親水性支持体から適宜選択して用いることができる。

支持体としては、親水性表面を有する支持体(親水性支持体)が好ましい。親水性表面としては、水との接触角が 10° より小さいものが好ましく、 5° より小さいものがより好ましい。本開示において、水との接触角は、測定装置として全自動接触角計(型番:DM-701、協和界面科学(株)製)を用い、雰囲気温度 25°C 、相対湿度50%の条件下で、防曇層の表面に純水を $1\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、 $\theta/2$ 法により接触角を5回測定し、得られた値の算術平均値を用いる。

親水性支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。

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

支持体は、中心線平均粗さが $0.10\text{ }\mu\text{m} \sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0262] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0263] <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るため、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有する。

[0264] 下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

[0265] 下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 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。

[0266] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

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

[0267] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol～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。

[0268] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）等を含ってもよい。

[0269] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1mg/m²～100mg/m²が好ましく、1mg/m²～30mg/m²がより好ましい。

²がより好ましい。

[0270] <保護層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。保護層は酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

[0271] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

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

[0272] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $\text{A}(\text{B}, \text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_2$ 〔ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0273] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲

母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、 Na テトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0274] 上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、膨潤性合成雲母は、 $10\text{Å} \sim 15\text{Å}$ ($1\text{Å} = 0.1\text{nm}$) 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0275] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性、及び、活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは 20 以上であり、より好ましくは 100 以上、特に好ましくは 200 以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果大きい。

[0276] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは

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

[0277] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全固形分に対して、0質量%～60質量%が好ましく、3質量%～50質量%がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲で酸素遮断性が向上し、良好な感度が得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0278] 保護層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を保護層に含有させてもよい。

[0279] 保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量（固形分）は、0.01 g/ m^2 ～10 g/ m^2 が好ましく、0.02 g/ m^2 ～3 g/ m^2 がより好ましく、0.02 g/ m^2 ～1 g/ m^2 が特に好ましい。

[0280] （平版印刷版の作製方法、平版印刷方法）

本開示に係る平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

本開示に係る平版印刷版の作製方法の一実施態様は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、印刷インキ及び湿し水よりなる群から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機上現像工程と、をこの順で含む。

また、本開示に係る平版印刷版の作製方法の他の一実施態様は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程と、をこの順で含む。

本開示に係る平版印刷方法の一実施態様は、本開示に係る平版印刷版原版

を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、印刷インキ及び湿し水よりなる群から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機上現像工程と、得られた平版印刷版により印刷する印刷工程と、を含む。

本開示に係る平版印刷方法の別の一実施態様は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程と、得られた平版印刷版により印刷する印刷工程と、を含む。

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。

[0281] <露光工程>

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し、露光部と未露光部とを形成する露光工程を含むことが好ましい。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原面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画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は750nm～1,400nmが好ましく用いられる。750nm～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20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10mJ/cm²～300mJ/cm²であるのが好ましい。また、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、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

画像露光は、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。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

[0282] <機上現像工程、及び、現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して上記未露光部を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、現像液にて現像する方法（現像液処理方式）で行ってもよい。

例えば、本開示に係る平版印刷版の作製方法は、pHが2以上11以下の現像液を供給して上記未露光部を除去する現像工程が挙げられる。

以下に、機上現像方式について説明する。

[0283] ー機上現像方式ー

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製されることが好ましい。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、何らの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ及び水性成分のいずれか又は両方によって、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。一方、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油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層の成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が好適に用いられる。

[0284] ー現像液処理方式ー

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の構成成分であるバインダー

ポリマー等を適宜選択することにより、現像液を用いる現像処理によっても平版印刷版を作製することができる。現像液を用いる現像処理は、界面活性剤及び水溶性高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種の化合物を含有してもよいｐＨ２～１１の現像液を用いる態様（簡易現像処理ともいう）を含む。

[0285] 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工程で現像とガム液処理を行ったのち、乾燥工程を行うこともできる。それ故、現像液を用いる現像処理としては、画像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工程を含む平版印刷版の作製方法が好ましい。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。

[0286] すなわち、本開示に係る平版印刷版の作製方法の現像工程においては、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。

[0287] 現像処理は、現像液の供給手段及び擦り部材を備えた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や、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、自動現像処理機は現像処理手段の前に、画像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保護層及び／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。

[0288] 現像工程において、手処理の場合、現像処理方法としては、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。

[0289] 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。

アルカリ現像処理においては、前水洗工程により保護層を除去し、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。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、前水洗工程も行わないこと、保護層の除去、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。

[0290] 上記現像工程においては、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。

[0291] 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。

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。

[0292] 現像処理には、従来、P S 版 (Presensitized Plate) 及びC T P (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。

[0293] 現像工程において用いられる現像液の成分等の詳細を以下に説明する。

[0294] [pH]

現像液のpHは、2～11が好ましく、5～9がより好ましく、7～9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言えば、pHの値を高め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の値を低めに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℃で測定される値である。

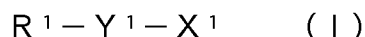
[0295] 〔界面活性剤〕

現像液には、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤を含有することができる。

上記現像液は、ブラン汚れ性の観点から、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、上記現像液は、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましく、ノニオン性界面活性剤と、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種と、を含むことがより好ましい。

[0296] アニオン性界面活性剤として、下記式（I）で表される化合物が好ましく挙げられる。



式（I）中、 R^1 は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基等を好ましく挙げるができる。

シクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8の単環型シクロアルキル基であることが好ましく、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロオクチル基であることがより好ましい。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α

ーピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば、炭素数2～20のアルケニル基であることが好ましく、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば、炭素数7～12のアラルキル基であることが好ましく、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アリール基としては、例えば、炭素数6～15のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

[0297] 置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br又はI）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミド基、エステル基、アシロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸アニオン基、スルホン酸アニオン基等が挙げられる。

[0298] 置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ステアリルオキシ基、メトキシエトキシ基、ポリ（エチレンオキシ）基、ポリ（プロピレンオキシ）基等の好ましくは炭素数1～40、より好ましくは炭素数1～20のものが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～18のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アミド基としては、アセトアミド基、プロピオン酸アミド基、ドデカン酸アミド基、パ

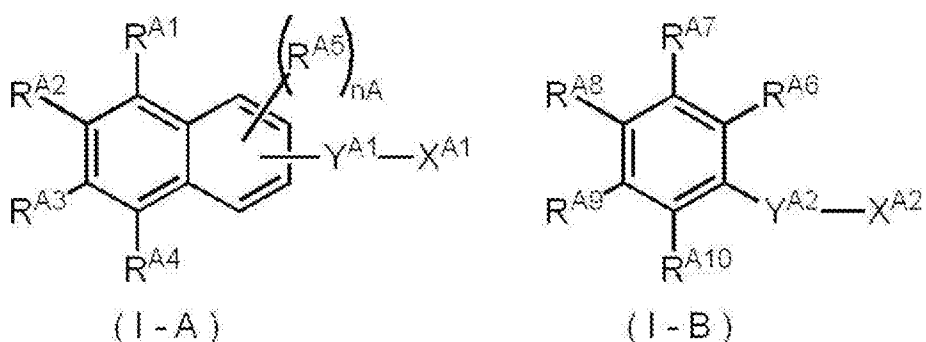
ルチミン酸アミド基、ステアリン酸アミド基、安息香酸アミド基、ナフトイック酸アミド基等の炭素数2～24のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素数2～20のものが挙げられる。エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、ヘキシルエステル基、オクチルエステル基、ドデシルエステル基、ステアリルエステル基等の炭素数1～24のものが挙げられる。置換基は、上記置換基の2以上の組み合わせからなるものであってもよい。

[0299] X^1 は、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表す。

Y^1 は、単結合、 $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_{n-m}H_{2(n-m)}OC_mH_{2m}-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-O-\{CH_2CH(CH_3)O\}_n-$ 、 $-O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_n-$ 、 $-O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-CO-NH-$ 、又は、これらの2以上の組み合わせからなる二価の連結基を表し、 $n \geq 1$ 及び $n \geq m \geq 0$ を満たす。

[0300] 式(1)で表される化合物の中で、下記式(1-A)又は式(1-B)で表される化合物が、耐キズ汚れ性の観点から、好ましい。

[0301] [化43]



[0302] 式(1-A)及び式(1-B)中、 $R^{A1} \sim R^{A10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 n_A は1～3の整数を表し、 X^{A1} 及び X^{A2} はそれぞれ独立に、スルホン酸塩基、硫酸モノエステル塩基、カルボン酸塩基又はリン酸塩基を表し、 Y^{A1} 及び Y^{A2} はそれぞれ独立に、単結合、 $-C_nH_{2n}-$ 、

$-\text{C}_{n-m}\text{H}_{2(n-m)}\text{OC}_m\text{H}_{2m}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-\text{O}-\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_n-$ 、 $-\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_n-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、又は、これらを2以上組み合わせた二価の連結基を表し、 $n \geq 1$ 及び $n \geq m \geq 0$ を満たし、 $\text{R}^{\text{A}1} \sim \text{R}^{\text{A}5}$ 又は $\text{R}^{\text{A}6} \sim \text{R}^{\text{A}10}$ 中、及び、 $\text{Y}^{\text{A}1}$ 又は $\text{Y}^{\text{A}2}$ 中の炭素数の総和は3以上である。

[0303] 上記式(Ⅰ-A)又は式(Ⅰ-B)で表される化合物における、 $\text{R}^{\text{A}1} \sim \text{R}^{\text{A}5}$ 及び $\text{Y}^{\text{A}1}$ 、又は、 $\text{R}^{\text{A}6} \sim \text{R}^{\text{A}10}$ 及び $\text{Y}^{\text{A}2}$ の総炭素数は、25以下であることが好ましく、4～20であることがより好ましい。上述したアルキル基の構造は、直鎖であってもよく、分枝であってもよい。

式(Ⅰ-A)又は式(Ⅰ-B)で表される化合物における $\text{X}^{\text{A}1}$ 及び $\text{X}^{\text{A}2}$ は、スルホン酸塩基、又は、カルボン酸塩基であることが好ましい。また、 $\text{X}^{\text{A}1}$ 及び $\text{X}^{\text{A}2}$ における塩構造は、アルカリ金属塩が特に水系溶媒への溶解性が良好であり好ましい。中でも、ナトリウム塩、又は、カリウム塩が特に好ましい。

上記式(Ⅰ-A)又は式(Ⅰ-B)で表される化合物としては、特開2007-206348号公報の段落0019～0037の記載を参照することができる。

アニオン性界面活性剤としては、特開2006-65321号公報の段落0023～0028に記載の化合物も好適に用いることができる。

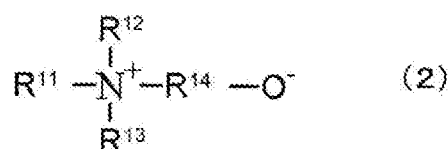
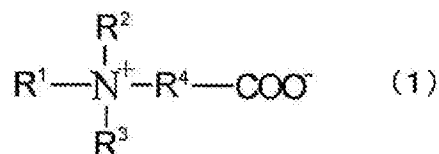
[0304] 現像液に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルイミダゾールなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。

[0305] 特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例としては、特開2008-203359号公報の段落0256の式(2)で示される化合物、特開2008-276166号公報の段落0028の式(Ⅰ)、式(ⅠⅠ)、

式（V 1）で示される化合物、特開 2 0 0 9 - 4 7 9 2 7 号公報の段落 0 0 2 2 ~ 0 0 2 9 に記載の化合物を挙げることができる。

[0306] 現像液に用いられる両性イオン系界面活性剤としては、下記式（1）で表される化合物又は式（2）で表される化合物が好ましい。

[0307] [化44]



[0308] 式（1）及び（2）中、 R^1 及び R^{11} はそれぞれ独立に、炭素数 8 ~ 2 0 のアルキル基又は総炭素数 8 ~ 2 0 の連結基を有するアルキル基を表す。

R^2 、 R^3 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はエチレンオキサイド構造を含有する基を表す。

R^4 及び R^{14} はそれぞれ独立に、単結合又はアルキレン基を表す。

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち 2 つの基は互いに結合して環構造を形成してもよく、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち 2 つの基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0309] 上記式（1）で表される化合物又は式（2）で表される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解性が低下する。この場合、溶解を助けるアルコール等の有機溶剤を、溶解助剤として水に混合することにより、溶解性は良化するが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない。従って、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 又は $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ の炭素数の総和は好ましくは 1 0 ~ 4 0、より好ましくは 1 2 ~ 3 0 である。

[0310] R^1 又は R^{11} で表される連結基を有するアルキル基は、アルキル基の間に連結基を有する構造を表す。すなわち、連結基が 1 つの場合は、「-アルキレ

ン基ー連結基ーアルキル基」で表すことができる。連結基としては、エステル結合、カルボニル結合、アミド結合が挙げられる。連結基は2以上あってもよいが、1つであることが好ましく、アミド結合が特に好ましい。連結基と結合するアルキレン基の総炭素数は1～5であることが好ましい。このアルキレン基は直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキレン基が好ましい。連結基と結合するアルキル基は炭素数が3～19であることが好ましく、直鎖であっても分岐であってもよいが、直鎖アルキルであることが好ましい。

[0311] R^2 又は R^{12} がアルキル基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

[0312] R^3 又は R^{13} がアルキル基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

R^3 又は R^{13} で表されるエチレンオキサイド構造を含有する基としては、 $R^a (CH_2CH_2O)_n R^b$ で表される基を挙げることができる。ここで、 R^a は単結合、酸素原子又は二価の有機基（好ましくは炭素数10以下）を表し、 R^b は水素原子又は有機基（好ましくは炭素数10以下）を表し、 n は1～10の整数を表す。

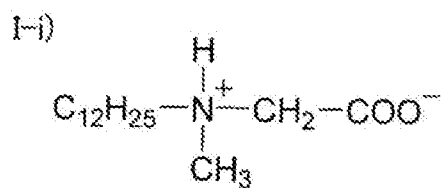
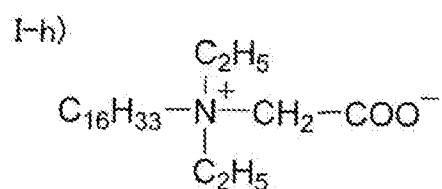
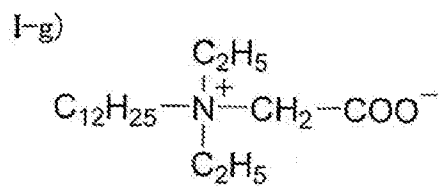
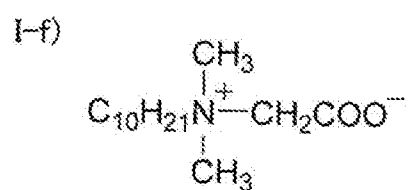
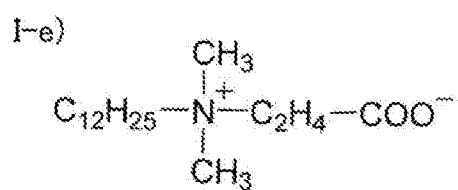
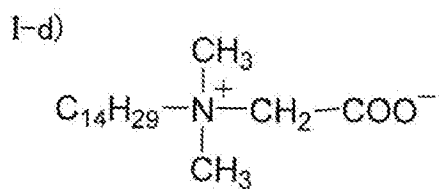
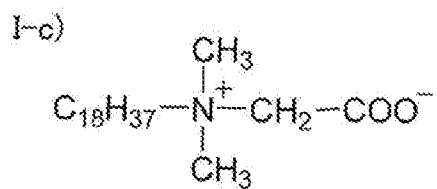
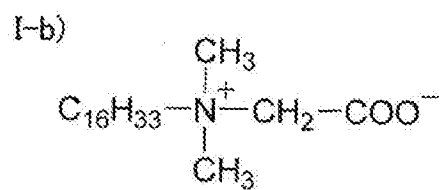
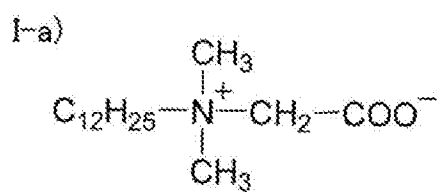
[0313] R^4 及び R^{14} がアルキレン基である場合、炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることが特に好ましい。直鎖、分岐のいずれでもよいが、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物は、アミド結合を有することが好ましく、 R^1 又は R^{11} の連結基としてアミド結合を有することがより好ましい。

式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物の代表的な例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。

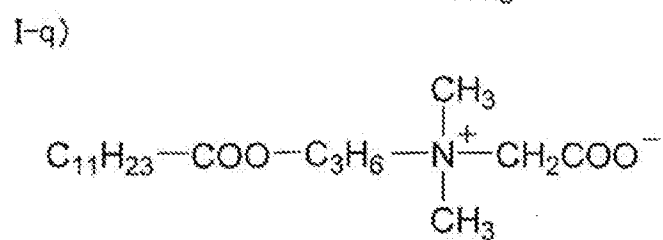
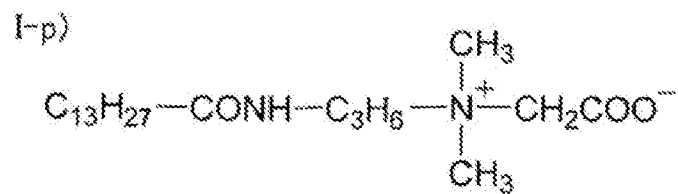
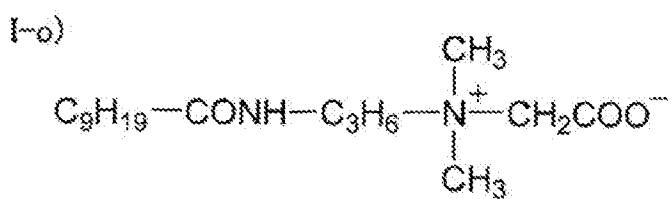
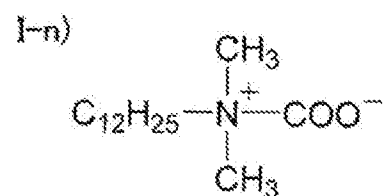
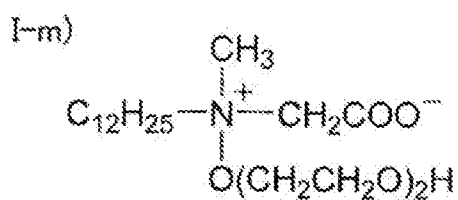
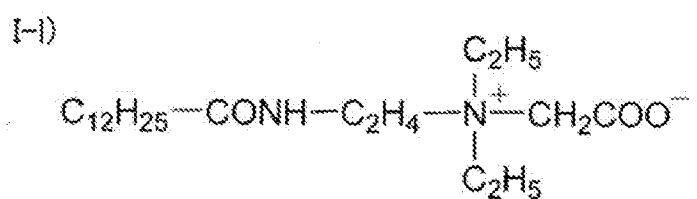
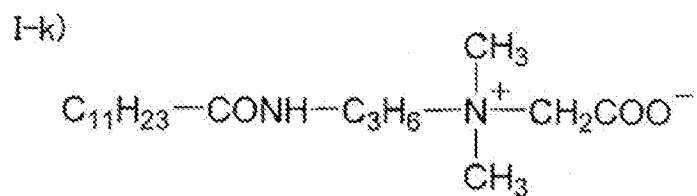
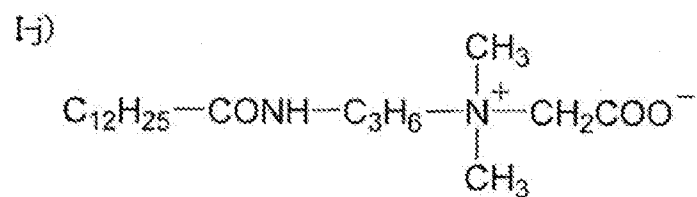
[0314]

[化45]

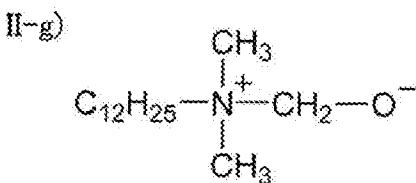
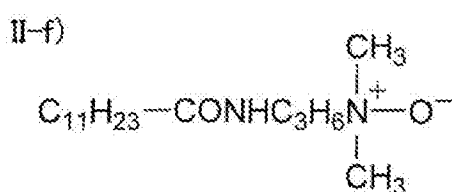
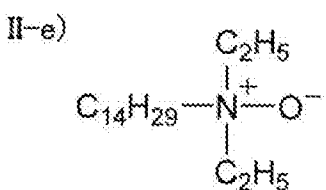
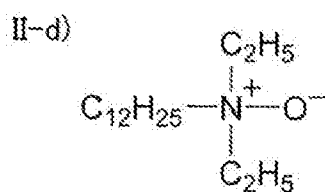
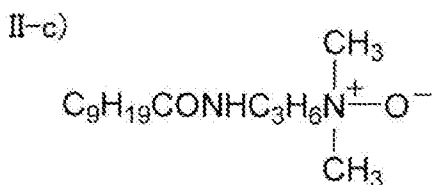
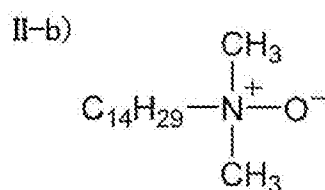
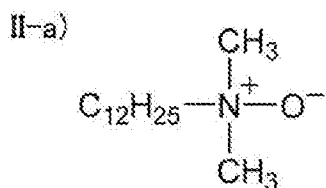


[0315]

[化46]



[0316] [化47]



[0317] 式(1)又は(2)で表される化合物は公知の方法に従って合成することができる。また、市販されているものを用いることも可能である。市販品として、式(1)で表される化合物は川研ファインケミカル(株)製のソフタゾリンLPB、ソフタゾリンLPB-R、ビスタMAP、竹本油脂(株)製のタケサーフC-157L等が挙げられる。式(2)で表される化合物は川研ファインケミカル(株)製のソフタゾリンLAO、第一工業製薬(株)製のアモーゲンAOL等があげられる。

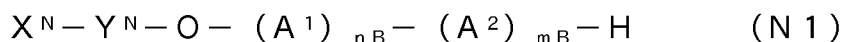
両性イオン系界面活性剤は現像液中に、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0318] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポ

リスチリルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンジグリセリン類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－2－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等が挙げられる。

また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系等の界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。

[0319] ノニオン性界面活性剤として特に好ましくは、下記式（N 1）で示されるノニオン性芳香族エーテル系界面活性剤が挙げられる。



式中、 X^N は置換基を有していてもよい芳香族基を表し、 Y^N は単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 A^1 及び A^2 は互いに異なる基であって、 $-CH_2CH_2O-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)O-$ のいずれかを表し、 nB 及び mB はそれぞれ独立に、0～100の整数を表し、ただし、 nB と mB とは同時に0ではなく、また、 nB 及び mB のいずれかが0である場合には、 nB 及び mB は1ではない。

式中、 X^N の芳香族基としてフェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1～100の有機基が挙げられる。なお、式中、 A 及び B がともに存在するとき、ランダムでもブロックの共重合体でもよい。

[0320] 上記炭素数 1 ～ 100 の有機基の具体例としては、飽和でも不飽和でもよく直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基など、その他に、アルコキシ基、アリーロキシ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、ポリオキシアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖が結合している上記の有機基などが挙げられる。上記アルキル基は、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。

また、ノニオン性界面活性剤としては、特開 2006-65321 号公報の段落 0030～0040 に記載された化合物も好適に用いることができる。

[0321] カチオン性界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等が挙げられる。

[0322] 界面活性剤は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対し、1 質量%～25 質量%が好ましく、2 質量%～20 質量%がより好ましく、3 質量%～15 質量%が更に好ましく、5 質量%～10 質量%が特に好ましい。上記範囲であると、

耐キズ汚れ性により優れ、現像カスの分散性に優れ、また、得られる平版印刷版のインキ着肉性に優れる。

[0323] 〔水溶性高分子化合物〕

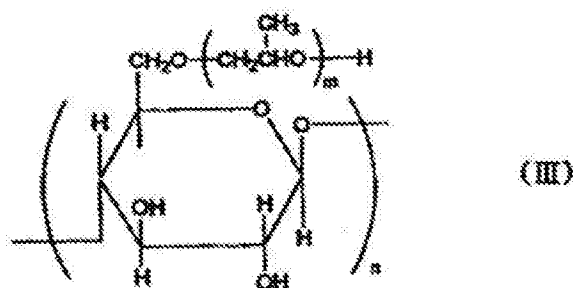
現像液は、現像液の粘度調整及び得られる平版印刷版の版面の保護の観点から、水溶性高分子化合物を含むことができる。

水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物を含有することができる。

[0324] 上記大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量％水溶液の粘度が10 mPa・s～100 mPa・sの範囲にあるものである。

[0325] 上記変性澱粉としては、下記式（Ⅲ）で表される澱粉が好ましい。式（Ⅲ）で表される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸又は酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で行うことができる。

[0326] 〔化48〕



[0327] 式中、エーテル化度（置換度）はグルコース単位当たり0.05～1.2

の範囲であり、 n は3～30の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。

[0328] 水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとしては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0329] 水溶性高分子化合物は、2種以上を併用することができる。

現像液が水溶性高分子化合物を含む場合、水溶性高分子化合物の含有量は、現像液の全質量に対し、3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。上記態様であると、現像液の粘度が適度であり、自動現像機のローラー部材に現像カス等が堆積することを抑制することができる。

[0330] [その他の添加剤]

本開示に用いられる現像液は、上記の他に、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、無機塩などを含有することができる。

[0331] 湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。湿潤剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。湿潤剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.1質量%～5質量%であることが好ましい。

[0332] 防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、第四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロブロモアルコール系の2-ブromo-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 1-ジブromo-1-ニトロ-2-エタノール、1, 1-ジブromo-1-ニトロ-

2-プロパノール等が好ましく使用できる。

防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液の全質量に対し、0.01質量%～4質量%の範囲が好ましい。また、種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

[0333] キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

キレート剤は、処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものであることが好ましい。キレート剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.001質量%～1.0質量%であることが好ましい。

[0334] 消泡剤としては、一般的なシリコーン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLB（Hydrophilic-Lipophilic Balance）が5以下等の化合物を使用することができる。シリコーン消泡剤が好ましい。

なお、シリコーン系界面活性剤は、消泡剤と見なすものとする。

消泡剤の含有量は、現像液の全質量に対し、0.001質量%～1.0質量%の範囲が好適である。

[0335] 有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で用いることもできる。有

機酸の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%～0.5質量%が好ましい。

[0336] 有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロロベンゼン等）、極性溶剤等が挙げられる。

[0337] 極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

[0338] 上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、現像液における溶剤の濃度は、40質量%未満が好ま

しい。

[0339] 無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01質量%～0.5質量%の量が好ましい。

[0340] 現像液は、必要に応じて、上記各成分を水に溶解又は分散することによって調製される。現像液の固形分濃度は、2質量%～25質量%であることが好ましい。現像液としては、濃縮液を作製しておき、使用時に水で希釈して用いることもできる。

現像液は、水性の現像液であることが好ましい。

[0341] 現像液は、現像カスの分散性の観点から、アルコール化合物を含有することが好ましい。

アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。中でも、ベンジルアルコールが好ましい。

アルコール化合物の含有量は、現像カスの分散性の観点から、現像液の全質量に対し、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.1質量%～2質量%がより好ましく、0.2質量%～1質量%が特に好ましい。

[0342] <印刷工程>

本開示に係る平版印刷方法は、上記機上現像工程又は現像工程において現像された平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インキとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインキを用いることができる。また、印刷インキとしては、油性インキ又は紫外線

硬化型インキ（UVインキ）が好ましく挙げられ、UVインキがより好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

また、上記印刷工程は、印刷機を停止することなく、上記機上現像工程に連続して行われてもよい。

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。

[0343] 本開示に係る平版印刷版原版からの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、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100℃～500℃の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

[0344] （ポリマー粒子）

本開示に係るポリマー粒子は、重合性基と架橋構造とを有する付加重合型樹脂を含む。

本開示に係るポリマー粒子は、上述の平版印刷版原版の画像記録層に含有される特定ポリマー粒子と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0345] （硬化性組成物）

本開示に係る硬化性組成物は、本開示に係るポリマー粒子を含む。

また、本開示に係る硬化性組成物は、重合開始剤を更に含有することが好ましく、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び、重合性化合物を更に含有することがより好ましい。上記態様であると、感光性樹脂組成物として好適に用いることができ、また、上記本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層

の形成に好適に用いることができる。

本開示に係る硬化性組成物に含まれる赤外線吸収剤、重合性化合物及び重合開始剤は、それぞれ、上述の平版印刷版原版の画像記録層に含まれる赤外線吸収剤、重合性化合物、及び、重合開始剤とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

また、本開示に係る硬化性組成物は、上述のバインダーポリマー、電子供与型重合開始剤、連鎖移動剤、他のポリマー粒子、低分子親水性化合物、感脂化剤、酸発色剤、及び、公知の溶剤（上述の塗布溶媒等）よりなる群から選ばれた少なくとも１種を、更に含有してもよい。

[0346] 本開示に係る組成物に含まれる各成分の含有量は、上述の平版印刷版原版の画像記録層に含まれる各成分の含有量を、硬化性組成物における固形分と読み替えた量に相当する。

[0347] 本開示に係る硬化性組成物は、平版印刷版原版の製造に用いられる硬化性組成物であることが好ましい。

すなわち、本開示に係る硬化性組成物を用いることにより、平版印刷版原版を好適に得ることができる。

実施例

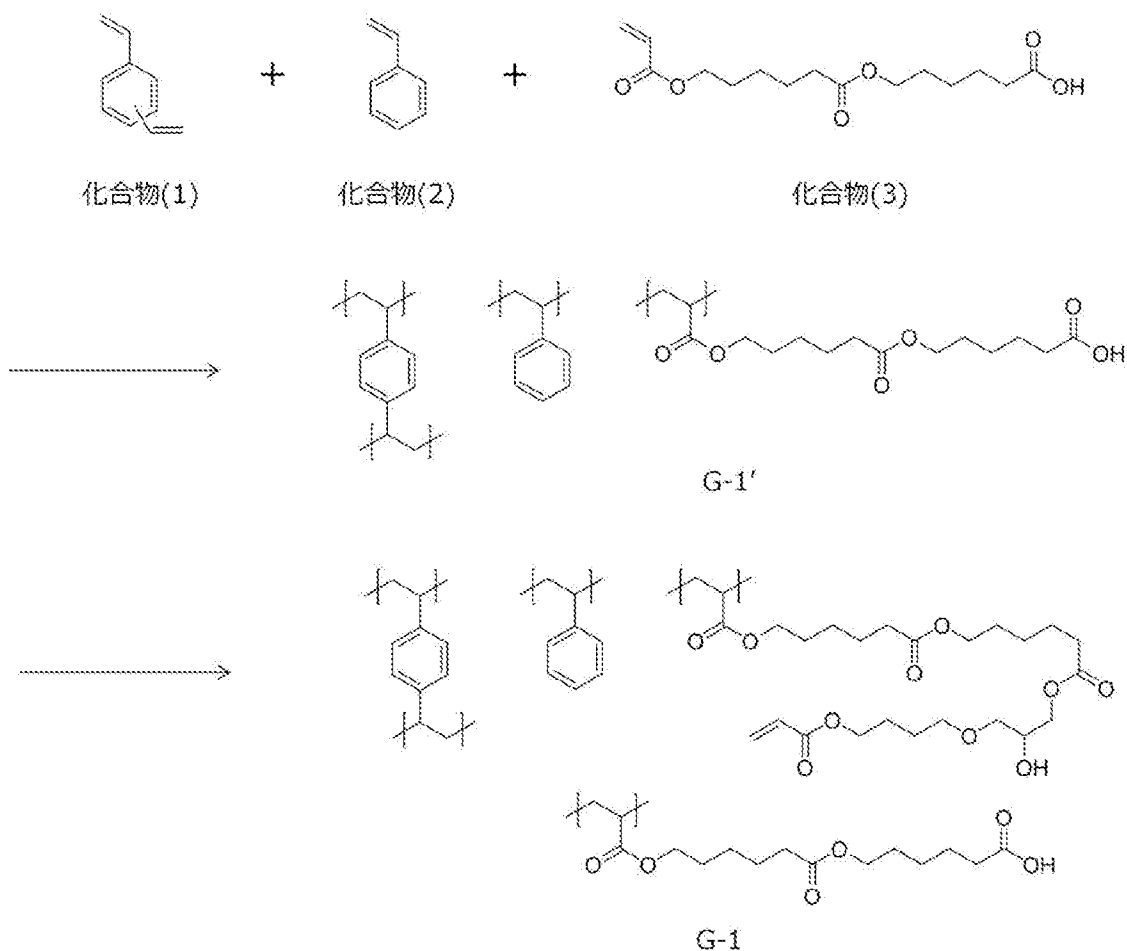
[0348] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（ M_w ）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

なお、実施例で使用した特定ポリマー粒子G-1～G-18は、上述した特定ポリマー粒子G-1～G-18とそれぞれ同じものである。

[0349] <ポリマー粒子G-1の合成、官能基：カルボン酸>

[0350]

[化49]



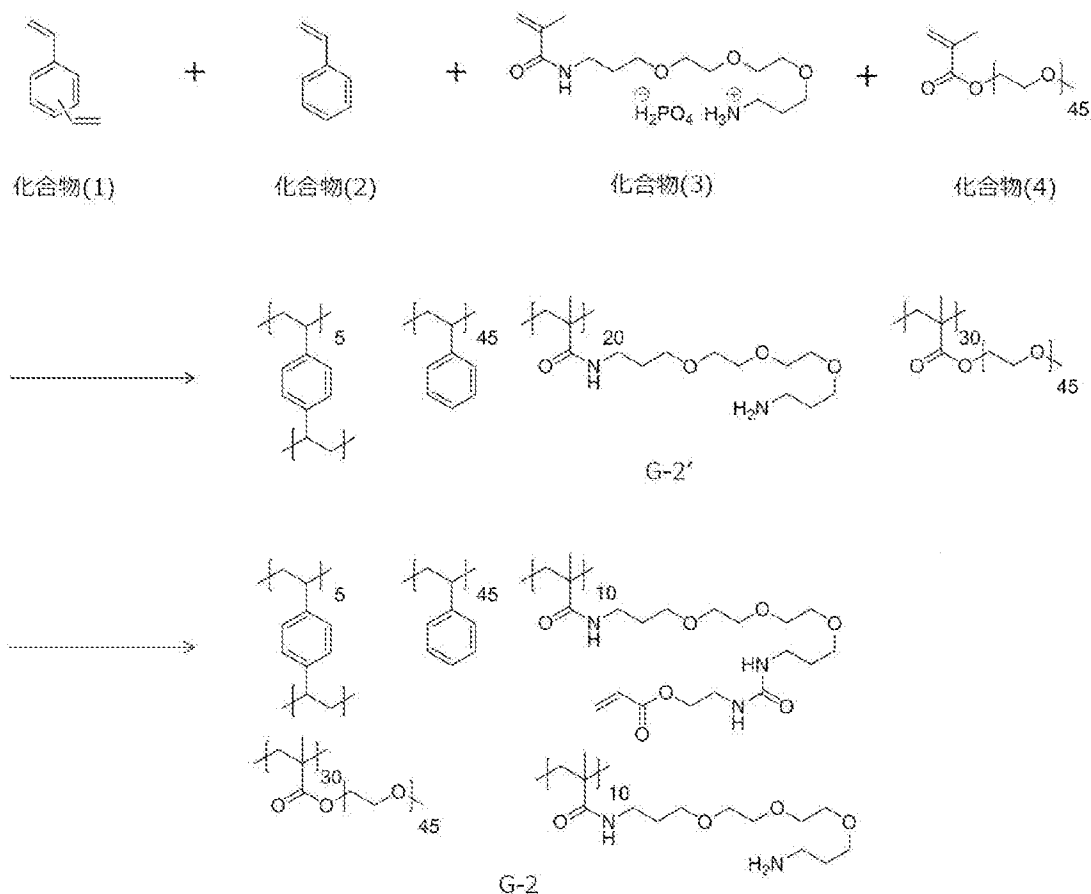
[0351] 3つ口フラスコに上記化合物(1) 1.0 g、上記化合物(2) 3.0 g、上記化合物(3) 1.0 g、ラウリル硫酸ナトリウム0.009 g、蒸留水90 gを加え、窒素雰囲気下で攪拌し、70℃に昇温した。次に、過硫酸カリウム0.062 g、蒸留水5.0 gを加え、4時間攪拌した。その後、90℃に昇温し、2時間攪拌した。上記攪拌終了後、反応液を室温(25℃、以下同様)に放冷し、ポリマー粒子G-1'の分散液(固形分5%)を得た。上記分散液中のポリマー粒子G-1'のメジアン径は160 nmであった。

得られたポリマー粒子G-1'の分散液(固形分5%) 100 gに炭酸水素ナトリウム0.254 gを加えて、系のpHを7.5にした後、90℃に昇温した。その後、TBAB(テトラブチルアンモニウムブロミド)0.142 g、4OH-TEMPO(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメ

チルピペリジン-1-オキシル) 0.001 g、4-HBAGE (4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル) 0.333 gを加え、8時間攪拌した。反応液を室温に放冷し、特定ポリマー粒子であるポリマー粒子 G-1 の分散液 (固形分 5%) を得た。

[0352] <ポリマー粒子 G-2 の合成、官能基：アミン、ヒドロキシ基>

[0353] [化50]



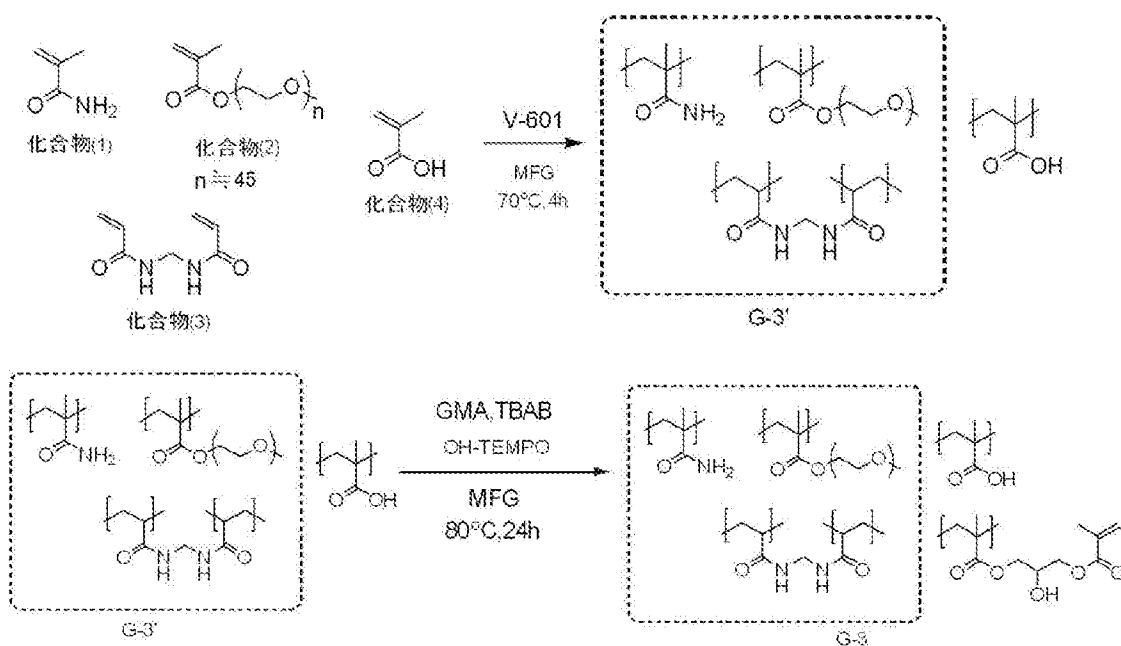
[0354] 3つ口フラスコに上記化合物(1) 0.25 g、上記化合物(2) 2.25 g、上記化合物(3) 1.0 g、上記化合物(4) 1.5 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.38 g、蒸留水 90 gを加え、窒素雰囲気下で攪拌し、70℃に昇温した。次に、VA-057 (富士フイルム和光純薬(株)製)を0.245 g、蒸留水 5.0 gを加え、4時間攪拌した。その後、90℃に昇温し、2時間攪拌した。反応液を室温(25℃、以下同様)に放冷後、重曹(炭酸水素ナトリウム)をpH=8.5になるまで添加し、ポリマー粒子 G-2' の分散液 (固形分 5%) を得た。上記分散液中のポリマー粒子 G-

2' のメジアン径は105 nmであった。

得られたポリマー粒子G-2'の分散液（固形分5%）100 gを空気下で攪拌し、50℃に昇温した。上記攪拌終了後、カレンズAOI（2-イソシアナトエチルアクリレート、昭和電気（株）製）を0.24 g、4-OH-TEMPOを0.004 g加え、3時間攪拌し、ポリマー粒子G-2の分散液（固形分5%）を得た。

[0355] <ポリマー粒子G-3の合成、有機溶媒系>

[0356] [化51]



[0357] 3つ口フラスコに上記化合物（1）1.5 g、上記化合物（2）1.5 g、上記化合物（3）1.0 g、メタクリル酸1.0 g、MFG（1-メトキシ-2-プロパノール）90 gを加え、窒素雰囲気下で攪拌し、70℃に昇温した。次に、V-601（富士フイルム和光純薬（株）製）を2.4 gを加え、4時間攪拌した後に、更に90℃で4時間攪拌した。上記攪拌終了後、反応液を室温（25℃、以下同様）に放冷し、ポリマー粒子G-3'の分散液（固形分≒5%）を得た。上記分散液中のポリマー粒子G-3'の光散乱で求めたメジアン径は125 nmであった。

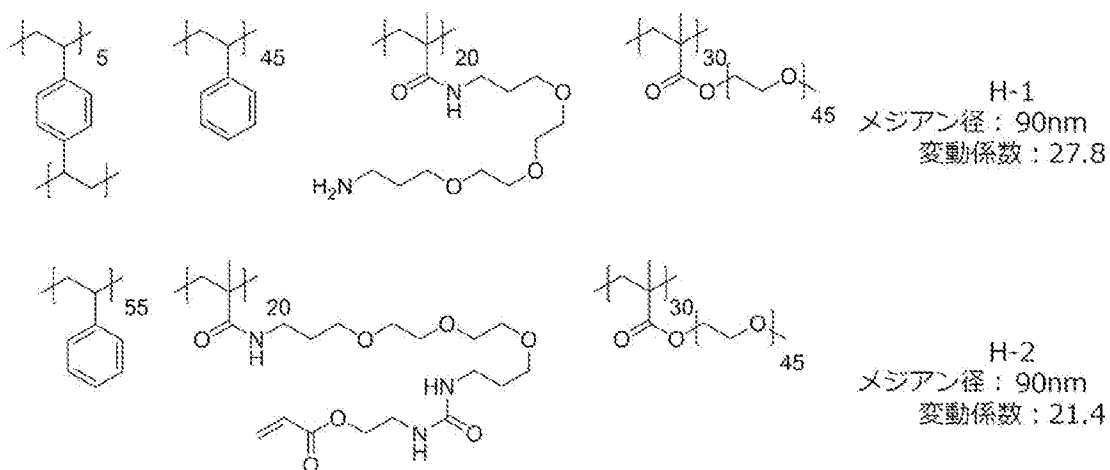
得られたポリマー粒子G-3'の分散液（固形分5%）100 gにグリシジルメタクリレート：5.4 g、テトラブチルアンモニウムブロミド（TB

AB) : 0.12 g、OH-TEMPO (4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル) : 50 mg を加え、80℃で24時間攪拌した。反応液を室温に放冷し、特定ポリマー粒子G-3の分散液(固形分≒6.5%)を得た。

[0358] <ポリマー粒子G-4～G-18、及び、H-1、H-2の合成>

原料となるモノマー、及び、その使用量を変更した以外は、上記ポリマー粒子G-1～G-3の合成と同様の方法により、ポリマー粒子G-4～G-18、及び下記H-1、H-2を合成した。なお、ポリマー粒子G-4～G-18は、上述した構造の粒子であり、また、ポリマー粒子H-1、H-2は、下記に示す構造の粒子である。また、ポリマー粒子H-1、H-2のメジアン径、変動係数は下記のとおりであった。

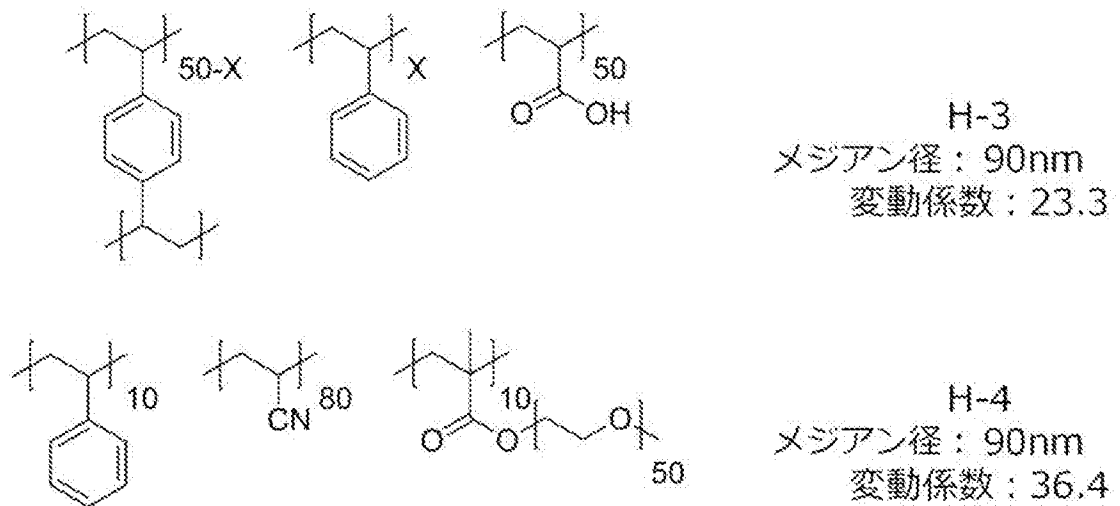
[0359] [化52]



[0360] <ポリマー粒子H-3及び4の合成>

特開2010-234587号公報の実施例(ポリマー微粒子水分散液(A)の製造)に従い、ポリマー粒子H-3を合成した。また、特表2013-503365号公報の実施例(調製1)に従い、ポリマー粒子H-4を合成した。ポリマー粒子H-3及び4は、下記に示す構造の粒子である。(ポリマー粒子H-3中、スチレン、ジビニルベンゼン粒子として市販のSBX-6 (Sekisui Plastics Co. LTD (Japan)製)を使用しており、スチレン、ジビニルベンゼンの比率は不明である。)

[0361] [化53]



[0362] <ポリマー粒子S-1の合成>

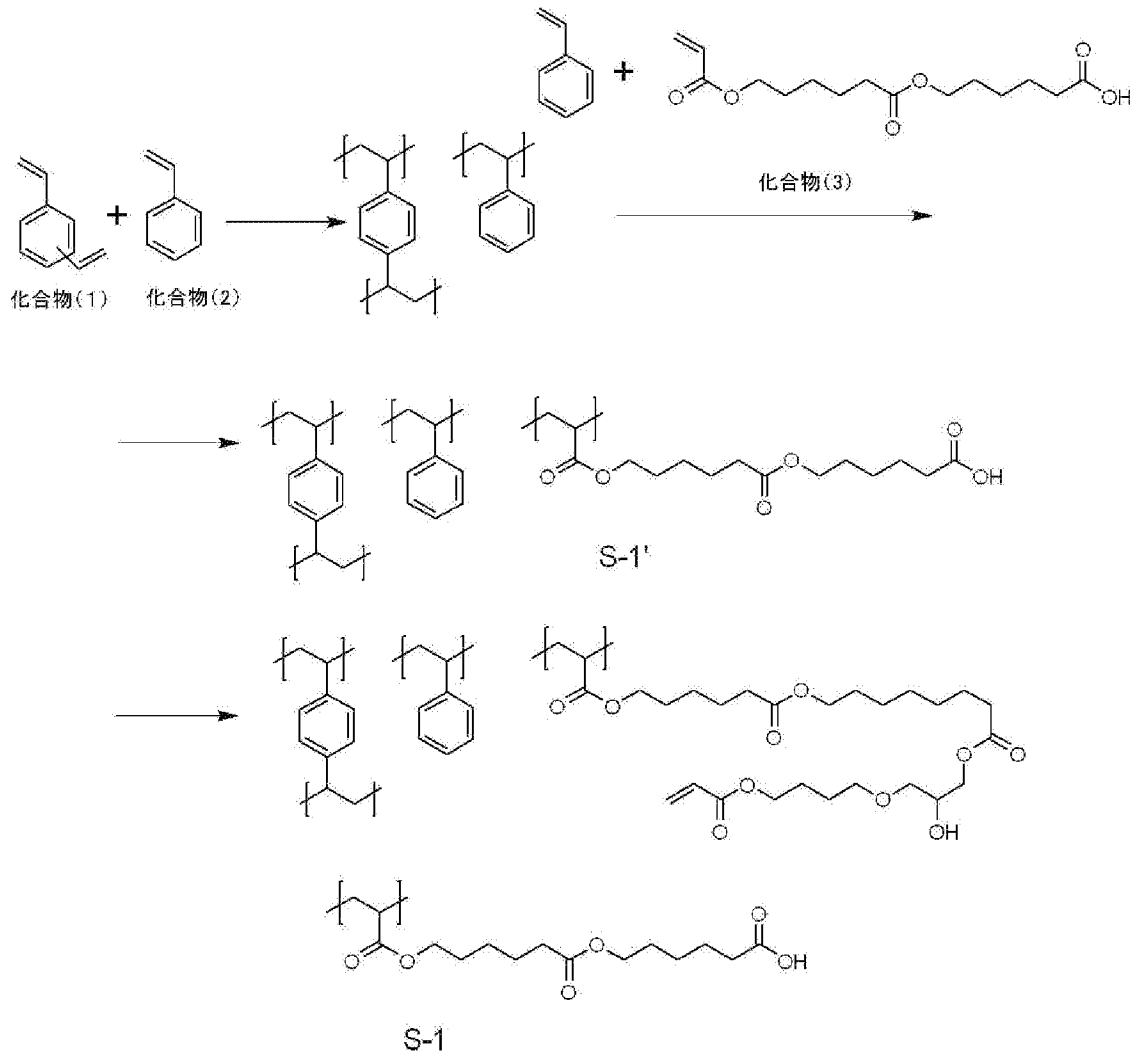
3つ口フラスコに蒸留水77.3g、ロンガリット0.1543g、1質量%エチレンジアミン四酢酸水溶液0.5144g、0.2質量%硫酸鉄(II)7水和物0.643gを加え、窒素雰囲気化で攪拌し、60℃に昇温した。下記化合物(1)27.4g、下記化合物(2)8.23g、アデカリアソープ(製品名：SR-10、(株)ADEKA製)2.057g、t-ブチルヒドロペルオキシド70質量%水溶液を0.203g、蒸留水20.61gの乳化液を30分かけて滴下し、その後30分加熱攪拌した。続いて下記化合物(2)2.061g、下記化合物(3)8.24g、アデカリアソープ(SR-10)0.052g、t-ブチルヒドロペルオキシド70質量%水溶液を0.025g、蒸留水5.15gの乳化液を10分かけて上記分散中のポリマー粒子S-1'に滴下し、その後2時間加熱攪拌した。

得られた分散中のポリマー粒子S-1'のメジアン径は100nmであった。

得られたポリマー粒子S-1'の分散液(固形分34%)20gに、TBA B(テトラブチルアンモニウムブロミド)0.168g、4OH-TEMPO(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)0.001g、4-HBAGE(4-ヒドロキシブチルアクリレー

トグリシジルエーテル) 0.344 gを加え、8時間攪拌した。反応液を室温に放冷し、特定ポリマー粒子であるポリマー粒子S-1の分散液(固形分34%)を得た。

[0363] [化54]



[0364] <ポリマー粒子の分散安定性評価>

得られたポリマー粒子G-1~G-20、H-1~H-4、及び、S-1について、メチルエチルケトン(MEK)/1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)/メタノール(MA)の混合溶媒に対する分散性、及び、水分散性について評価した。

各溶剤(MEK/MFG/MA=48/30/22質量%、蒸留水)100 mLに、得られたポリマー粒子分散液1 mLをそれぞれ加え、20℃の条

件下で10分間攪拌した。その後、20℃で1時間静置させたものを、混合溶液の固形分散状況を目視により評価した。分散性の評価指標は以下の通りである。Aが最も高い評価であり、A、B、C、Dの順で、Dが最も低い評価である。評価結果は表1に記載した。

A：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。

B：少量の沈殿物が目視により確認されるが、5分間の攪拌により再分散可能な状態である。

C：大量の沈殿物が目視により確認されるが、5分間の攪拌により再分散不可能であるが、10分間の攪拌により再分散可能な状態である。

D：沈殿物又は固着物が目視により確認され、10分間の攪拌でも再分散不可能な状態である。

[0365]

[表1]

化合物No	分散安定性評価	
	MEK/MFG/MA 分散性	水分散性
G-1	A	A
S-1	A	A
G-2	A	A
G-3	A	A
G-4	A	A
G-5	A	A
G-6	A	A
G-7	A	A
G-8	A	A
G-9	B	A
G-10	B	A
G-11	A	D
G-12	A	A
G-13	A	A
G-14	A	A
G-15	A	A
G-16	B	A
G-17	C	A
G-18	A	A
G-19	A	A
G-20	A	A
H-1	A	A
H-2	B	A
H-3	C	B
H-4	B	A

[0366] <支持体の作製>

厚さ0.3 mmのアルミニウム板（材質JIS A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間脱脂処理を施した後、毛径0.3 mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25 μm のパミスー水懸濁液（比重1.1 g/cm^3 ）を用いアルミニウム板表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。アルミニウム板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、水洗した。砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m^2 であった。

[0367] 次に、60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、液温は50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 ms、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0368] 続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50 C/dm^2 の条件で、硝酸電解と同様の方法で電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、アルミニウム板に液温54℃の15質量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）を電解液として電流密度15 A/dm^2 で2.5 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、乾燥し、支持体Aを作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）は10 nmであった。

陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定は、超高分解能型SEM（（株

）日立製作所製 S-900）を使用し、12 V という比較的 low 加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を 15 万倍の倍率で観察し、50 個のポアを無作為抽出して平均値を求める方法で行った。標準誤差は ±10 % 以下であった。

[0369] その後、非画像部の親水性を確保するため、2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 50 °C で 7 秒間ディップしてシリケート処理を施した後、スプレーによる水洗を行うことで、支持体 B を作製した。Si の付着量は 11 mg / m² であった。

[0370] 上記支持体 A の作製において、直流陽極酸化皮膜形成時の電解液を、22 質量% リン酸水溶液に変更した以外は、支持体 A の作製方法と同様にして、支持体 C を作製した。陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）を上記と同様の方法で測定したところ、25 nm であった。

[0371] その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体 B に 2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 60 °C で 10 秒間シリケート処理を施した後、水洗して支持体 D を作製した。Si の付着量は 10 mg / m² であった。支持体 D の中心線平均粗さ（Ra）を直径 2 μm の針を用いて測定したところ、0.52 μm であった。

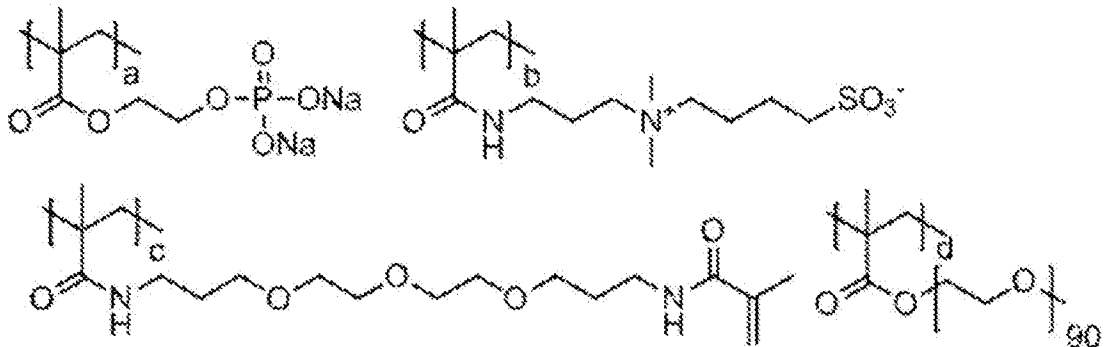
[0372] <下塗り層塗布液の調製>

- ・ポリマー（UC-1）〔下記構造〕：0.18 質量部
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸：0.10 質量部
- ・水：61.4 質量部

[0373]

[化55]

(UC-1)



$$a/b/c/d = 14.2/71.8/9.0/5.0 \text{ (質量\%)}$$

$$a/b/c/d = 19.0/72.8/7.8/0.4 \text{ (モル\%)}$$

重量平均分子量 = 20万

[0374] <保護層塗布液の調製>

〔保護層塗布液〕

- ・無機層状化合物分散液(1)〔下記〕: 1.5質量部
- ・ポリビニルアルコール(CKS50、日本合成化学工業(株)製、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300)6質量%水溶液: 0.55質量部
- ・ポリビニルアルコール(PVA-405、(株)クラレ製、けん化度81.5モル%、重合度500)6質量%水溶液: 0.03質量部
- ・界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)1質量%水溶液: 0.86質量部
- ・イオン交換水: 6.0質量部

[0375] 上記保護層塗布液に用いた無機層状化合物分散液(1)の調製法を以下に示す。

[0376] 〔無機層状化合物分散液(1)の調製〕

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

クト比は100以上であった。

[0377] <画像記録層塗布液の調製>

下記画像記録層塗布液(1)と表2～表4に従い、画像記録層塗布液を作製した。表2～表4に示す各化合物の含有量は、固形分量(質量部)である。なお、特定ポリマー粒子を含む画像記録層塗布液の調製は、特定ポリマー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特定ポリマー粒子を含む分散液とを、表2～表4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。

[0378] [画像記録層塗布液(1)]

- ・バインダーポリマー(B-1) : 0.230質量部
- ・赤外線吸収剤(表2～表4に記載の化合物) : 0.025質量部
- ・重合開始剤(I-1) : 0.250質量部
- ・電子供与型重合開始剤(表2～表4に記載の化合物) : 表2～表4に記載の量
- ・重合性化合物(表2～表4に記載の化合物) : 0.200質量部
- ・低分子親水性化合物(表2～表4に記載の化合物) : 0.060質量部
- ・感脂化剤(表2～表4に記載の化合物) : 0.010質量部
- ・フッ素系界面活性剤(1) : 0.010質量部
- ・酸発色剤(S-205、2'-アニリノ-6'-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-3'-メチルスピロ[フタリド-3,9'-キサテン]、福井山田化学工業(株)製) : 0.065質量部
- ・2-ブタノン : 1.081質量部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール : 8.600質量部
- ・蒸留水 : 2.500質量部
- ・特定ポリマー粒子 : 表2～表4に記載の量

[0379] (実施例1～27、実施例101及び比較例1～4)

<平版印刷版原版Aの作製>

下記の方法により、実施例 1 ～ 27、実施例 101 及び比較例 1 ～ 4 の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

上記支持体 B 上に、上記組成の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるように塗布して下塗り層を形成した。下塗り層上に、上述の各画像記録層塗布液 (1) をバー塗布し、 120°C で 40 秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成した。

画像記録層塗布液は、ポリマー粒子を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

必要に応じ、画像記録層上に、上記組成の保護層塗布液をバー塗布し、 120°C で 60 秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量 $0.15 \text{ g} / \text{m}^2$ の保護層を形成した。

保護層を形成した例については、表 2 ～ 表 4 中の保護層の欄に「あり」と記載した。

[0380] <平版印刷版原版 A 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 Magnus 800 Quantum にて、出力 27 W、外面ドラム回転数 450 rpm (revolutions per minute)、解像度 2,400 dpi (dot per inch、1 inch は 2.54 cm) の条件で露光 (照射エネルギー $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 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。

[0381] (1) 機上現像性

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 ($636 \text{ mm} \times 939 \text{ mm}$) 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 100 L の湿し水循環タンクを接続した。湿し水 S-Z1 (富士フィルム (株) 製) 2.0 質量% の湿し水 80 L 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 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 10,000 枚の印刷速度で特菱アート (連量 : 76.5 kg) 紙に 500 枚印刷を行った。

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。計測結果は表 2～表 4 に記載した。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。

[0382] (2) UV 耐刷性

上述した機上現像性の評価を行った後、更に印刷を続けた。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ッグ濃度計 (G r e t a g M a c b e t h 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 UV 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、UV 耐刷性が良好である。評価結果は表 2～表 4 に記載した。平版印刷版原版の機上現像ができず、UV 耐刷性の評価ができなかった場合には、「評価不可」と記載した。

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

[0383] (3) 耐薬品性

各実施例又は比較例の平版印刷版原版を、上記 UV 耐刷性の評価と同様にして露光および印刷を行った。5,000 枚印刷する毎に、クリーナー (富士フイルム (株) 製、マルチクリーナー) で版面を拭く工程を加えた以外は、上記 UV 耐刷性の評価と同様にして、耐薬品性を評価した。

具体的には、上記 UV 耐刷性の評価における刷了枚数に対する、上記版面を拭く工程を加えた場合の刷了枚数の割合を指標値とし、下記評価基準により評価した。評価結果は表 2～表 4 に記載した。

上記指標値が大きいほど、クリーナーで版面を拭く工程を加えた場合であ

っても、UV耐刷性の変化が小さいといえることから、耐薬品性に優れるものといえ、評価3以上が好ましい。

[0384] ー評価基準ー

評価5：指標値が95%以上100%以下である

評価4：指標値が80%以上95%未満である

評価3：指標値が60%以上80%未満である

評価2：指標値が40%以上60%未満である

評価1：指標値が40%以下未満である

[0385] (4) 機上現像カス抑制性

上述したように、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の評価した。指標は以下の通りである。評価結果は表2～表4に記載した。

A：水着けローラ上にカスは見られない

B：かすかに水着けローラ上にカスが見られる

C：水着けローラ上にカスが多く見られる

[0386]

[表2]

	支 持 体	保護層	画像記録露塗布液（1）										UV 耐削性	機上 現像性 (枚数)	機上 現像 マスク	耐薬 品性
			赤外線 吸収剤	電子供与型 重合開始剤		重合性 化合物	低分子 親水性 化合物	感脂化剤	特定ポリマー粒子							
				種類	含有量 (質量部)				種類	含有量 (質量部)						
実施例1	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-1	8.6	90	15	A	5		
実施例2	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-2	8.6	80	24	A	4		
実施例3	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-3	8.6	80	10	A	5		
実施例4	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-4	8.6	75	15	A	5		
実施例5	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-5	8.6	80	15	A	5		
実施例6	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-6	8.6	78	25	A	5		
実施例7	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-7	8.6	100	20	A	5		
実施例8	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-8	8.6	95	18	A	5		
実施例9	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-9	8.6	70	11	B	4		
実施例10	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-10	8.6	75	30	B	4		
実施例11	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-11	8.6	70	24	B	5		
実施例12	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-12	8.6	80	15	A	4		
実施例13	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-13	8.6	80	15	A	4		
実施例14	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-14	8.6	70	15	A	5		
実施例15	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-15	8.6	90	10	A	5		
実施例16	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-16	8.6	77	12	A	5		
実施例17	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-17	8.6	68	35	B	4		
実施例18	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-18	8.6	101	19	A	5		

[0387]

[表3]

	支持体	保護層	画像記録層塗布液（1）										UV耐性	機上現像性 (枚数)	機上現像性 カス	耐薬品性
			赤外線 吸収剤	電子供与型 重合開始剤		重合性 化合物	低分子 親水性 化合物	感脂化剤	特定ポリマ粒子							
				種類	含有量 (質量部)				種類	含有量 (質量部)						
実施例19	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-19	8.6	102	18	A	5		
実施例20	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-20	8.6	80	12	A	4		
実施例21	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-3	T-1	C-1	G-3	8.6	85	30	B	5		
実施例22	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-2	C-1	G-13	8.6	80	12	A	4		
実施例23	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-3	G-12	8.6	80	20	B	4		
実施例24	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-4	T-2	C-2	G-12	8.6	83	21	A	4		
実施例25	B	あり	K-1	R-1	0.03	M-1	T-1	C-1	G-1	8.6	95	17	A	5		
実施例26	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-1	8.6	95	10	A	5		
実施例27	B	なし	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-13	8.6	67	9	A	4		
比較例1	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	H-1	8.6	45	15	A	3		
比較例2	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	H-2	8.6	50	32	C	2		
比較例3	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	H-3	8.6	42	45	C	3		
比較例4	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	H-4	8.6	53	30	B	1		

[0388]

[表4]

	支持体	保護層	画像記録層塗布液 (1)										機上現像性(枚数)	機上現像カス	耐薬品性
			赤外線吸収剤	電子供与型重合開始剤		重合性化合物	低分子親水性化合物	感脂化剤	特定ポリマー粒子						
				種類	含有量(質量部)				種類	含有量(質量部)					
実施例101	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	S-1	8.6	100	14	A	5	

[0389] 表2～表4に記載の結果から、本開示に係る平版印刷版原版は、重合性基及び架橋構造を有する付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を用いた場合、紫外線硬化型インキを用いた場合の耐刷性、耐薬品性、現像カスに優れ、親水性構造を有することで、更に現像性（機上現像性）が向上することがわかる。

また比較例1～4に係る平版印刷版原版に比べて、実施例1～27及び実施例101に係る平版印刷版原版は、耐刷性、耐薬品性、現像カスのバランスに優れることが明らかである。

[0390]（実施例28～47、実施例102及び比較例5～8）

＜平版印刷版原版Bの作製＞

上記平版印刷版原版Aの作製において、上記支持体Bの代りに上記支持体Dを用い、上記画像記録層塗布液（1）の代りに、下記組成の画像記録層塗布液（2）をバー塗布し、70℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量0.6g/m²の画像記録層を形成して、平版印刷版原版Bを作製した。

画像記録層塗布液（2）は、ポリマー粒子を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

必要に応じ、画像記録層上に、上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5及び表6中の保護層の欄に「あり」と記載した。

得られた平版印刷版原版Bについて、上述の平版印刷版原版Aと同様の方法により、UV耐刷性、機上現像性、現像カス抑制性及び耐薬品性の評価を行い、評価結果を表5及び表6に記載した。

[0391] ＜画像記録層塗布液（2）＞

- ・ 赤外線吸収剤（表5及び表6に記載の化合物）：0.016質量部
- ・ 重合開始剤（表5及び表6に記載の化合物）：0.160質量部
- ・ 電子供与型重合開始剤（R-1）：0.012質量部

・重合性化合物（SR-399（サートマー社製）、下記M-2）：1.400質量部

・酸発色剤（S-205、2'-アニリノ-6'-（N-エチル-N-イソペンチルアミノ）-3'-メチルスピロ〔フタリド-3,9'-キサントレン〕、福井山田化学工業（株）製）：0.065質量部

・メルカプト-3-トリアゾール：0.190質量部

・Byk 336（Byk Chemie社製）：0.5質量部

・Klucel M（Hercules社製、下記T-3）：4.7質量部

・ELVACITE 4026（Ineos Acrylics社製）：2.6質量部

・n-プロパノール：50.0質量部

・2-ブタノン：20.0質量部

・特定ポリマー粒子：表5及び表6に記載の量

また、表5及び表6に示す各化合物の含有量は、固形分量（質量部）である。

[0392]

[表5]

	支持 体	保護層	画像記録層塗布液（2）				UV 耐刷性	機上 現像性 (枚数)	機上 現像 カス	耐薬 品性
			赤外線 吸収剤	重合 開始剤	特定ポリマー粒子					
					種類	含有量 (質量部)				
実施例28	D	あり	K-2	I-2	G-1	16.3	80	20	A	5
実施例29	D	あり	K-2	I-2	G-2	16.3	70	28	A	4
実施例30	D	あり	K-2	I-2	G-3	16.3	75	12	A	5
実施例31	D	あり	K-2	I-2	G-4	16.3	70	19	A	5
実施例32	D	あり	K-2	I-2	G-5	16.3	72	21	A	5
実施例33	D	あり	K-2	I-2	G-6	16.3	76	31	A	5
実施例34	D	あり	K-2	I-2	G-7	16.3	90	27	A	5
実施例35	D	あり	K-2	I-2	G-8	16.3	85	25	A	5
実施例36	D	あり	K-2	I-2	G-9	16.3	68	18	B	4
実施例37	D	あり	K-2	I-2	G-10	16.3	72	32	B	4
実施例38	D	あり	K-2	I-2	G-11	16.3	66	26	B	5
実施例39	D	あり	K-2	I-2	G-12	16.3	74	17	A	4
実施例40	D	あり	K-2	I-2	G-13	16.3	73	19	A	4
実施例41	D	あり	K-2	I-2	G-14	16.3	67	18	A	5
実施例42	D	あり	K-2	I-2	G-15	16.3	83	14	A	5
実施例43	D	あり	K-2	I-2	G-16	16.3	71	18	A	5
実施例44	D	あり	K-2	I-2	G-17	16.3	76	40	B	4
実施例45	D	あり	K-2	I-2	G-18	16.3	89	25	A	5
実施例46	D	あり	K-2	I-2	G-19	16.3	74	16	A	4
実施例47	D	なし	K-3	I-3	G-17	16.3	93	25	A	5
比較例5	D	あり	K-2	I-2	H-1	16.3	40	25	A	3
比較例6	D	あり	K-2	I-2	H-2	16.3	45	50	C	2
比較例7	D	あり	K-2	I-2	H-3	16.3	42	70	C	3
比較例8	D	あり	K-2	I-2	H-4	16.3	50	40	B	1

[0393]

[表6]

	支持 体	保護層	画像記録層塗布液（2）				UV耐 刷性 (枚 数)	機上現 像性 (枚数)	機上現 像カス 抑制性	耐薬品 性
			赤外線 吸収剤	重合 開始剤	特定ポリマー粒子					
					種類	含有量 (質量 部)				
実施例102	D	あり	K-2	I-2	S-1	16.3	90	17	A	5

[0394] 表5及び表6に記載の結果から、実施例28～47及び実施例102に係る平版印刷版原版は、比較例5～8に係る平版印刷版原版に比べて、耐刷性、耐薬品性、現像カスのバランスに優れることが明らかである。

[0395] (実施例49～実施例54)

＜画像記録層塗布液の調製＞

下記の方法により、実施例48～実施例54の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

上記支持体B上に、上記組成の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が20mg/m²になるように塗布して下塗り層を形成した。下塗り層上に、下記の各画像記録層塗布液(3)をバー塗布し、120℃で40秒間オーブン乾燥して、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

[0396] ＜画像記録層塗布液(3)の調製＞

表7に従い、画像記録層塗布液を作製した。表7に示す各化合物の含有量は、固形分量(質量部)である。

なお、表7に記載のコアシェル粒子分散液は、表7における樹脂A(ポリマー粒子液)と添加化合物B(モノマー又はポリマー)を別途混合し、40℃で8時間加熱攪拌したものを示す。

コアシェル粒子を含む画像記録層塗布液(3)の調製は、コアシェル粒子以外の下記画像記録層塗布液(3)に、上記のコアシェル粒子分散液を塗布直前に混合し攪拌することにより調製した。

[0397] [画像記録層塗布液(3)]

・赤外線吸収剤(表7に記載の化合物)：0.026質量部

- ・重合開始剤（I-1）：0.260質量部
- ・ラジカル生成助剤（表7に記載の化合物）：表7に記載の量
- ・重合性化合物（表7に記載の化合物）：0.310質量部
- ・低分子親水性化合物（表7に記載の化合物）：0.062質量部
- ・感脂化剤（表7に記載の化合物）：0.008質量部
- ・フッ素系界面活性剤（1）：0.008質量部
- ・酸発色剤（S-205、2'-アニリノ-6'-（N-エチル-N-イソペンチルアミノ）-3'-メチルスピロ〔フタリド-3,9'-キサントレン〕、（福井山田化学工業（株）製）：0.060質量部
- ・2-ブタノン：1.091質量部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8.609質量部
- ・蒸留水：2.425質量部
- ・コアシェル粒子液：表7に記載の量

[0398]

[表7]

	支 持 体	保 護 層	画像記録層塗布液 (3)					コアシェル粒子液						UV 耐 刷 性	機上現 像性(枚 数)	機上 現 像カス 抑制性
			赤外線 吸収剤	ラジカル 生成助剤		重合性 化合物	低分子 親水性 化合物	感脂 化剤	樹脂A		化合物B		添加量 (合計 部)			
				種類	添加量 (部)				(種類)	添加量 (部)	(種類)	添加量 (部)				
実施例48	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-3	S-1	6.0	SM-1	2.6	8.6	110	19	A
実施例49	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-4	T-2	C-2	S-1	5.8	P-1	2.8	8.6	98	24	A
実施例50	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-3	S-1'	6.0	SM-1	2.6	8.6	105	15	A
実施例51	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-4	T-2	C-2	S-1'	5.8	P-1	2.8	8.6	97	22	A
実施例52	B	あり	K-1	R-1	0.03	M-1	T-1	C-1	G-1'	5.8	SM-2	2.8	8.6	84	25	B
実施例53	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-1'	5.0	P-2	3.6	8.6	80	27	A
実施例54	B	なし	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-2'	5.0	SM-2	3.6	8.6	75	24	B
実施例55	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-2'	6.2	P-2	2.4	8.6	70	29	A
実施例56	B	なし	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-3'	5.0	SM-3	3.6	8.6	75	24	B
実施例57	B	あり	K-1	R-1	0.01	M-1	T-1	C-1	G-3'	6.2	P-3	2.4	8.6	70	29	A
実施例58	B	あり	K-3	R-1	0.01	M-4	T-2	C-2	S-1	5.8	P-4	2.8	8.6	90	25	A

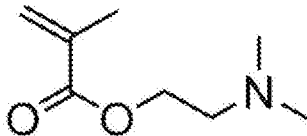
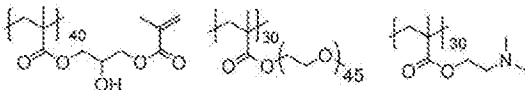
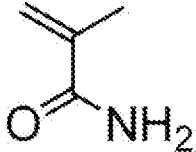
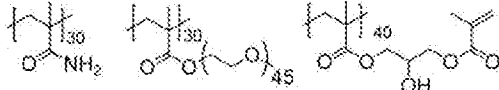
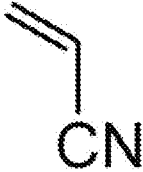
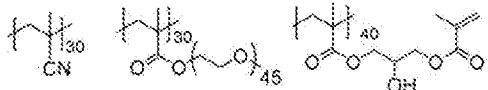
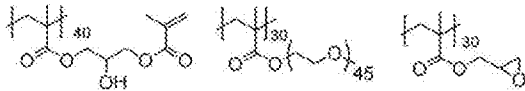
[0399] 上記表 7 中の、「コアシェル粒子液」中の「化合物 B」及び「化合物 A」は、下記構造を有する化合物を使用したことを示している。

[0400] [化56]

化合物No	構造式	メシアン径 (nm)	変動係数 (%)
S-1'		100	22.9
G-1'		160	23.4
G-2'		120	34.1
S-1		100	23.1
G-3'		162	38.2

[0401]

[化57]

化合物No	構造式	Mw
SM-1		-
P-1		25,000
SM-2		-
P-2		30,000
SM-3		-
P-3		50,000
P-4		35,000

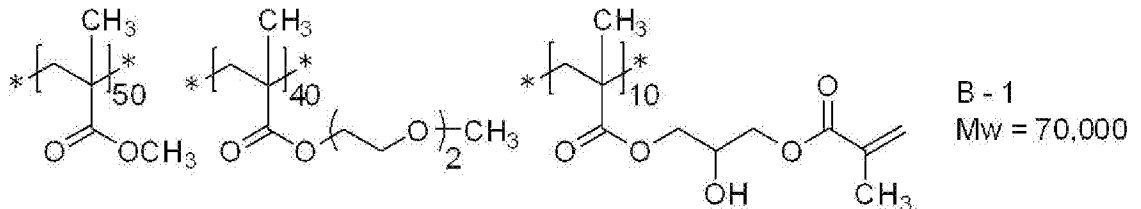
[0402] 表7に記載の結果から、実施例48～58に係る平版印刷版原版はUV耐刷性、現像性及び現像カスのバランスに優れることが明らかである。

[0403] なお、上記画像記録層塗布液（１）、（２）及び（３）に用いた化合物は下記の通りである。

[0404] 〔バインダーポリマー〕

B－１：下記構造の化合物

[0405] [化58]



[0406] 上記式中、各構成単位の含有量（括弧右下の添え字）は質量比を表し、エチレンオキシ構造の括弧右下の添え字は繰り返し数を表す。

[0407] 〔重合性化合物〕

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、NKエステル A－９３００、新中村化学工業（株）製

M－２：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、SR－３９９、サートマー社製

M－３：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、A－DPH、新中村化学工業（株）製

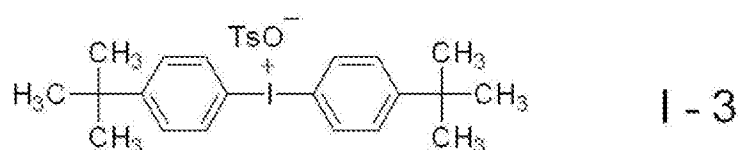
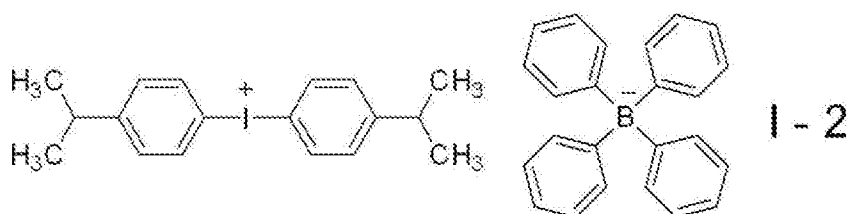
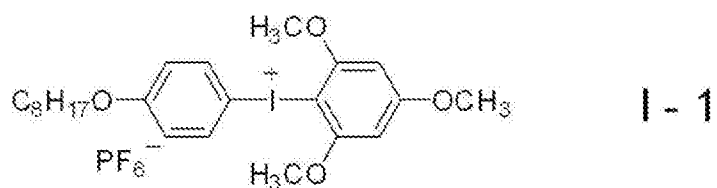
M－４：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート ウレタンプレポリマー、UA－５１０H、共栄社化学（株）製

[0408] 〔重合開始剤〕

I－１～I－３：下記構造の化合物

[0409]

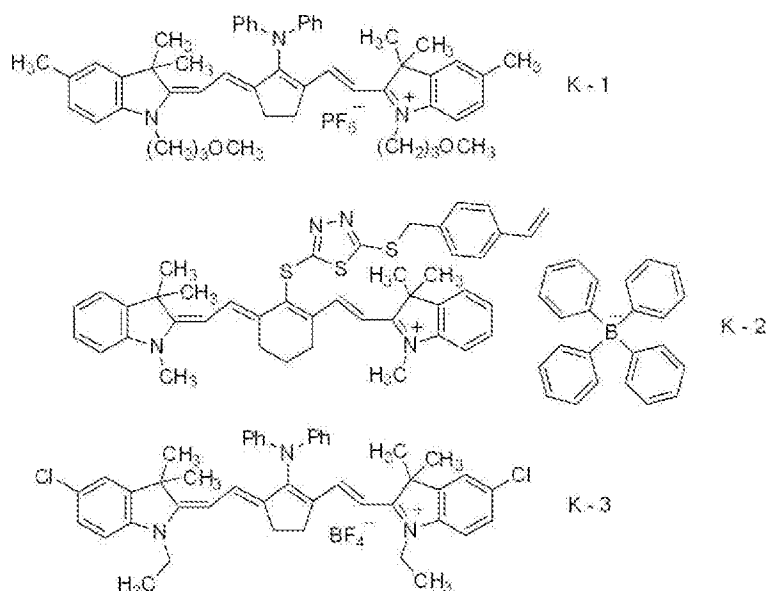
[化59]

[0410] 上記構造中、TsO⁻はトシラートアニオンを表す。

[0411] [赤外線吸収剤]

K-1 ~ K-3 : 下記構造の化合物

[0412] [化60]

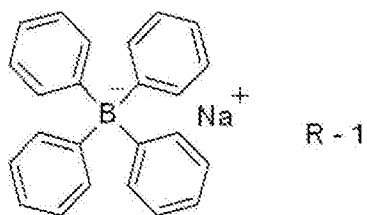


[0413] 上記構造中、Phはフェニル基を表す。

[0414] [電子供与型重合開始剤]

R-1 : 下記構造の化合物

[0415] [化61]



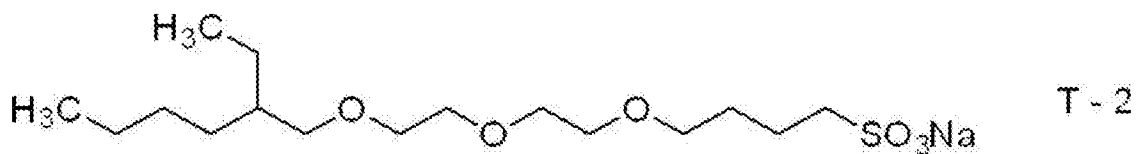
[0416] [親水性化合物]

T-1 : トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート

T-2 : 下記構造の化合物

T-3 : ヒドロキシプロピルセルロース、Klucel M、Hercules社製

[0417] [化62]



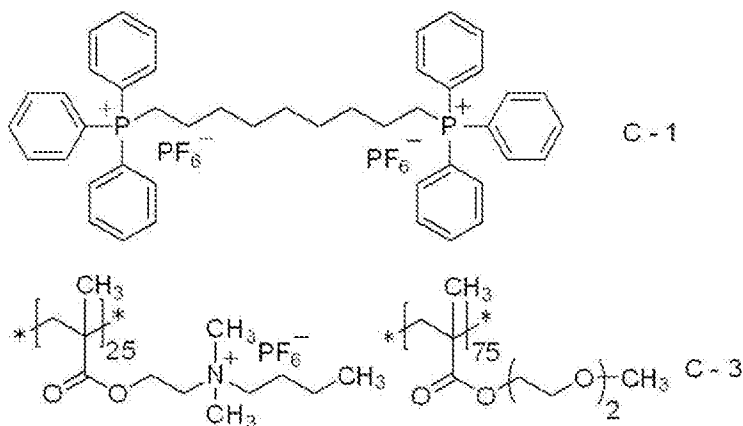
[0418] [感脂化剤]

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

[0419] [化63]

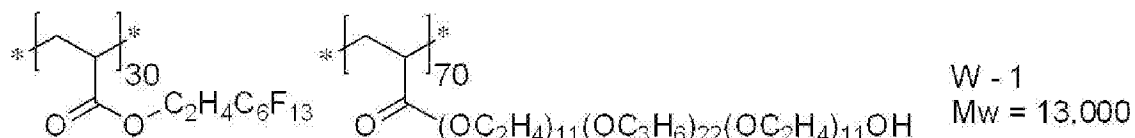


[0420] [界面活性剤]

フッ素系界面活性剤 (1) : 下記構造の化合物 W-1

[0421]

[化64]



[0422] 上記構造中、各構成単位の括弧右下の添え字は含有比（質量比）を表す。

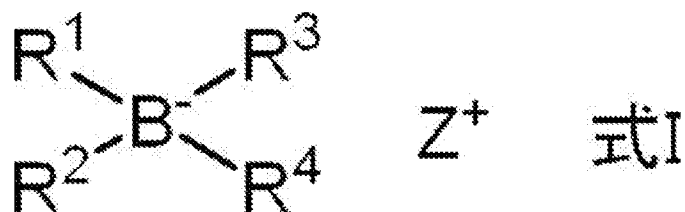
[0423] 2018年8月31日に出願された日本国特許出願第2018-163526号の開示、及び、2019年1月31日に出願された日本国特許出願第2019-016537号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、
前記画像記録層が、付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を含有し、
前記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する
平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記付加重合型樹脂が、親水性構造を更に有する、請求項1に記載
の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記親水性構造が、下記式Zで表される基を含む、請求項2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。
- [請求項4] 前記親水性構造が、ポリアルキレンオキシド構造を含む、請求項2
又は請求項3に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記画像記録層が、赤外線吸収剤、及び、下記式Iで表される化合
物を更に含有する、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。

[化1]



式I中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、
アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、若し
くは、ヘテロシクリル基を表すか、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の
うちの2つ以上が結合して、式I中に記載されているホウ素原子を環

員として含む複素環を形成する構造を表し、 Z^+ はカチオンを表す。

[請求項6] 前記ポリマー粒子が、水分散性ポリマー粒子である、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] 前記ポリマー粒子が、有機溶媒分散性ポリマー粒子である、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] 前記ポリマー粒子のメジアン径が1,000nm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] 前記ポリマー粒子の粒子径の変動係数が100%以下である、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] 支持体と、画像記録層と、をこの順で有し、
前記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び、コアシェル粒子を含有し、

前記コアシェル粒子のコア部に、官能基Aを有する付加重合型樹脂Aを含有し、

前記コア部における前記付加重合性樹脂Aが、架橋構造を含み、

前記コアシェル粒子のシェル部に、前記官能基Aと結合又は相互作用可能な官能基B、及び、重合性基を有する化合物Bを含有する、

平版印刷版原版。

[請求項11] 前記官能基Bが、前記官能基Aと共有結合可能な基である、請求項10に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] 前記官能基Bが、前記官能基Aとイオン結合可能な基である、請求項10に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記官能基Bが、前記官能基Aと双極子相互作用可能な基である、請求項10に記載の平版印刷版原版。

[請求項14] 前記官能基Bが、前記官能基Aと水素結合可能な基である、請求項10に記載の平版印刷版原版。

[請求項15] 前記化合物Bが有する重合性基が、(メタ)アクリロキシ基である、請求項10～請求項14のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

- [請求項16] 機上現像型平版印刷版原版である、請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項17] 請求項1～請求項16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、
印刷インキ及び湿し水よりなる群から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18] 請求項1～請求項16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、
印刷インキ及び湿し水よりなる群から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、
得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。
- [請求項19] 付加重合型樹脂を含むポリマー粒子を含有し、
前記付加重合型樹脂が、重合性基、及び、架橋構造を有する硬化性組成物。
- [請求項20] 前記付加重合型樹脂が、親水性構造を更に有する、請求項19に記載の硬化性組成物。
- [請求項21] 前記親水性構造が、ポリアルキレンオキシド構造を含む、請求項19に記載の硬化性組成物。
- [請求項22] 平版印刷版原版の製造に用いられる、請求項19～請求項21のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41N1/14 (2006.01) i, G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i,
G03F7/029 (2006.01) i, G03F7/038 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029, G03F7/038

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/150039 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 September 2017, claims, paragraphs [0063]-[0077] & US 2018/0361774 A1, claims, paragraphs [0162]-[0208] & EP 3409499 A1	10-18 1-9, 19-22
Y A	JP 2006-317716 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 24 November 2006, claims, paragraphs [0012]-[0132] & US 2009/0092923 A1, claims, paragraphs [0013]-[0129] & EP 1880978 A1	1-9, 19-22 10-18

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November 2019 (05.11.2019)

Date of mailing of the international search report
12 November 2019 (12.11.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/018262 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 February 2017, entire text & US 2018/0321586 A1 & EP 3330096 A1	1-22
A	JP 2013-503365 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 31 January 2013, entire text & US 2011/0053085 A1 & EP 2470369 A1	1-22
A	JP 2010-234587 A (FUJIFILM CORP.) 21 October 2010, entire text & US 2010/0248140 A1 & EP 2236291 A1	1-22
A	US 2009/0183647 A1 (JAREK, Mathias) 23 July 2009, entire text & WO 2009/094119 A1 & EP 2257433 A1	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/14, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/029, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2017/150039 A1（富士フイルム株式会社）2017.09.08, 特許請求の範囲, [0063] - [0077] & US 2018/0361774 A1, 特許請求の範囲, [0162] - [0208] & EP 3409499 A1	10-18 1-9, 19-22
Y A	JP 2006-317716 A（イーストマン コダック カンパニー）2006.11.24, 特許請求の範囲, [0012] - [0132] & US 2009/0092923 A1, 特許請求の範囲, [0013] - [0129] & EP 1880978 A1	1-9, 19-22 10-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

亀田 宏之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 6 1

2 P

9 0 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/018262 A1 (富士フイルム株式会社) 2017.02.02, 全文 & US 2018/0321586 A1 & EP 3330096 A1	1-22
A	JP 2013-503365 A (イーストマン コダック カンパニー) 2013.01.31, 全文 & US 2011/0053085 A1 & EP 2470369 A1	1-22
A	JP 2010-234587 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.21, 全文 & US 2010/0248140 A1 & EP 2236291 A1	1-22
A	US 2009/0183647 A1 (JAREK, Mathias) 2009.07.23, 全文 & WO 2009/094119 A1 & EP 2257433 A1	1-22