

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7500617号
(P7500617)

(45)発行日 令和6年6月17日(2024.6.17)

(24)登録日 令和6年6月7日(2024.6.7)

(51)国際特許分類		F I	
B 4 1 N	1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 C	1/10 (2006.01)	B 4 1 C	1/10
B 4 1 M	1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06
G 0 3 F	7/09 (2006.01)	G 0 3 F	7/09 5 0 1
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 5
請求項の数 25 (全67頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-567714(P2021-567714)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和2年12月25日(2020.12.25)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/048963	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2021/132647	(72)発明者	松浦 睦 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)	(72)発明者	有村 啓佑 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	令和4年6月20日(2022.6.20)	審査官	長田 守夫
(31)優先権主張番号	特願2019-237970(P2019-237970)	最終頁に続く	
(32)優先日	令和1年12月27日(2019.12.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法および印刷方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、
前記アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、前記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、
前記陽極酸化皮膜が前記アルミニウム板よりも前記画像記録層側に位置し、
前記陽極酸化皮膜は、前記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、
前記マイクロポアによる開口率が、20～70%であり、
前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における、波長0.2～2μmの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45が、3～25%であり、
前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における算術平均粗さRaが、0.25～0.60μmであり、
前記算術平均粗さRaの値に対する前記急峻度a45の値の割合が、9～80である、
平版印刷版原版。

【請求項2】

前記マイクロポアの密度が、400～2000個／μm²である、請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

非接触三次元粗さ計を用いて、前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面の $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の範囲を測定して得られる、中心線からの深さが $0.7\mu\text{m}$ 以上である凹部の密度が、 900 個以下である、請求項1または2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、
前記アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、前記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、

前記陽極酸化皮膜が前記アルミニウム板よりも前記画像記録層側に位置し、

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

前記マイクロポアによる開口率が、 $20 \sim 70\%$ であり、

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における、波長 $0.2 \sim 2\mu\text{m}$ の成分を抽出して得られる傾斜度 45° 以上の部分の面積率を表す急峻度 $a45$ が、 $3 \sim 25\%$ であり、

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における算術平均粗さ Ra が、 $0.25 \sim 0.60\mu\text{m}$ であり、

非接触三次元粗さ計を用いて、前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面の $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の範囲を測定して得られる、中心線からの深さが $0.7\mu\text{m}$ 以上である凹部の密度が、 $500 \sim 850$ 個である、平版印刷版原版。

【請求項5】

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面に $\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物が析出されており、

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における前記 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物の円相当直径が、 $0.5 \sim 3.0\mu\text{m}$ であり、

前記 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物のうち、前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が、 3000 個/ mm^2 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

前記アルミニウム板が、 Cu を 0.05 質量%以下、 Fe を $0.1 \sim 0.4$ 質量%、 Si を $0.02 \sim 0.3$ 質量%含有し、残部が Al および不可避免的不純物からなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項7】

前記マイクロポアが、前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面から深さ $10 \sim 1000\text{nm}$ の位置までのびる大径孔部と、前記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20 \sim 2000\text{nm}$ の位置までのびる小径孔部とから構成され、

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における前記大径孔部の平均径が、 $15 \sim 100\text{nm}$ であり、

前記連通位置における前記小径孔部の平均径が、 13nm 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項8】

前記大径孔部の深さが、 $10 \sim 130\text{nm}$ である、請求項7に記載の平版印刷版原版。

【請求項9】

前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における前記大径孔部の平均径が、 $30 \sim 100\text{nm}$ である、請求項7または8に記載の平版印刷版原版。

【請求項10】

前記小径孔部の深さが、 $650 \sim 2000\text{nm}$ である、請求項7～9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項11】

前記画像記録層が、ロイコ色素を含有し、

前記ロイコ色素が、フタリド構造またはフルオラン構造を有するロイコ色素である、請

10

20

30

40

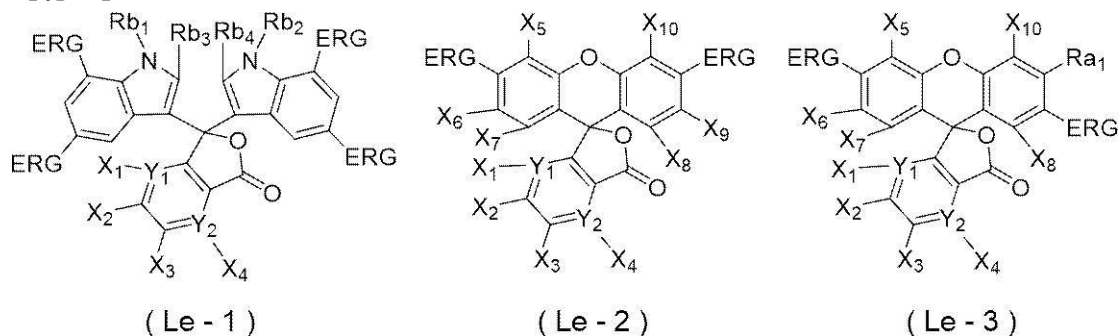
50

求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

前記ロイコ色素が、下記式 (Le-1) ～式 (Le-3) のいずれかで表される化合物である、請求項 11 に記載の平版印刷版原版。

【化 1】



10

ここで、前記式 (Le-1) ～式 (Le-3) 中、

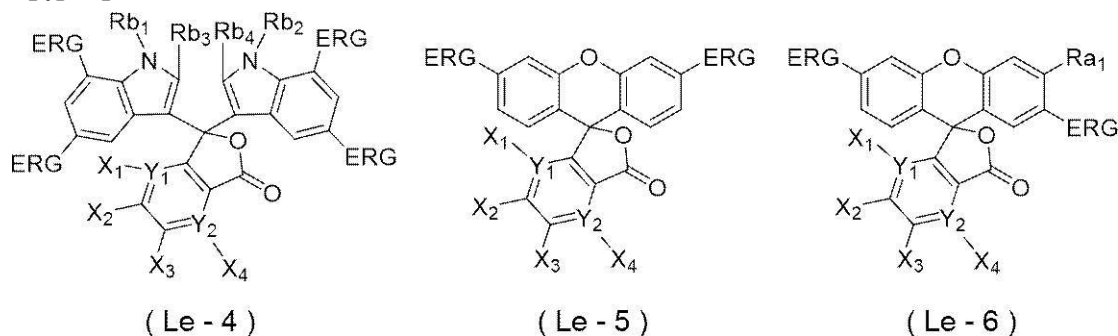
ERGは、それぞれ独立に電子供与性基を表し、X₁～X₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、X₅～X₁₀は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の有機基を表し、Y₁及びY₂は、それぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Ra₁は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、Rb₁～Rb₄は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

20

【請求項 13】

前記ロイコ色素が、下記式 (Le-4) ～式 (Le-6) のいずれかで表される化合物である、請求項 11 に記載の平版印刷版原版。

【化 2】



30

ここで、前記式 (Le-4) ～式 (Le-6) 中、

ERGは、それぞれ独立に電子供与性基を表し、X₁～X₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、Y₁及びY₂は、それぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、Ra₁は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、Rb₁～Rb₄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す。

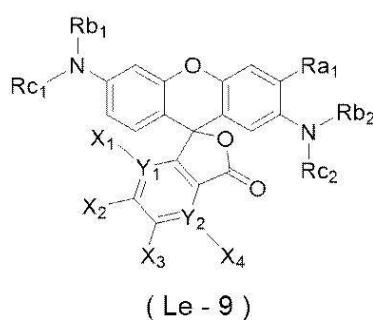
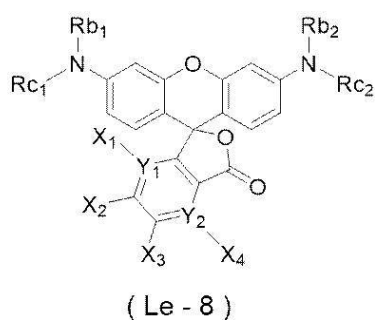
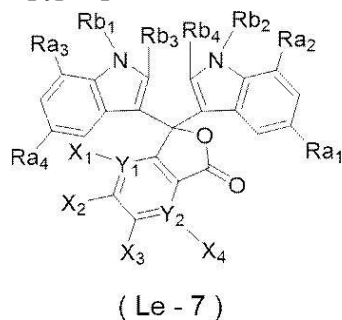
40

【請求項 14】

前記ロイコ色素が、下記式 (Le-7) ～式 (Le-9) のいずれかで表される化合物である、請求項 11 に記載の平版印刷版原版。

50

【化 3】



ここで、前記式 (Le - 7) ～式 (Le - 9) 中、

$X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 $Ra_1 \sim Ra_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、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、 Rc_1 及び Rc_2 は、それぞれ独立に、アリール基を表す。

【請求項 15】

前記式 (Le - 7) ～式 (Le - 9) 中、 $Ra_1 \sim Ra_4$ が、それぞれ独立にアルコキシ基を表す、請求項 14 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 16】

前記ロイコ色素が、前記式 (Le - 8) で表される化合物である、請求項 14 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 17】

前記式 (Le - 8) 中、 $X_1 \sim X_4$ が水素原子を表し、 Y_1 及び Y_2 が C を表す、請求項 16 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 18】

前記式 (Le - 8) 中、 Rb_1 及び Rb_2 が、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基である、請求項 16 または 17 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 19】

前記画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、および、重合性化合物を含有し、
前記重合開始剤が、電子受容型重合開始剤、および、電子供与型重合開始剤を含む、請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 20】

前記赤外線吸収剤の HOMO と前記電子供与型重合開始剤の HOMO との差が、0.70 eV 以下である、請求項 19 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 21】

前記電子受容型重合開始剤の LUMO と前記赤外線吸収剤の LUMO との差が、0.70 eV 以下である、請求項 19 または 20 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 22】

前記重合性化合物が、7 官能以上の重合性基を有する、請求項 19 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 23】

前記重合性化合物が、10 官能以上の重合性基を有する、請求項 19 ～ 22 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 24】

請求項 1 ～ 23 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し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、

画像様露光された前記平版印刷版原版的未露光部を除去する除去工程と、を含む、平版印刷版の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 25】

請求項 1～23 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、

印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された前記平版印刷版原版の未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程と、を含む、印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法および印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、平版印刷版は、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術によって得られるようになり、それに伴い多数の研究がなされている。

例えば、特許文献 1 においては、所定のマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を含む平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2019/087516 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、特許文献 1 に記載された平版印刷版原版について検討したところ、機上現像性に優れ、平版印刷版にしたときの耐刷性も良好であることが分かったが、平版印刷版原版上の異物を除去する等の目的で、水付けローラーの回転速度を版胴の回転速度に対して減速させた状態で印刷すると、被印刷物にスポット上の汚れ（以下、「スリップ汚れ」ともいう。）が発生する場合があることを明らかとした。

【0005】

そこで、本発明は、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好となり、スリップ汚れの発生を抑制することができる平版印刷版原版、ならびに、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、所定の開口率を満たすマイクロポアを含有し、かつ、画像記録層側の表面における急峻度 a_{45} および算術平均粗さ R_a が所定の範囲となる陽極酸化皮膜を含むアルミニウム支持体を有する平版印刷版原版を用いることにより、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好となり、スリップ汚れの発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

【0007】

〔1〕 アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、

アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、

陽極酸化皮膜がアルミニウム板よりも画像記録層側に位置し、

陽極酸化皮膜は、画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、

マイクロポアによる開口率が、20～70%であり、

陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における、波長 0.2～2 μm の成分を抽出して得られる傾斜度 45° 以上の部分の面積率を表す急峻度 a_{45} が、3～25%であり、

陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における算術平均粗さ R_a が、0.25～0.60

10

20

30

40

50

μm である、平版印刷版原版。

〔2〕 マイクロポアの密度が、 $400 \sim 2000$ 個/ μm^2 である、〔1〕に記載の平版印刷版原版。

〔3〕 算術平均粗さ R_a の値に対する急峻度 a_{45} の値の割合が、 $9 \sim 80$ である、〔1〕または〔2〕に記載の平版印刷版原版。

〔4〕 非接触三次元粗さ計を用いて、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面の $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ の範囲を測定して得られる、中心線からの深さが $0.7 \mu\text{m}$ 以上である凹部の密度が、 900 個以下である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔5〕 陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面に $\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物が析出されており、

陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における $\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物の円相当直径が、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、

$\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属間化合物のうち、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における円相当直径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が、 3000 個/ mm^2 以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔6〕 アルミニウム板が、 Cu を 0.05 質量%以下、 Fe を $0.1 \sim 0.4$ 質量%、 Si を $0.02 \sim 0.3$ 質量%含有し、残部が Al および不可避免的不純物からなる、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔0008〕

〔7〕 マイクロポアが、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面から深さ $10 \sim 1000 \text{nm}$ の位置までのびる大径孔部と、大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20 \sim 2000 \text{nm}$ の位置までのびる小径孔部とから構成され、

陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における大径孔部の平均径が、 $15 \sim 100 \text{nm}$ であり、

連通位置における小径孔部の平均径が、 13nm 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔8〕 大径孔部の深さが、 $10 \sim 130 \text{nm}$ である、〔7〕に記載の平版印刷版原版。

〔9〕 陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における大径孔部の平均径が、 $30 \sim 100 \text{nm}$ である、〔7〕または〔8〕に記載の平版印刷版原版。

〔10〕 小径孔部の深さが、 $650 \sim 2000 \text{nm}$ である、〔7〕～〔9〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔0009〕

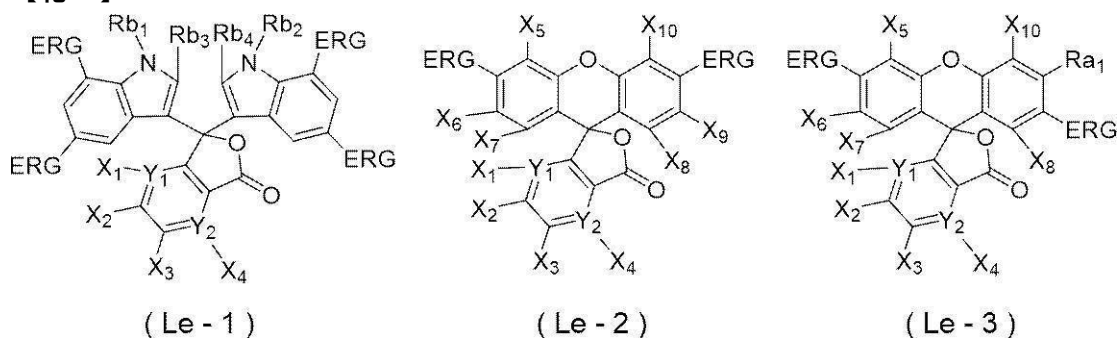
〔11〕 画像記録層が、ロイコ色素を含有し、

ロイコ色素が、フタリド構造またはフルオラン構造を有するロイコ色素である、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔0010〕

〔12〕 ロイコ色素が、下記式 (Le-1) ～式 (Le-3) のいずれかで表される化合物である、〔11〕に記載の平版印刷版原版。

〔化1〕



ここで、上記式 (Le-1) ～式 (Le-3) 中、

ERG は、それぞれ独立に電子供与性基を表し、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ は、それぞれ独立に、水素

10

20

30

40

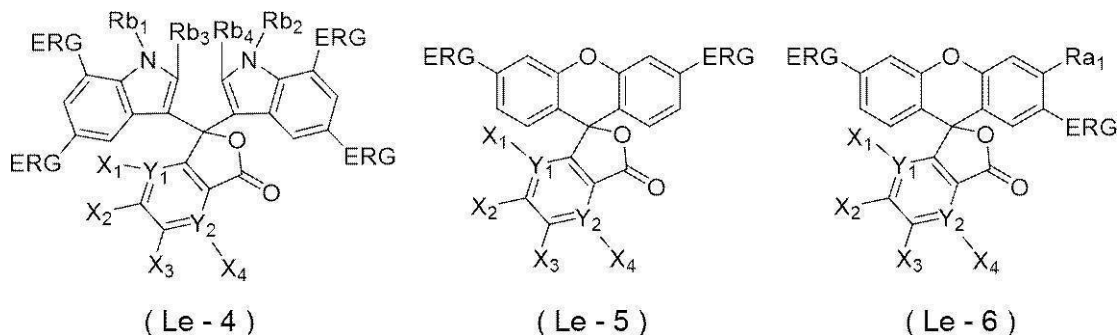
50

原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 $X_5 \sim X_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の有機基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、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す。

【0011】

〔13〕 ロイコ色素が、下記式（Le-4）～式（Le-6）のいずれかで表される化合物である、〔11〕に記載の平版印刷版原版。

〔化2〕



10

ここで、上記式（Le-4）～式（Le-6）中、

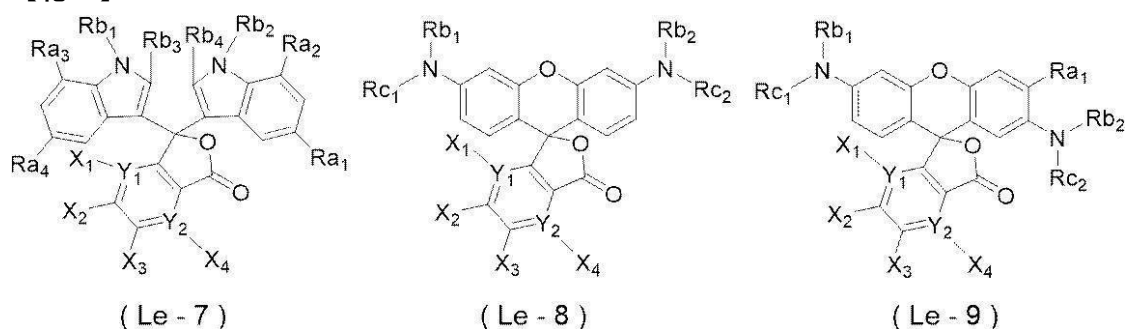
20

ERG は、それぞれ独立に電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、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す。

【0012】

〔14〕 ロイコ色素が、下記式（Le-7）～式（Le-9）のいずれかで表される化合物である、〔11〕に記載の平版印刷版原版。

〔化3〕



30

ここで、上記式（Le-7）～式（Le-9）中、

40

$X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアニリノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 $Ra_1 \sim Ra_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、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、 Rc_1 及び Rc_2 は、それぞれ独立に、アリール基を表す。

【0013】

〔15〕 上記式（Le-7）～式（Le-9）中、 $Ra_1 \sim Ra_4$ が、それぞれ独立にアルコキシ基を表す、〔14〕に記載の平版印刷版原版。

〔16〕 ロイコ色素が、上記式（Le-8）で表される化合物である、〔14〕に記載の平版印刷版原版。

50

〔17〕 上記式（Le-8）中、 $X_1 \sim X_4$ が水素原子を表し、 Y_1 及び Y_2 がCを表す、〔16〕に記載の平版印刷版原版。

〔18〕 上記式（Le-8）中、 Rb_1 及び Rb_2 が、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基である、〔16〕または〔17〕に記載の平版印刷版原版。

〔0014〕

〔19〕 画像記録層が、赤外線吸収剤、重合開始剤、および、重合性化合物を含有し、重合開始剤が、電子受容型重合開始剤、および、電子供与型重合開始剤を含む、〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔20〕 赤外線吸収剤のHOMOと電子供与型重合開始剤のHOMOとの差が、0.70eV以下である、〔19〕に記載の平版印刷版原版。

10

〔21〕 電子受容型重合開始剤のLUMOと赤外線吸収剤のLUMOとの差が、0.70eV以下である、〔19〕または〔20〕に記載の機上現像型平版印刷版原版。

〔22〕 重合性化合物が、7官能以上の重合性基を有する、〔19〕～〔21〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔23〕 重合性化合物が、10官能以上の重合性基を有する、〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の平版印刷版原版。

〔0015〕

〔24〕 〔1〕～〔23〕のいずれかに記載の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、

画像様露光された平版印刷版原版的未露光部を除去する除去工程と、を含む、平版印刷版の製造方法。

20

〔25〕 〔1〕～〔23〕のいずれかに記載の平版印刷版原版的未露光部を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、

印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版的未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程と、を含む、印刷方法。

【発明の効果】

〔0016〕

本発明によれば、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好となり、スリップ汚れの発生を抑制することができる平版印刷版原版、ならびに、それを用いた平版印刷版の製造方法および印刷方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

〔0017〕

【図1】 本発明の平版印刷版原版的の一実施形態の模式的断面図である。

【図2】 アルミニウム支持体の一実施形態の模式的断面図である。

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

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

【図5】 アルミニウム支持体の他の実施形態の模式的断面図である。

【図6】 アルミニウム支持体の作製における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

40

【発明を実施するための形態】

〔0018〕

以下、本発明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、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明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、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、そ

50

の成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

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

【0019】

[平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、陽極酸化皮膜がアルミニウム板よりも画像記録層側に位置するものである。

また、本発明の平版印刷版原版は、陽極酸化皮膜が、画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、マイクロポアによる開口率が、20～70%である。

また、本発明の平版印刷版原版は、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面（以下、単に「陽極酸化皮膜表面」とも略す。）における、波長0.2～2μmの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45が、3～25%である。

また、本発明の平版印刷版原版は、陽極酸化皮膜表面における算術平均粗さRaが、0.25～0.60μmである。

【0020】

本発明においては、上述した通り、上述した開口率を満たすマイクロポアを含有し、かつ、陽極酸化皮膜表面における急峻度a45および算術平均粗さRaがそれぞれ上述した範囲となる陽極酸化皮膜を含むアルミニウム支持体を有する平版印刷版原版を用いることにより、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好となり、スリップ汚れの発生を抑制することができる。

これは、詳細には明らかなではないが、本発明者らは以下のように推測している。

すなわち、陽極酸化皮膜が有するマイクロポアによる開口率が20～70%であることにより、インキが着肉しやすく、且つ機上現像時に除去され易くなるため、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好になったと考えられる。

また、陽極酸化皮膜表面における、急峻度a45が3～25%であり、かつ、算術平均粗さRaが0.25～0.60μmであることにより、砂目凸部のインキの引っ掛かりや堆積を抑制することになるため、平版印刷版としたときのスリップ汚れの発生を抑制することができたと考えられる。

【0021】

図1は、本発明の平版印刷版原版の一実施形態の模式的断面図である。

同図に示す平版印刷版原版10は、アルミニウム支持体12aと、下塗り層14と、画像記録層16を含む。

図2は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。アルミニウム支持体12aは、アルミニウム板18とアルミニウムの陽極酸化皮膜20a（以後、単に「陽極酸化皮膜20a」とも略す。）とをこの順で積層した積層構造を有する。なお、アルミニウム支持体12a中の陽極酸化皮膜20aが、アルミニウム板18よりも画像記録層16側に位置する。つまり、平版印刷版原版10は、アルミニウム板18、陽極酸化皮膜20a、下塗り層14、および、画像記録層16をこの順で有する。

陽極酸化皮膜20aは、その表面からアルミニウム板18側に向かってのびるマイクロポア22aを有する。なお、ここではマイクロポアという用語は、陽極酸化皮膜中のポアを表す一般的に使われる用語であり、ポアのサイズを規定するものではない。

なお、後段で詳述するように、下塗り層14は必須の構成ではなく、必要に応じて配置される層である。

10

20

30

40

50

以下、平版印刷版原版 10 の各構成について詳述する。

【0022】

〔アルミニウム板〕

アルミニウム板 18（アルミニウム支持体）は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。アルミニウム板 18 としては、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムもしくは紙が挙げられる。

【0023】

アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素元素、鉄元素、マンガン元素、銅元素、マグネシウム元素、クロム元素、亜鉛元素、ビスマス元素、ニッケル元素、および、チタン元素等があり、合金中の異元素の含有量は 10 質量%以下である。アルミニウム板 18 としては、純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは製錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含むものでもよい。

アルミニウム板 18 としては、その組成が制限されるものではなく、公知公用の素材のもの（例えば、JIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、および、JIS A 3005）を適宜利用できる。

【0024】

本発明においては、強度および電解処理の観点から、アルミニウム板 18 が、Cu を 0.05 質量%以下、Fe を 0.1～0.4 質量%、Si を 0.02～0.3 質量%含有し、残部が Al および不可避免的不純物からなるアルミニウム合金板であることが好ましい。

【0025】

また、アルミニウム板 18 の幅は 400～2000 mm 程度、厚みはおよそ 0.1～0.6 mm 程度が好ましい。この幅または厚みは、印刷機の大きさ、印刷版の大きさ、および、ユーザーの希望により適宜変更できる。

【0026】

〔陽極酸化皮膜〕

陽極酸化皮膜 20a は、陽極酸化処理によってアルミニウム板 18 の表面に一般的に作製される皮膜であって、この皮膜は、皮膜表面に略垂直であり、かつ、個々が均一に分布した極微細なマイクロポア 22a を有する。マイクロポア 22a は、画像記録層 16 側の陽極酸化皮膜 20a 表面（アルミニウム板 18 側とは反対側の陽極酸化皮膜 20a 表面）から厚み方向（アルミニウム板 18 側）に沿ってのびる。

【0027】

陽極酸化皮膜 20a 中のマイクロポア 22a の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、15～100 nm であることが好ましく、30～100 nm であることがより好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

マイクロポア 22a の平均径は、陽極酸化皮膜 20a 表面を倍率 15 万倍の電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で $N=4$ 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、 $400 \times 600 \text{ nm}^2$ の範囲に存在するマイクロポアの径（直径）を 50 箇所測定し、平均した値である。

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

【0028】

本発明においては、マイクロポア 22a の密度は特に制限されないが、画像記録層との密着性の観点から、 $400 \sim 2000 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であることが好ましく、 $500 \sim 1800 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であることがより好ましく、 $600 \sim 1500 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であることが更に好ましい。

【0029】

本発明においては、マイクロポア 22a による開口率は、20～70%であり、30～

70%が好ましく、40～65%がより好ましい。

ここで、開口率は、マイクロポア22aの平均径を2で除した平均半径を用いて算出されるマイクロポア22aの開口部の平均面積とマイクロポア22aの密度とを乗じた値（開口部総面積）、および、陽極酸化皮膜20aの表面積の値から、下記式で算出される値をいう。

開口率（%）＝100×開口部総面積／陽極酸化皮膜20aの表面積

【0030】

マイクロポア22aの深さは特に制限されないが、10～3000nmが好ましく、50～2000nmがより好ましく、300～1600nmがさらに好ましい。

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

【0031】

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

【0032】

本発明においては、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面における、波長0.2～2μmの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45は、3～25%であり、4～23%であることが好ましく、5～20%であることがより好ましい。

ここで、急峻度a45とは、表面形状を表すファクターの1つであり、以下の（1）～（3）の手順に従って求めた値である。

【0033】

（1）表面形状を測定し、3次元データを求める。

まず、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope：AFM）により、アルミニウム支持体12aの陽極酸化皮膜20a側の表面形状を測定し、3次元データを求める。

測定は、例えば、以下の条件で行う。具体的には、アルミニウム支持体12aを1cm角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際、試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY方向について150μm、Z方向について10μm、走査可能なものを使用する。カンチレバーは共振周波数120～150kHz、バネ定数12～20N/mのもの（SIEDF20、NANOPROBE社製）を用い、DFMモード（Dynamic Force Mode）で測定する。また、求めた3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求める。

計測の際は、表面の25×25μmを512×512点測定する。XY方向の分解能は1.9μm、Z方向の分解能は1nm、スキャン速度は60μm/secとする。

【0034】

（2）補正を行う。

急峻度a45の算出には、上記（1）で求められた3次元データから波長0.2～2μmの成分を選択する補正をしたものを用いる。この補正により、平版印刷版原版に用いるアルミニウム支持体のような深い凹凸を有する表面をAFMの探針で走査した場合に、探針が凸部のエッジ部分に当たって跳ねたり、深い凹部の壁面に探針の先端以外の部分が接触したりして生じるノイズを除去できる。

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

【0035】

10

20

30

40

50

(3) 急峻度 a_{45} を算出する。

上記(2)で補正して得られた3次元データ($f(x, y)$)を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を全データについて算出し、傾斜度分布曲線を求める。一方で、微小三角形の面積の総和を求めて実面積とする。傾斜度分布曲線より、実面積に対する傾斜度45度以上の部分の面積の割合である急峻度 a_{45} (単位%)を算出する。

【0036】

原子間力顕微鏡を用いて、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面の $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ の範囲を 512×512 点測定して得られる3次元データから近似三点法により得られる実面積 S_x と、幾何学的測定面積 S_0 とから、下記式(i)により求められる値である比表面積 ΔS の範囲は特に制限されないが、15%以上の場合が多く、耐汚れ性、放置払い性および画像視認性がより優れる点で、20%以上が好ましく、20~40%がより好ましく、25~35%がさらに好ましい。

$$\Delta S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100 (\%) \cdots (i)$$

【0037】

上記 ΔS の測定は、まず、上記急峻度 a_{45} を算出する際に実施する(1)と同様の手順に従って、3次元データ($f(x, y)$)を得る。

次に、上記で求められた3次元データ($f(x, y)$)を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積 S_x とする。表面積差 ΔS は、得られた実面積 S_x と幾何学的測定面積 S_0 とから、上記式(i)により求められる。

【0038】

本発明においては、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面における算術平均粗さ R_a は、 $0.25 \sim 0.60\mu\text{m}$ であり、 $0.30 \sim 0.60\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.35 \sim 0.55\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

ここで、算術平均粗さ R_a は、触針式粗さ計(Surfcom575)にて、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面を2次元粗さの測定を行い、ISO04287に規定されている平均粗さ R_a を以下の測定条件にて5回測定し、その平均値を採用する。

<測定条件>

カットオフ値: 0.8mm

傾斜補正: FLAT-ML

測定長: 3mm

走査速度: $0.3\text{mm}/\text{sec}$

触診先端径: $2\mu\text{m}$

【0039】

本発明においては、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面における、算術平均粗さ R_a の値に対する急峻度 a_{45} の値の割合、すなわち、比率(a_{45}/R_a)が9~80であることが好ましく、20~70であることがより好ましく、20~50であることが更に好ましい。

【0040】

本発明においては、平版印刷版としたときの耐刷性がより良好となる理由から、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面の $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の範囲を測定して得られる、中心線からの深さが $0.7\mu\text{m}$ 以上である凹部(以下、「特定凹部」とも略す。)の密度が、900個以下であることが好ましく、400~900個であることがより好ましく、500~850個であることが更に好ましい。

ここで、特定凹部の密度は、以下のようにして測定した値をいう。

まず、非接触三次元粗さ計(例えば、VertScan、(株)菱化システム製)を用いて、陽極酸化皮膜表面の $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の範囲を、非接触で、分解能 $0.01\mu\text{m}$ で走査して3次元データを求める。

次いで、得られた3次元データをソフトウェア(例えば、SXビュア、(株)菱化システム製)を用いて画像解析し、得られる中心線からの深さが $0.70\mu\text{m}$ 以上である凹部

10

20

30

40

50

の個数を求める。

【0041】

本発明においては、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面にAl-Fe系金属間化合物が析出されてなり、かつ、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面におけるAl-Fe系金属間化合物の円相当直径が0.5~3.0μmであり、Al-Fe系金属間化合物のうち、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面における円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物の密度が3000個/mm²以上であることが好ましい。

ここで、Al-Fe系金属間化合物としては、具体的には、例えば、Al₃Fe、Al₆Fe、Al_mFe、α-AlFeSi、β-AlFeSi等が挙げられる。

また、金属間化合物の密度は、以下に示す方法で測定する。

まず、陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面について、その表面の油分をアセトンでふき取ったものを測定試料として用いる。

次に、走査型電子顕微鏡（PC-SEM7401F、日本電子社製）を用い、加速電圧を12.0kV、倍率2000倍の条件で、アルミニウム合金板表面の反射電子像を撮影する。

次いで、得られた反射電子像から任意に選んだ5箇所の画像をJPEG形式で保存し、MS-Paint（マイクロソフト社製）を用いてbmf（ビットマップファイル）形式に変換する。

このbmf形式ファイルを画像解析ソフトImageFactory Ver. 3.2日本語版（旭ハイテック社製）に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径（等価円直径）を指定して粒度分布を得る。

この粒度分布の結果から、円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物の密度を算出する。なお、この算出は、5箇所の画像データ（粒度分布）の各々から算出した密度の平均値を百の位で四捨五入して行う。

【0042】

〔下塗り層〕

下塗り層14は、アルミニウム支持体12aと画像記録層16との間に配置される層であり、両者の密着性を向上させる。なお、上述したように、下塗り層14は、必要に応じて設けられる層であり、平版印刷版原版に含まれていなくてもよい。

【0043】

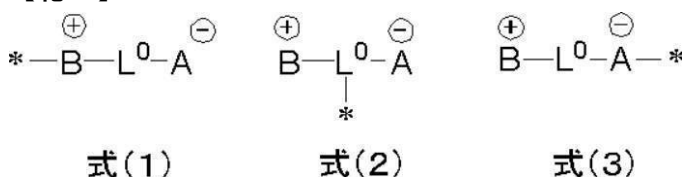
下塗り層の構成は特に制限されないが、耐汚れ性および放置払い性がより優れる点から、ベタイン構造を含む化合物を含むことが好ましい。

まず、ベタイン構造とは、少なくとも1つのカチオンと少なくとも1つのアニオンとを有する構造をいう。なお、通常、カチオンの数とアニオンの数とは等しく、全体として中性であるが、本発明では、カチオンの数とアニオンの数とが等しくない場合は、電荷を打ち消すために、必要な量のカウンターイオンを有することも、ベタイン構造とする。

ベタイン構造は、次に示す式（1）で表される構造、式（2）で表される構造、および、式（3）で表される構造のいずれかであることが好ましい。

【0044】

〔化4〕



【0045】

式中、A⁻はアニオンを有する構造を表し、B⁺はカチオンを有する構造を表し、L⁰は連結基を表す。*は、連結部位（連結位置）を表す。

A⁻は、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、および、ホスフィナート等

のアニオンを有する構造を表すことが好ましく、 B^+ は、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、および、スルホニウム等のカチオンを有する構造を表すことが好ましい。

【0046】

L^0 は、連結基を表す。式(1)および式(3)においては、 L^0 としては二価の連結基が挙げられ、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが好ましい。式(2)においては、 L^0 としては三価の連結基が挙げられる。

上記連結基は、後述の有してもよい置換基の炭素数を含めて、炭素数30以下の連結基であることが好ましい。

上記連結基の具体例としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10）、並びに、フェニレン基およびキシリレン基等のアリーレン基（好ましくは炭素数5～15、より好ましくは炭素数6～10）が挙げられる。

【0047】

なお、これらの連結基は、置換基をさらに有していてもよい。

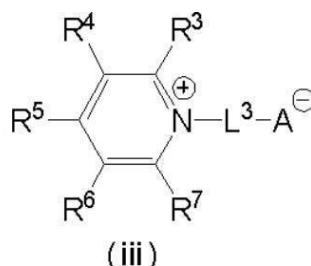
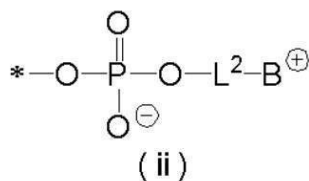
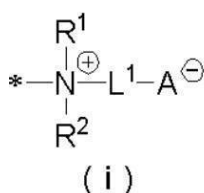
置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、および、ジアリールアミノ基が挙げられる。

【0048】

ベタイン構造としては、耐刷性、耐汚れ性、放置払い性、および、画像視認性の少なくとも1つがより優れる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも略す。）で、式(i)で表される構造、式(ii)で表される構造、または、式(iii)で表される構造が好ましく、式(i)で表される構造がより好ましい。＊は、連結部位を表す。

【0049】

【化5】



【0050】

式(i)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロ環基を表し、 R^1 と R^2 とは互いに連結し、環構造を形成してもよい。

環構造は、酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。環構造としては、5～10員環が好ましく、5または6員環がより好ましい。

R^1 および R^2 中の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

R^1 および R^2 として、本発明の効果がより優れる点で、水素原子、メチル基、または、エチル基が好ましい。

【0051】

L^1 は、二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

L^1 としては、炭素数3～5の直鎖アルキレン基が好ましい。

【0052】

式(i)において、 A^- は、アニオンを有する構造を表し、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、または、ホスフィナートが好ましい。

10

20

30

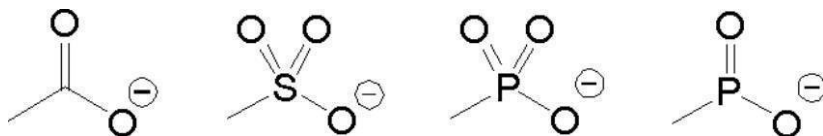
40

50

具体的には、以下の構造が挙げられる。

【0053】

【化6】



【0054】

式(i)において、 L^1 が炭素数4または5の直鎖アルキレン基であり、かつ、 A^- がスルホナートである組み合わせが好ましく、 L^1 が炭素数4の直鎖アルキレン基であり、かつ、 A^- がスルホナートである組み合わせがより好ましい。

10

【0055】

式(ii)において、 L^2 は、二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

B^+ は、カチオンを有する構造を表し、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、または、スルホニウムを有する構造が好ましい。中でも、アンモニウムまたはホスホニウムを有する構造が好ましく、アンモニウムを有する構造がより好ましい。

カチオンを有する構造としては、例えば、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、ベンジルジメチルアンモニオ基、ジエチルヘキシルアンモニオ基、(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニオ基、ピリジニオ基、N-メチルイミダゾリオ基、N-アクリジニオ基、トリメチルホスホニオ基、トリエチルホスホニオ基、および、トリフェニルホスホニオ基が挙げられる。

20

【0056】

式(iii)において、 L^3 は二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

A^- は、アニオンを有する構造を表し、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、または、ホスフィナートが好ましく、その詳細および好ましい例は、式(i)における A^- と同様である。

30

$R^3 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基（好ましくは炭素数1~30）を表し、 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つは、連結部位を表す。

連結部位である $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つは、 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つとしての置換基を介して化合物中の他の部位へ連結してもよいし、単結合により化合物中の他の部位へ直結してもよい。

【0057】

$R^3 \sim R^7$ で表される置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、並びに、シリル基が挙げられる。

40

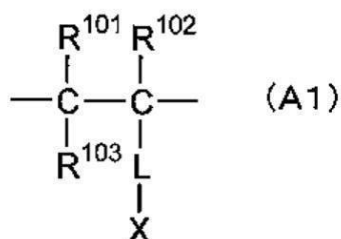
【0058】

50

上記化合物は、本発明の効果がより優れる点で、ベタイン構造を有する繰り返し単位を含む高分子（以後、単に「特定高分子」とも略す。）であることが好ましい。ベタイン構造を有する繰り返し単位としては、式（A1）で表される繰り返し単位が好ましい。

【0059】

【化7】



10

【0060】

式中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表す。Lは、単結合、または、二価の連結基を表す。

二価の連結基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが挙げられる。

【0061】

上記組み合わせからなるLの具体例を、以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がXに結合する。

20

L1： $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基-

L2： $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基-

L3： $-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の脂肪族基-

L4： $-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の芳香族基-

L5： $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基-

L6： $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基-

L7： $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基- $\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基-

L8： $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基- $\text{O}-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基-

L9： $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基- $\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基-

30

L10： $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基- $\text{O}-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基-

L11： $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基- $\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基-

L12： $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基- $\text{O}-\text{CO}-$ 二価の芳香族基-

L13： $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基- $\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基-

L14： $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基- $\text{O}-\text{CO}-$ 二価の芳香族基-

L15： $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基- $\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の脂肪族基-

L16： $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基- $\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の脂肪族基-

【0062】

二価の脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、および、アルキニレン基が挙げられる。

40

二価の芳香族基としては、アリール基が挙げられ、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。

【0063】

Xは、ベタイン構造を表す。Xは、上述した式（i）で表される構造、式（ii）で表される構造、または、式（iii）で表される構造が好ましい。

特に、式（A1）においては、LはL1またはL3であり、Xは式（i）で表される構造であり、式（i）中のA⁻がスルホナート基である組み合わせが好ましい。

【0064】

特定高分子中におけるベタイン構造を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されず、20～95質量%の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する

50

全繰り返し単位に対して、50～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましい。

【0065】

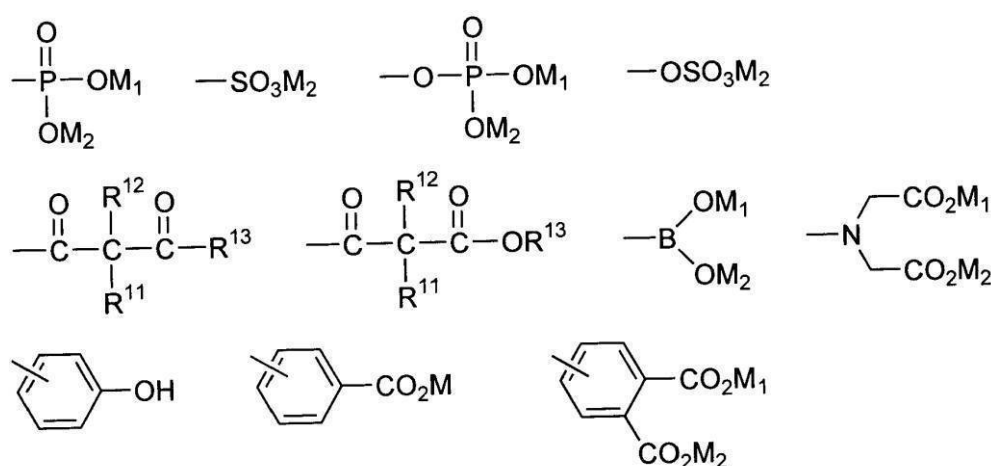
特定高分子は、上記ペタイン構造を有する繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

特定高分子は、アルミニウム支持体12aの表面と相互作用する構造（以後、単に「相互作用構造」とも略す。）を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

相互作用構造としては、例えば、カルボン酸構造、カルボン酸塩構造、スルホン酸構造、スルホン酸塩構造、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、リン酸エステル塩構造、β-ジケトン構造、および、フェノール性水酸基が挙げられ、例えば、
 下記に示す式で表される構造が挙げられる。中でも、カルボン酸構造、カルボン酸塩構造、スルホン酸構造、スルホン酸塩構造、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、または、リン酸エステル塩構造が好ましい。

【0066】

【化8】



【0067】

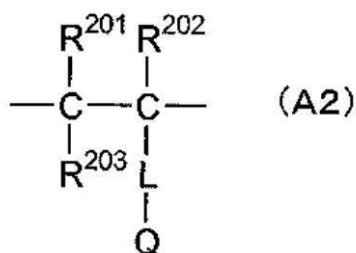
上記式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、または、アルケニル基を表し、 M 、 M_1 および M_2 は、それぞれ独立に、水素原子、金属原子（例えば、 Na 、 Li 等のアルカリ金属原子）、または、アンモニウム基を表す。 B は、ホウ素原子を表す。

【0068】

相互作用構造を有する繰り返し単位は、式(A2)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0069】

【化9】



【0070】

式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素

数 1～6)、または、ハロゲン原子を表す。

L は、単結合、または、二価の連結基を表す。二価の連結基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが挙げられる。

組み合わせからなる L の具体例としては、上記式 (A 1) と同じもの、および、下記 L 17 および L 18 が挙げられる。

L 17: $-\text{CO}-\text{NH}-$

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

L 1～L 18 の中では、L 1～L 4、L 17、または、L 18 が好ましい。

Q は相互作用構造を表し、好ましい態様は上述したものと同一である。

10

【0071】

特定高分子中における相互作用構造を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する全繰り返し単位に対して、1～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。

【0072】

特定高分子は、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

ラジカル重合性基としては、付加重合可能な不飽和結合基（例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリロニトリル基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基、および、アルキニル基）、および、連鎖移動が可能な官能基（メルカプト基等）が挙げられる。

20

ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含む特定高分子は、特開 2001-312068 号公報に記載の方法でラジカル重合性基を導入することで得ることができる。ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含む特定高分子を用いることにより、未露光部では優れた現像性を発現し、露光部では重合によって現像液の浸透性が抑制され、アルミニウム支持体 12a と画像記録層 16 との間の接着性および密着性がさらに向上する。

【0073】

特定高分子中におけるラジカル重合性基を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する全繰り返し単位に対して、1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。

【0074】

30

下塗り層 14 中における上記ベタイン構造を有する化合物の含有量は特に制限されないが、下塗り層全質量に対して、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。上限としては、100質量%が挙げられる。

【0075】

なお、上記では、ベタイン構造を有する化合物を含む下塗り層 14 について述べたが、下塗り層は他の化合物を含む形態であってもよい。

例えば、下塗り層は、親水性基を有する化合物を含む形態であってもよい。親水性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。

親水性基を有する化合物は、さらに、ラジカル重合性基を有していてもよい。

【0076】

40

〔画像記録層〕

画像記録層 16 としては、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることが好ましい。

以下、画像記録層 16 の各構成成分について説明する。

【0077】

<赤外線吸収剤>

画像記録層 16 は、赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

赤外線吸収剤は、750～1400nm の波長域に極大吸収を有することが好ましい。特に、機上現像型の平版印刷版原版では、白灯下の印刷機で機上現像される場合があるため、白灯の影響の受けにくい 750～1400nm の波長域に極大吸収を有する赤外線吸

50

収剤を用いることにより、現像性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

赤外線吸収剤としては、染料または顔料が好ましい。

【0078】

染料としては、市販の染料、および、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知の染料が挙げられる。

染料としては、具体的には、シアニン色素、ロイコ色素、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、および、インドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素、ロイコ色素またはインドレニンシアニン色素が好ましく、シアニン色素またはロイコ色素がより好ましい。

【0079】

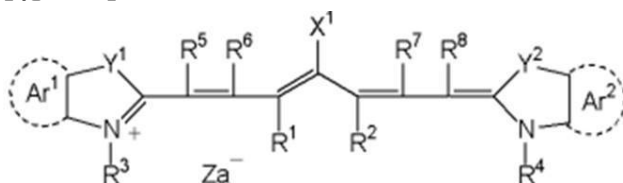
（シアニン色素）

シアニン色素としては、下記式（a）で表されるシアニン色素が好適に挙げられる。

式（a）

【0080】

【化10】

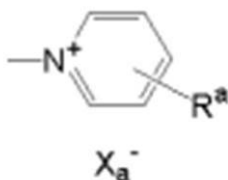


【0081】

式（a）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)$ （ R^{10} ）、 $-X^2-L^1$ 、または、以下に示す基を表す。

【0082】

【化11】



【0083】

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基、アルキル基、または、水素原子を表し、 R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。中でも、フェニル基が好ましい。

X^2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 L^1 はヘテロ原子（N、S、O、ハロゲン原子、Se）を含んでもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。

Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、また、ハロゲン原子を表す。

【0084】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。また、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環を形成してもよく、環を形成する際は5員環または6員環を形成していることが好ましい。

Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基（例えば、アルキル基）を有してもよい芳香族炭化水素基を表す。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環基またはナフタレン環基が好ましい。

Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、硫黄原子または炭素数12個以下のジアルキルメチレン基を表す。

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、置換基（例えば、アルコキシ基）を有していても

よい炭素数 20 個以下の炭化水素基を表す。

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 12 個以下の炭化水素基を表す。

また、 Za^- は、対アニオンを表す。ただし、式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。 Za^- としては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、および、スルホン酸イオンが挙げられ、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、または、アリールスルホン酸イオンが好ましい。

【0085】

(ロイコ色素)

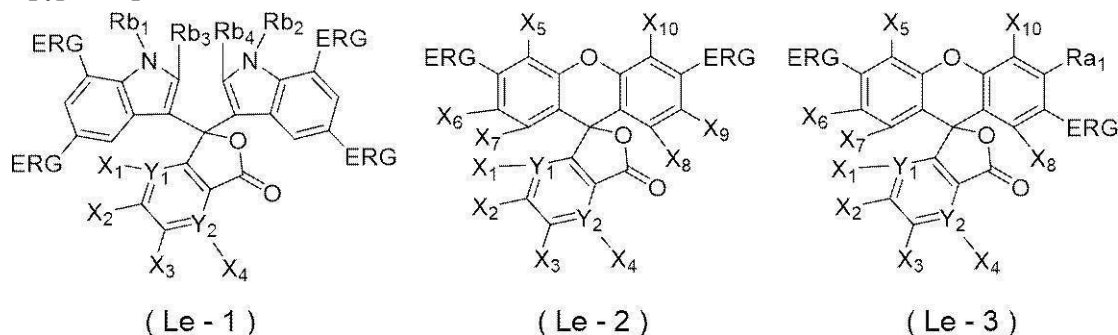
上記ロイコ色素としては、ロイコ構造を有する色素であれば、特に制限はないが、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素であることが好ましい。

【0086】

更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式 (Le-1) ~ 式 (Le-3) のいずれかで表される化合物であることが好ましく、下記式 (Le-2) で表される化合物であることがより好ましい。

【0087】

【化12】



【0088】

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

【0089】

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

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

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

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

10

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

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

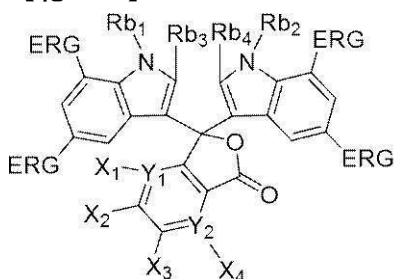
【0090】

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

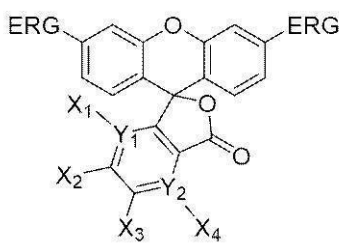
20

【0091】

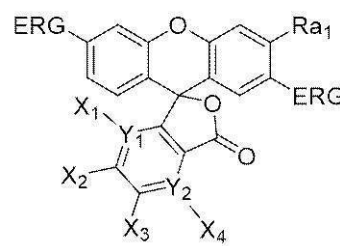
【化13】



(Le-4)



(Le-5)



(Le-6)

30

【0092】

式 (Le-4) ～式 (Le-6) 中、ERGは、それぞれ独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアミノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、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す。

40

【0093】

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

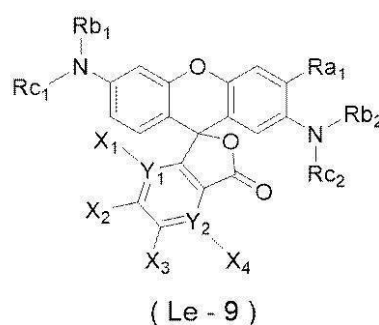
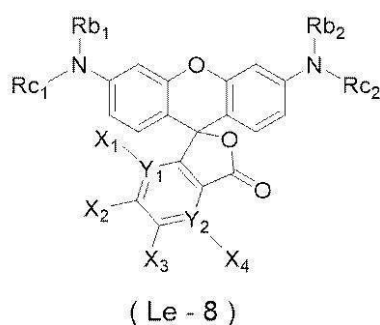
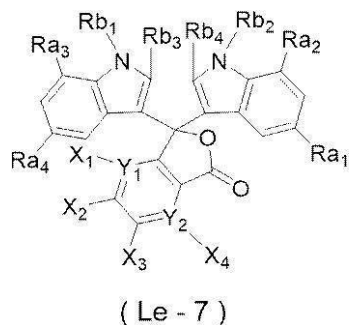
【0094】

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

50

【0095】

【化14】



10

【0096】

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

【0097】

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

20

式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) における $Ra_1 \sim Ra_4$ は、それぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) における $Rb_1 \sim Rb_4$ は、それぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) における Rc_1 及び Rc_2 は、それぞれ独立に、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、フェニル基、又は、アルキルフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

30

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

更に、式 (Le-8) において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、 Rb_1 及び Rb_2 が、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

【0098】

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

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

40

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

【0099】

また、式 (Le-1) ~ 式 (Le-9) における一価の有機基、アルキル基、アリール基、ジアルキルアニリノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基等の各基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基

50

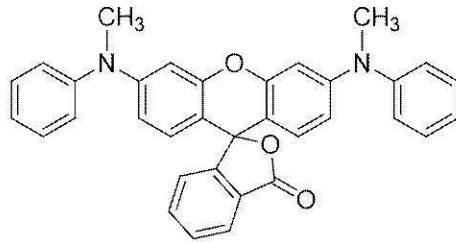
、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、これら置換基は、更にこれら置換基により置換されていてもよい。

【0100】

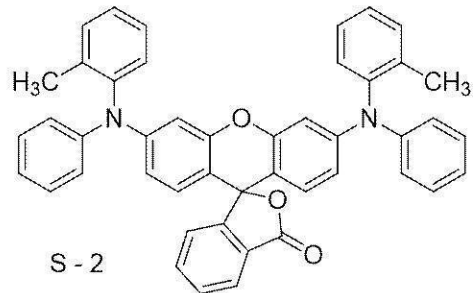
好適に用いられる上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素の具体例としては、以下の化合物（S-1～S-15）が挙げられる。

【0101】

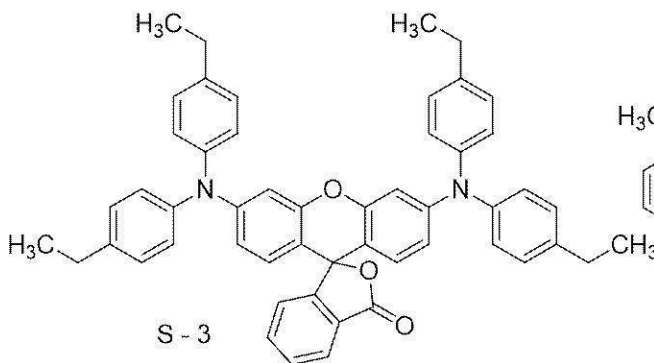
【化15】



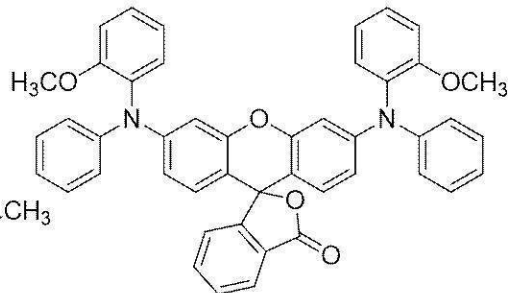
S-1



S-2



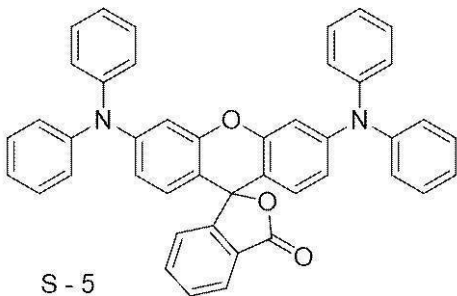
S-3



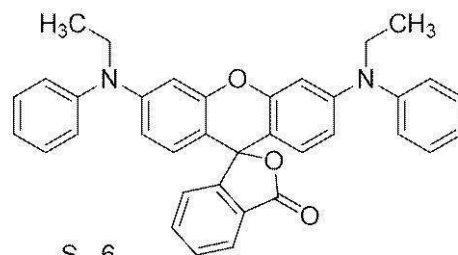
S-4

【0102】

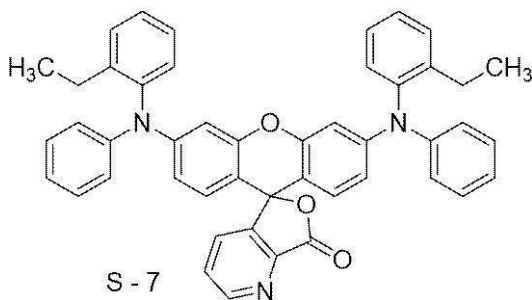
【化16】



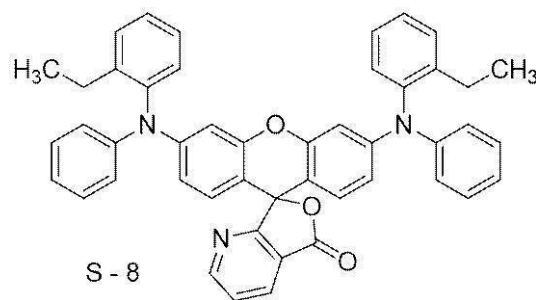
S-5



S-6



S-7



S-8

【0103】

10

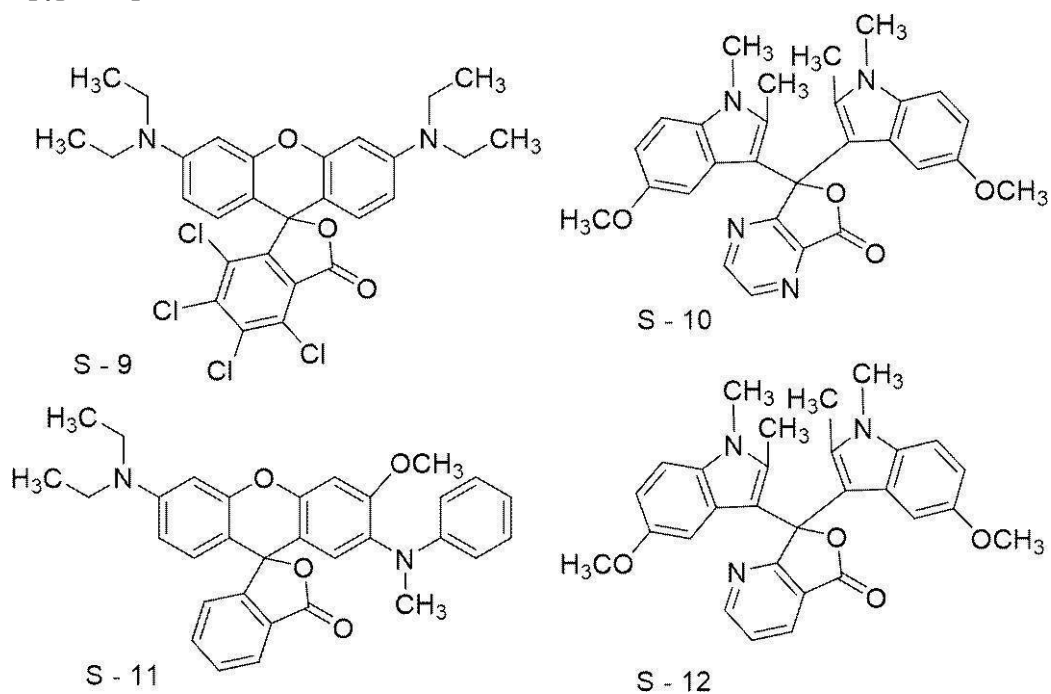
20

30

40

50

【化 17】

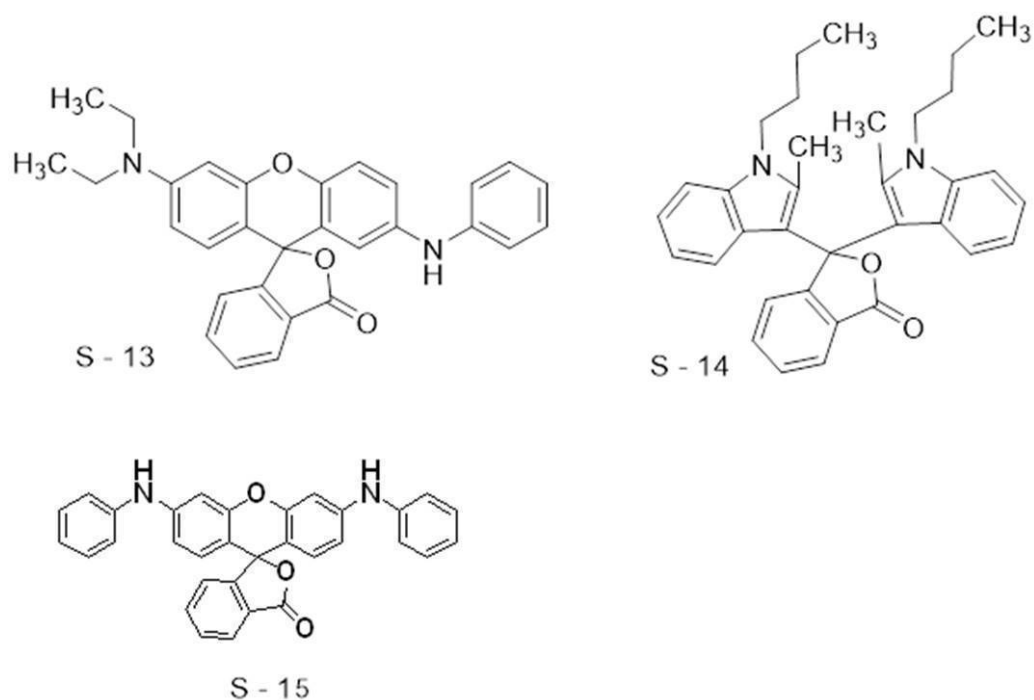


10

20

【0104】

【化 18】



30

40

【0105】

上記赤外線吸収染料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。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。

【0106】

赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層16全質量に対して、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましい。

【0107】

<重合開始剤>

50

画像記録層 16 は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、光、熱またはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始する化合物（いわゆる、ラジカル重合開始剤）が好ましい。重合開始剤としては、例えば、光重合開始剤、および、熱重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤としては、具体的には、特開 2009-255434 号公報の段落 [0115] ~ [0141] に記載される重合開始剤が使用できる。

なお、重合開始剤として、反応性および安定性の点から、オキシムエステル化合物、または、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、および、スルホニウム塩等のオニウム塩が好ましい。

【0108】

本発明においては、重合性開始剤として、電子受容型重合開始剤および／または電子供与型重合開始剤を含むことが好ましく、電子受容型重合開始剤および電子供与型重合開始剤をいずれも含むことがより好ましい。

【0109】

（電子受容型重合開始剤）

電子受容型重合開始剤は、光、熱又はその両方のエネルギーによりラジカルやカチオン等の重合開始種を発生する化合物であって、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを適宜選択して用いることができる。

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

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

電子受容型重合開始剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

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

【0110】

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

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

(c) アゾ化合物としては、例えば、特開平 8-108621 号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

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

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

(f) アジド化合物としては、例えば、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

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

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

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

【0111】

上記電子受容型重合開始剤の中でも好ましいものとして、硬化性の観点から、オキシムエステル化合物及びオニウム化合物が挙げられる。中でも、耐刷性、特に、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を用いた場合の耐刷性(以下、

10

20

30

40

50

「UV耐刷性」とも略す。)の観点から、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物又はアジニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩化合物又はスルホニウム塩化合物がより好ましく、ヨードニウム塩化合物が更に好ましい。

これら化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0112】

ヨードニウム塩化合物の例としては、ジアリールヨードニウム塩化合物が好ましく、特に電子供与性基、例えば、アルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩化合物がより好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩化合物が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシロキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシロキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4-オクチロキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチロキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

【0113】

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

【0114】

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

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

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

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

【0115】

10

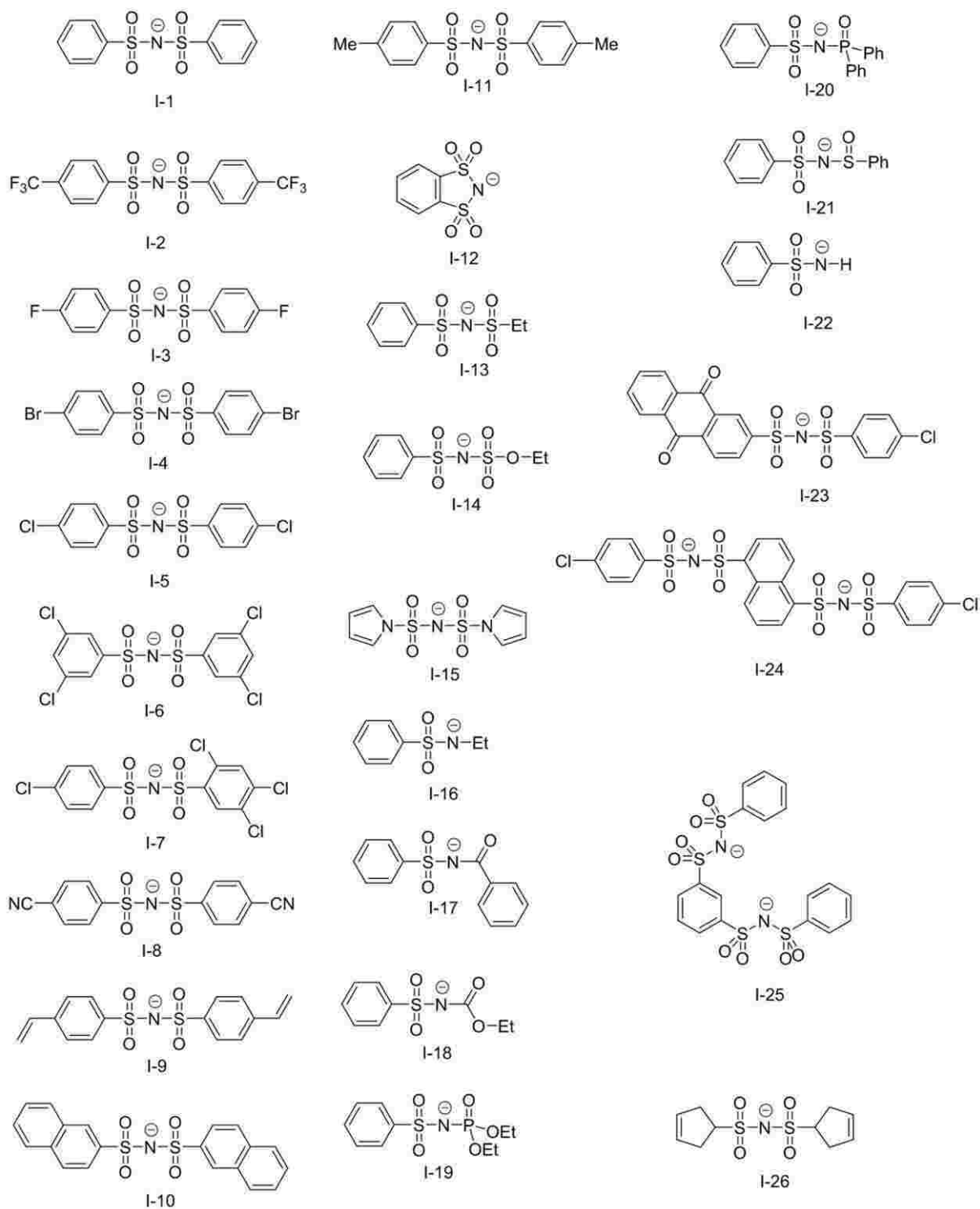
20

30

40

50

【化 1 9】



【0 1 1 6】

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

【0 1 1 7】

10

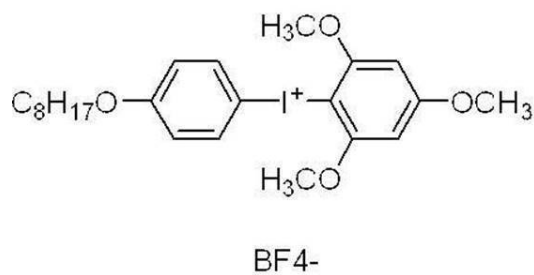
20

30

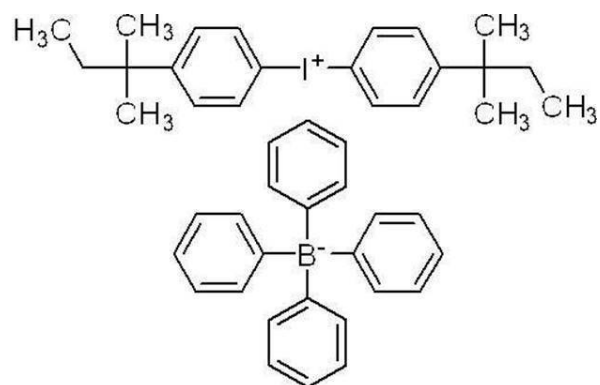
40

50

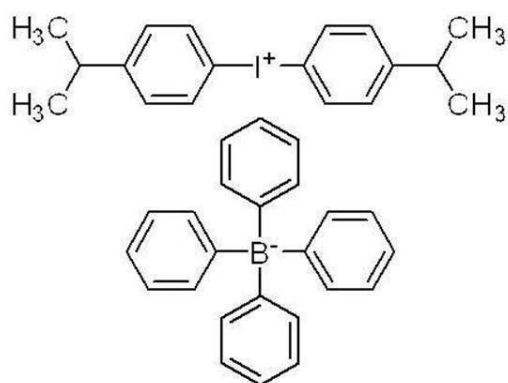
【化 2 0】



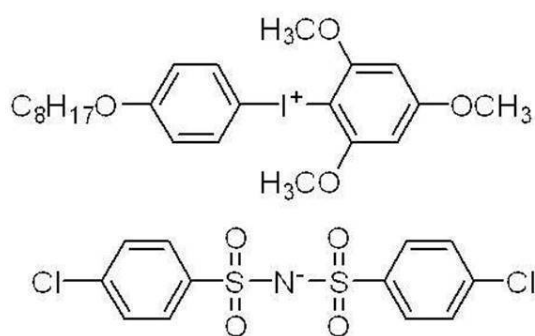
(IA-1)



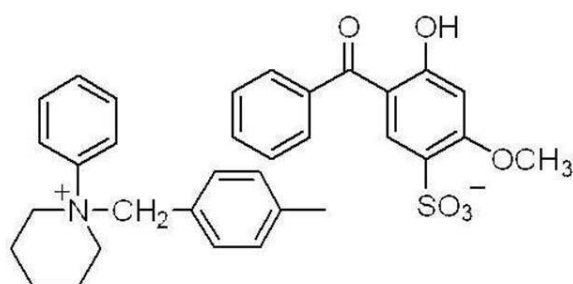
(IA-2)



(IA-3)



(IA-4)



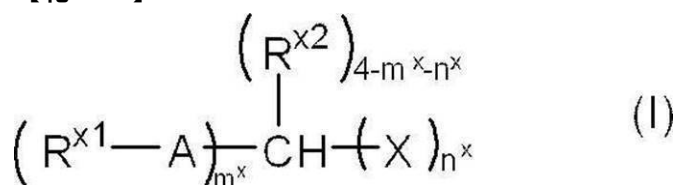
(IA-5)

【 0 1 1 8】

また、上記電子受容型重合開始剤は、発色性、露光後経時発色性、得られる平版印刷版原版の現像性、及び、平版印刷版としたときのUV耐刷性の観点から、下記式(I)で表される化合物を好適に用いることができる。

【 0 1 1 9】

【化 2 1】



【 0 1 2 0】

式中、Xはハロゲン原子を表し、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨ

10

20

30

40

50

ウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

Aは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{PO}-$ 及び $-\text{PO}_2-$ よりなる群から選ばれる2価の連結基を表す。これらのうち、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び $-\text{SO}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CO}-$ 及び $-\text{SO}_2-$ が特に好ましい。 $\text{R}^{\text{X}1}$ 及び $\text{R}^{\text{X}2}$ はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～20までの1価の炭化水素基を表す。

炭化水素基を構成する炭化水素としては、特開2002-162741号公報の段落0013～段落0014に記載の炭化水素等を挙げることができるが、具体的には、炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、ノナン、デカン、オクタデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、デカヒドロナフタレン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプタデセン、2-ブテン、2-ヘキセン、4-ノネン、7-テトラデセン、ブタジエン、ピペリレン、1,9-デカジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ノルボルニレン、オクタヒドロナフタレン、ピシクロ[2.2.1]ヘプター-2,5-ジエン、アセチレン、1-プロピン、2-ヘキシン等の炭素数1から30までの脂肪族炭化水素；ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、インデン、フルオレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

このような炭化水素基を構成する炭素原子は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で1個以上置換されてもよい。

【0121】

置換基としては水素を除く、1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、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、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、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、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、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、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスル

フィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N，N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N，N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONH}\text{SO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONH}\text{SO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})_2$)、ジアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、ジヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{OH})_2$) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{OH})$) 及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})(\text{OH})$) 及びその共役塩基基、アリール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

これら置換基は可能であるならば置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基はさらに置換されていてもよい。

好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられる。

【0122】

m^x 及び n^x はそれぞれ 1～3 までの整数を表す。ただし、 $m^x + n^x = 2 \sim 4$ である。感度の点で $m^x = 1$ 及び $n^x = 3$ 、又は、 $m^x = 2$ 及び $n^x = 2$ であることが好ましい。 m^x 及び n^x が 2 以上である場合には、 $(R1-A)$ 及び X はそれぞれ異なってもよい。また、 $m^x = 1$ 、及び、 $n^x = 1$ である場合にも R^{x2} は互いに異なってもよい。

上記式 (I) で表される化合物の中でも、下記式 (II) 及び (III) で表される化合物は、視認性に優れるため好ましい。

【0123】

10

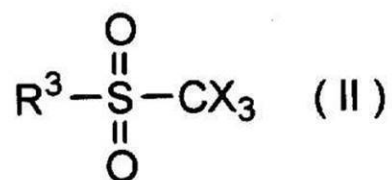
20

30

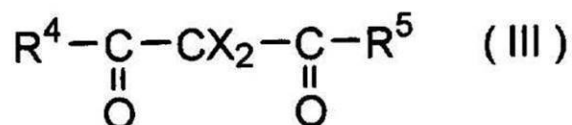
40

50

【化 2 2】



10



【0 1 2 4】

式 (II) 及び (III) において、X は式 (I) におけるものと同義であり、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 20 までの 1 価の炭化水素基を表す。

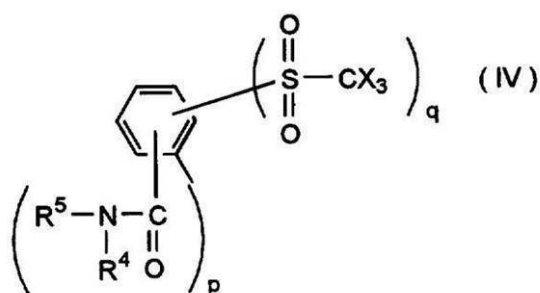
ここで、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、アリール基であることが好ましく、アリール基がアミド基で置換されているものは、感度と保存性のバランスに優れるためさらに好ましい。

20

下記式 (II) 及び (III) で表される化合物の中でも、式 (IV) で表される化合物が特に好ましい。

【0 1 2 5】

【化 2 3】



30

【0 1 2 6】

式 (IV) において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 までの 1 価の炭化水素基を表す。p 及び q は 1 から 5 までの整数を表す。ただし、 $p + q = 2 \sim 6$ である。

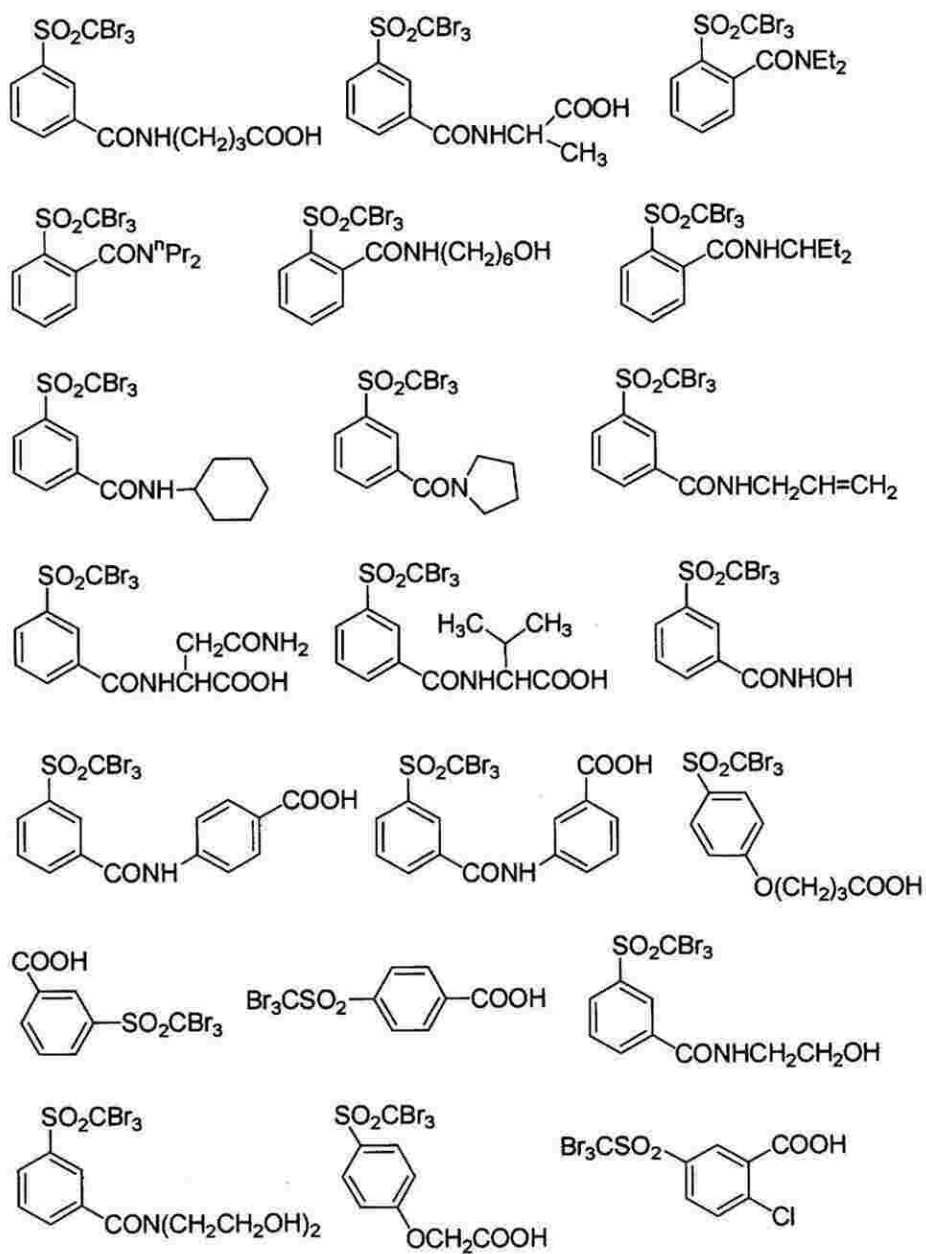
40

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

【0 1 2 7】

50

【化 2 4】



【 0 1 2 8 】

10

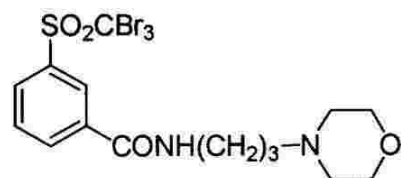
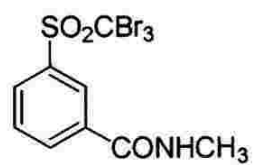
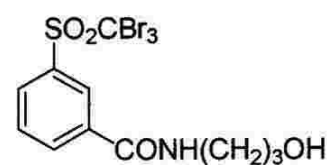
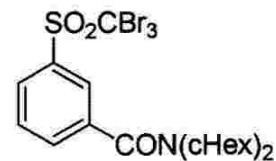
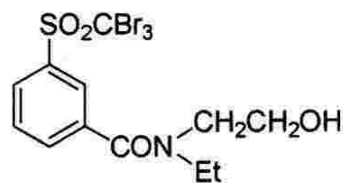
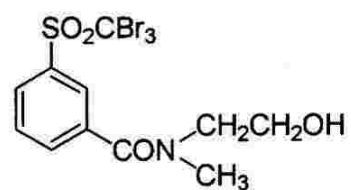
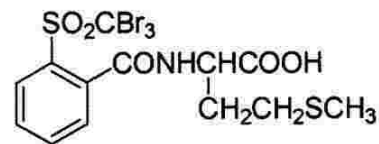
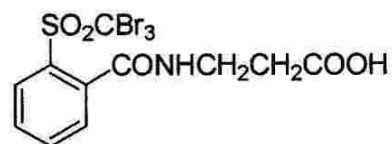
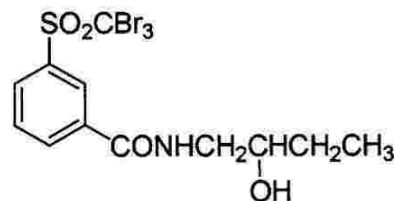
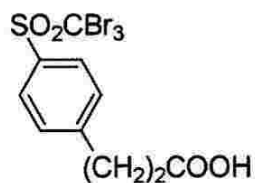
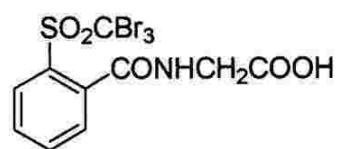
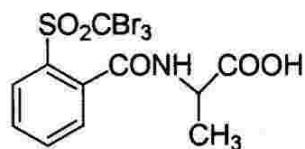
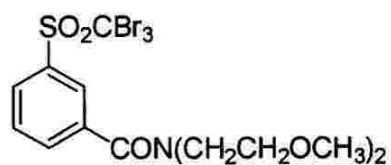
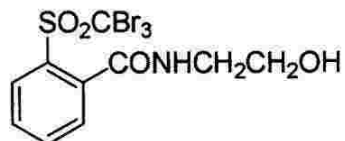
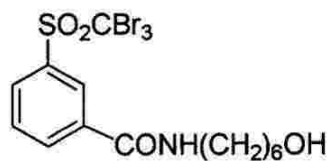
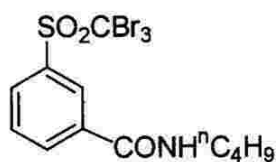
20

30

40

50

【化 2 5】



【 0 1 2 9】

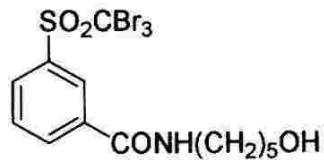
10

20

30

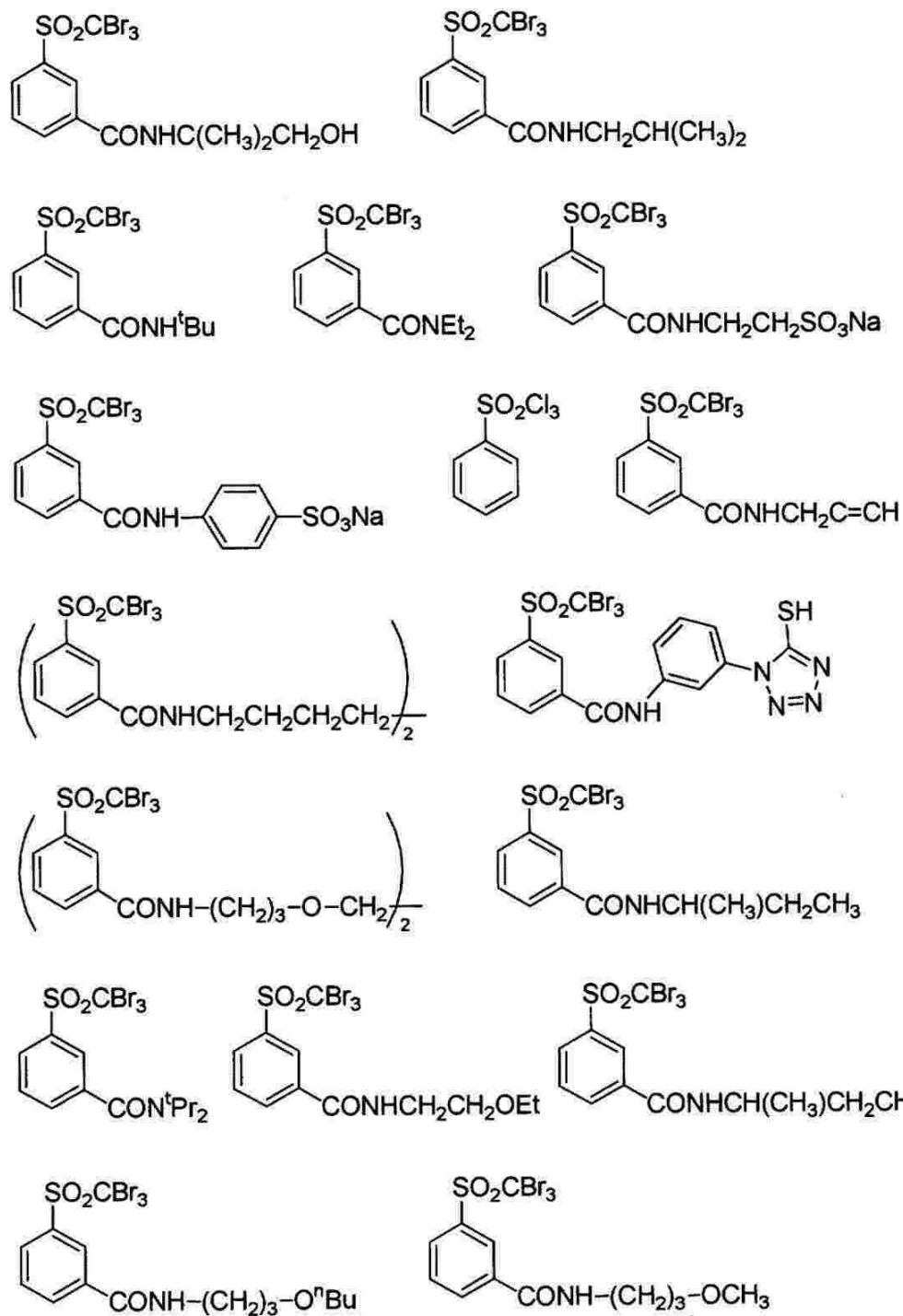
40

50



50

【化 2 7】



10

20

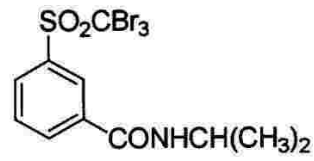
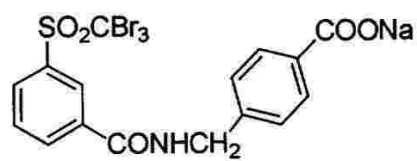
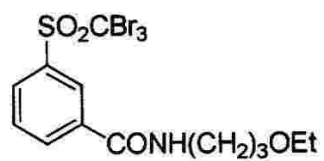
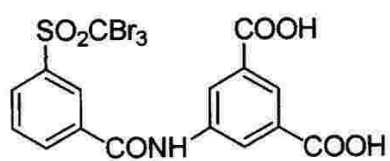
30

40

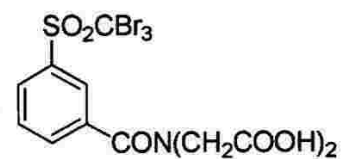
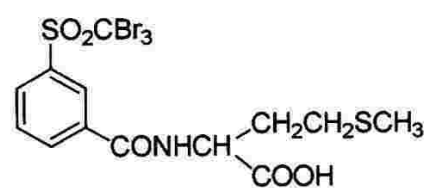
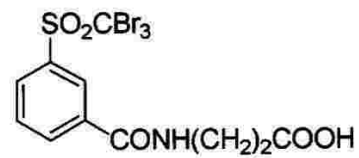
【 0 1 3 1】

50

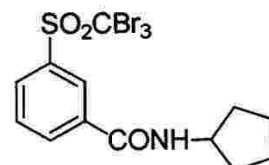
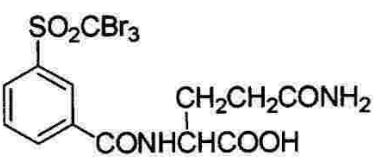
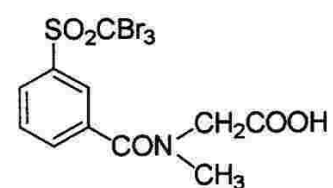
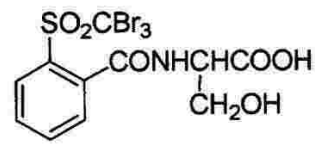
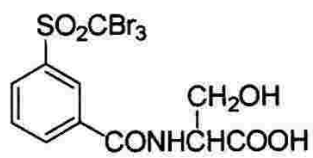
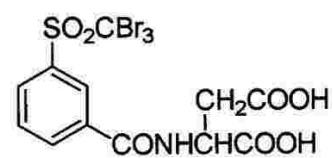
【化 2 8】



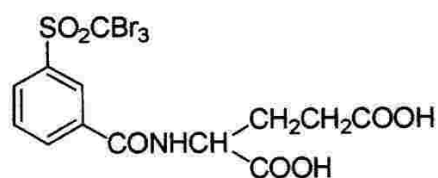
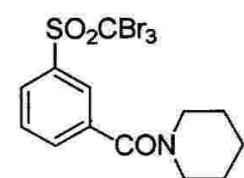
10



20



30

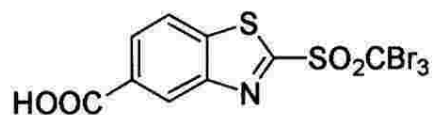
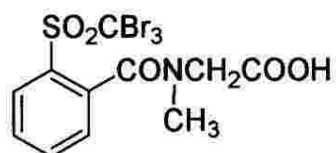


40

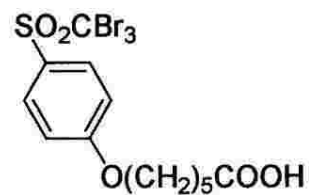
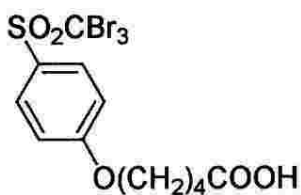
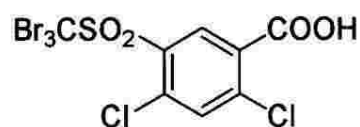
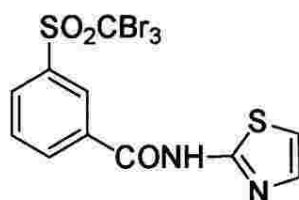
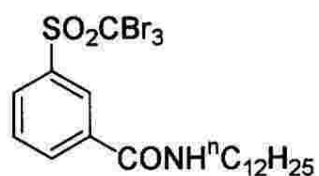
【 0 1 3 2】

50

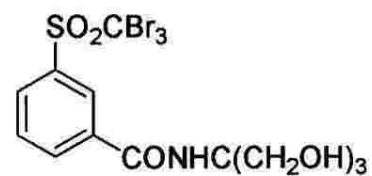
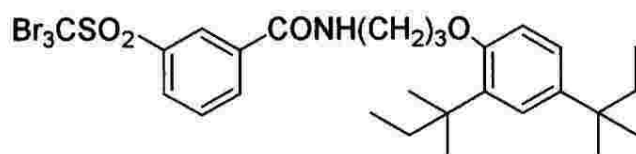
【化 2 9】



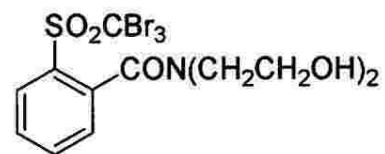
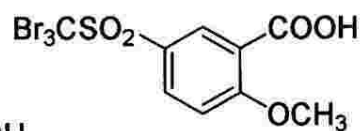
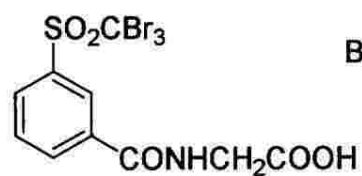
10



20



30

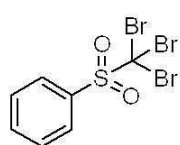


【 0 1 3 3】

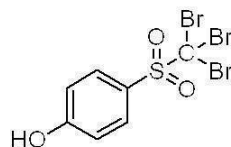
40

50

【化 3 0】



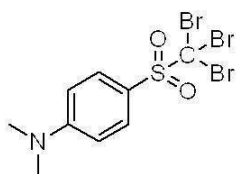
(IS-1)



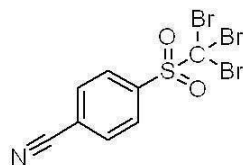
(IS-2)



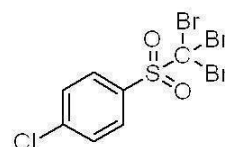
(IS-3)



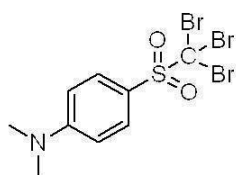
(IS-4)



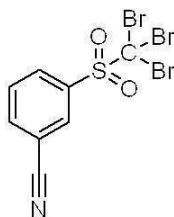
(IS-5)



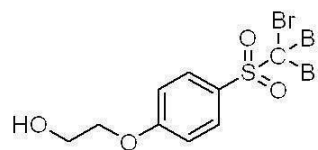
(IS-6)



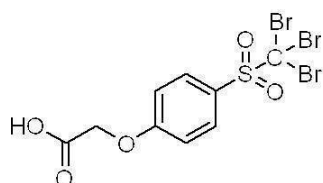
(IS-7)



(IS-8)



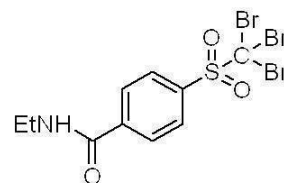
(IS-9)



(IS-10)



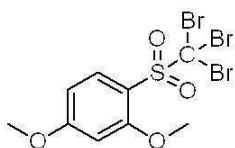
(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

【 0 1 3 4】

電子受容型重合開始剤の最低空軌道（LUMO）は、耐薬品性及びUV耐刷性の観点から、 -3.00 eV 以下であることが好ましく、 -3.02 eV 以下であることがより好ましい。

また、下限としては、 -3.80 eV 以上であることが好ましく、 -3.60 eV 以上であることがより好ましい。

【 0 1 3 5】

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

10

20

30

40

50

・ 8 質量%～20 質量%であることが特に好ましい。

【0136】

(電子供与型重合開始剤)

重合開始剤は、平版印刷版における耐薬品性、及び、UV 耐刷性の向上に寄与する観点から、電子供与型重合開始剤を更に含むことが好ましく、電子供与型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤の両方を含むことがより好ましい。

電子供与型重合開始剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

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

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

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

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

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

【0137】

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、化合物の安定性の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート化合物が特に好ましい。

ボレート化合物が有する対カチオンとしては、特に制限はないが、アルカリ金属イオン、又は、テトラアルキルアンモニウムイオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は、テトラブチルアンモニウムイオンであることがより好ましい。

【0138】

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

【0139】

また、本発明に用いることができる電子供与型重合開始剤の最高被占軌道(HOMO)は、耐薬品性及びUV耐刷性の観点から、 -6.00 eV 以上であることが好ましく、 -5.95 eV 以上であることがより好ましく、 -5.93 eV 以上であることが更に好ましい。

また、上限としては、 -5.00 eV 以下であることが好ましく、 -5.40 eV 以下であることがより好ましい。

【0140】

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

まず、計算対象となる化合物における対アニオンは無視する。

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

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

上記MOエネルギー計算で得られたMOエネルギーEbare(単位:hartree)を以下の公式により、本明細書においてHOMO及びLUMOの値として用いるEscalad(単位:eV)へ変換する。

10

20

30

40

50

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

なお、 27.2114 は単にhartreeをeVに変換するための係数であり、 0.823168 と -1.07634 とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOとを計算が実測の値に合うように定める。

【0141】

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

Z^+ で表される対カチオンとしては、 Na^+ 、 K^+ 、 $N^+(Bu)_4$ 等が挙げられる。上記Buはn-ブチル基を表す。

また、 Z^+ で表される対カチオンとしては、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウムイオンも好適にあげられる。

【0142】

10

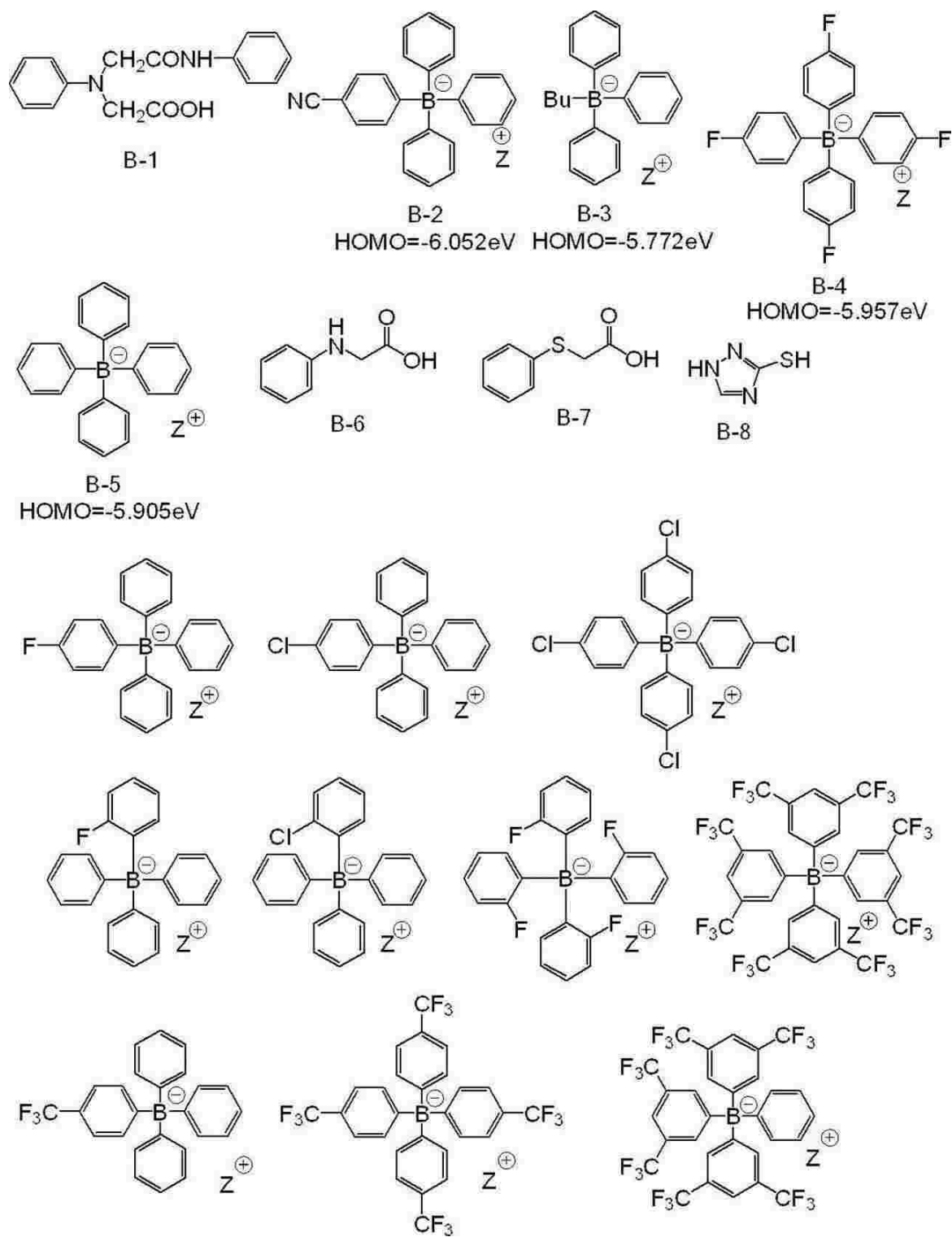
20

30

40

50

【化 3 1】



【 0 1 4 3 】

10

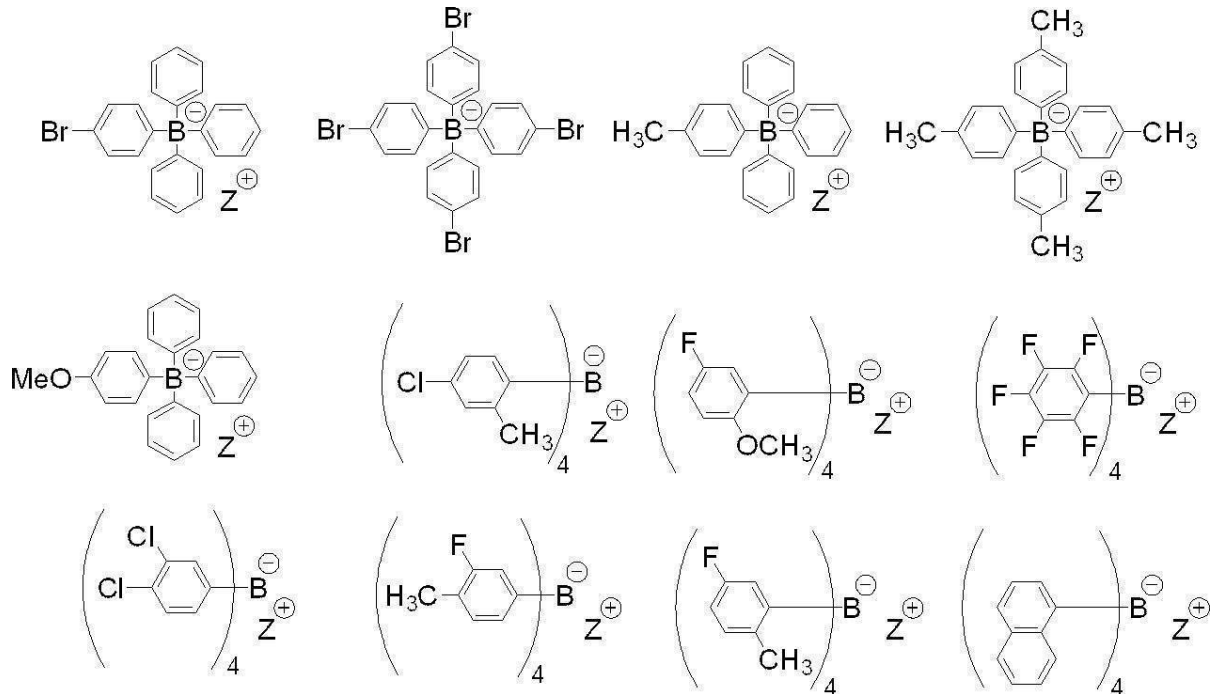
20

30

40

50

【化 3 2】



10

20

【0 1 4 4】

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。

【0 1 4 5】

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

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

30

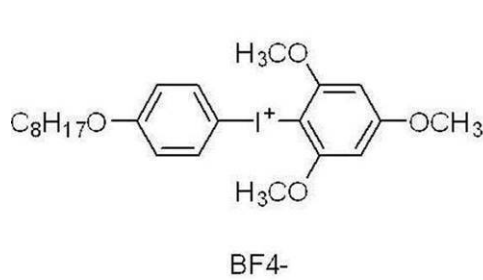
上記電子受容型重合開始剤と上記電子供与型重合開始剤とが塩を形成している態様の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 1 4 6】

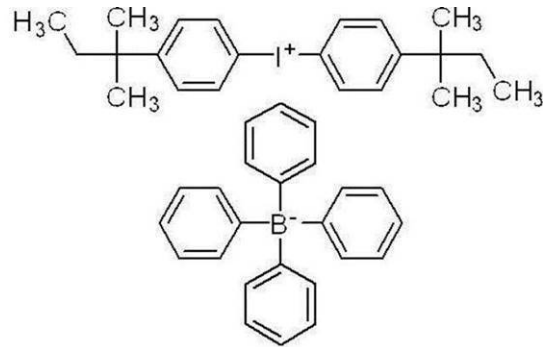
40

50

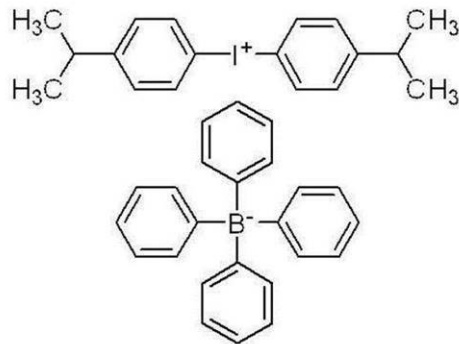
【化 3 3】



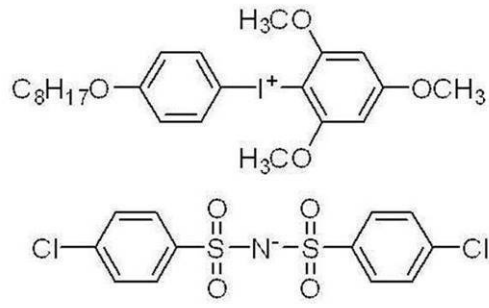
(IA-1)



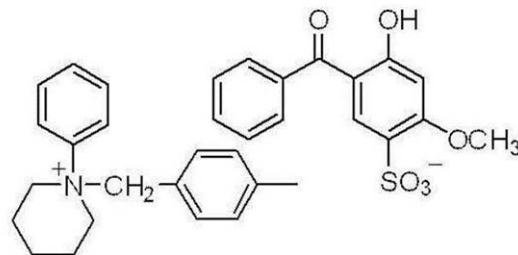
(IA-2)



(IA-3)



(IA-4)



(IA-5)

【0147】

重合開始剤の含有量は、画像記録層16全質量に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましい。

【0148】

本発明においては、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記電子供与型重合開始剤のHOMOと、上記赤外線吸収剤のHOMOとの差は、1.00eV以下であることが好ましく、0.700eV以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記電子供与型重合開始剤のHOMOと、上記赤外線吸収剤のHOMOとの差は、-0.200eV以上であることが好ましく、-0.100eV以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記電子供与型重合開始剤のHOMOと、上記赤外線吸収剤のHOMOとの差は、1.00eV～-0.200eVであることが好ましく、0.700eV～-0.100eVであることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

【0149】

また、本発明においては、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記赤外線吸収剤のLUMOと、上記電子受容型重合開始剤のLUMOとの差は、1.00eV以下であること

10

20

30

40

50

が好ましく、 0.700 eV 以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤のLUMOと、上記電子受容型重合開始剤のLUMOとの差は、 -0.200 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤のLUMOと、上記電子受容型重合開始剤のLUMOとの差は、 $1.00\text{ eV} \sim -0.200\text{ eV}$ であることが好ましく、 $0.700\text{ eV} \sim -0.100\text{ eV}$ であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤のLUMOが、上記電子受容型重合開始剤のLUMOよりも高くなることを意味する。

【0150】

<重合性化合物>

画像記録層16は、重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物としては、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が好ましい。中でも、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個（好ましくは2個）以上有する化合物がより好ましい。いわゆる、ラジカル重合性化合物がより好ましい。

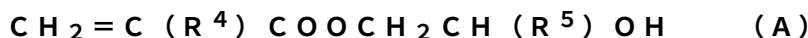
重合性化合物としては、例えば、特開2009-255434号公報の段落[0142]～[0163]に例示される重合性化合物が使用できる。

【0151】

本発明においては、UV耐刷性の観点から、上記重合性化合物として、3官能以上の重合性化合物を含むことが好ましく、7官能以上の重合性基を含むことがより好ましく、10官能以上の重合性基を含むことが更に好ましい。また、上記重合性化合物は、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、3官能以上（好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上）のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、3官能以上（好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上）の（メタ）アクリレート化合物を含むことが更に好ましい。

【0152】

また、イソシアネートとヒドロキシル基と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る。その具体例としては、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(A)で示されるヒドロキシル基を含むビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは CH_3 を示す。）

【0153】

重合性化合物の含有量は、画像記録層16全質量に対して、3～80質量%が好ましく、10～75質量%がより好ましい。

【0154】

<バインダーポリマー>

画像記録層16は、バインダーポリマーを含むことが好ましい。

バインダーポリマーとしては、公知のバインダーポリマーが挙げられる。バインダーポリマーとしては、具体的には、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、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、および、天然ゴムが挙げられる。

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。バインダー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等の架橋性官能基を高分子の主鎖中また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。

バインダーポリマーとしては、例えば、特開2009-255434号公報の段落[0165]～[0172]に開示されるバインダーポリマーを使用できる。

バインダーポリマーとしては、微粒子形状の高分子化合物であってもよい。言い換えれ

10

20

30

40

50

ば、バインダーポリマーは、ポリマー粒子であってもよい。

微粒子形状の高分子化合物（ポリマー粒子を構成するポリマー）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もしくはメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー、コポリマーまたはそれらの混合物が挙げられる。より具体的には、スチレンー（メタ）アクリロニトリルーポリ（エチレングリコール）モノアルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物の共重合体が挙げられる。

【0155】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層16全質量に対して、5～90質量%が好ましく、5～70質量%がより好ましい。

【0156】

＜界面活性剤＞

画像記録層16は、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、ア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、および、フッ素系界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、例えば、特開2009-255434号公報の段落【0175】～【0179】に開示される界面活性剤を使用できる。

【0157】

界面活性剤の含有量は、画像記録層16全質量に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

【0158】

画像記録層16は、さらに必要に応じて、上記以外の他の化合物を含んでもよい。

他の化合物としては、特開2009-255434号公報の段落【0181】～【0190】に開示される着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、および、低分子親水性化合物等が挙げられる。

また、他の化合物としては、特開2012-187907号公報の段落【0191】～【0217】に開示される、疎水化前駆体（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微粒子）、低分子親水性化合物、感脂化剤（例えば、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）、および、連鎖移動剤も挙げられる。

【0159】

さらに、他の化合物としては、酸発色剤が挙げられる。

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、および、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または開裂する無色の化合物が好ましい。

酸発色剤としては、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、および、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0160】

〔その他〕

本発明の平版印刷版原版は、上述したアルミニウム支持体12a、下塗り層14、および、画像記録層16以外の他の層を含んでもよい。

例えば、画像記録層16における傷等の発生防止、酸素遮断、および、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層16の上に保護層を含んでもよい。

保護層に用いられる材料としては、例えば、特開2009-255434号公報の段落【0213】～【0227】等に記載される材料（水溶性高分子化合物、無機質の層状化

10

20

30

40

50

合物等)が挙げられる。

【0161】

〔平版印刷版原版の製造方法〕

上述した平版印刷版原版は、公知の方法を組み合わせる製造できる。

中でも、上述した平版印刷版原版は、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

(粗面化処理工程) アルミニウム板に粗面化処理を施す工程

(陽極酸化処理工程) 粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程

(ポアワイド処理工程) 陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

(下塗り層形成工程) ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム支持体上に下塗り層を形成する工程

(画像記録層形成工程) 下塗り層上に画像記録層を形成する工程

以下、各工程の手順について詳述する。

【0162】

＜粗面化処理工程＞

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

【0163】

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

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

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

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

化学的粗面化処理も特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

【0164】

機械的粗面化処理の後は、以下の化学エッチング処理を実施するのが好ましい。

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

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

【0165】

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

アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含んでいてもよい。

アルカリ溶液のアルカリ剤の濃度は、0.01質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。

【0166】

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

酸性水溶液に用いられる酸は特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、および、塩酸が挙げられる。酸性水溶液の酸の濃度は、1～50質量%が好ましい。また、酸性水溶液の温度は、20～80℃が好ましい。

【0167】

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

【0168】

(A態様)

(2) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理(第1アルカリエッチング処理)

(3) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理(第1デスマット処理)

(4) 硝酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理(第1電気化学的粗面化処理)

(5) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理(第2アルカリエッチング処理)

(6) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理(第2デスマット処理)

(7) 塩酸を主体とする水溶液中で電気化学的粗面化処理(第2電気化学的粗面化処理)

(8) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理(第3アルカリエッチング処理)

(9) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理(第3デスマット処理)

【0169】

(B態様)

(10) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理(第4アルカリエッチング処理)

(11) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理(第4デスマット処理)

(12) 塩酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理(第3電気化学的粗面化処理)

(13) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理(第5アルカリエッチング処理)

(14) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理(第5デスマット処理)

【0170】

上記A態様の(2)の処理前、または、B態様の(10)の処理前に、必要に応じて、

(1) 機械的粗面化処理を実施してもよい。

【0171】

第1アルカリエッチング処理および第4アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、0.5～30g/m²が好ましく、1.0～20g/m²がより好ましい。

【0172】

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

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

特に、本発明においては、B態様における第3電気化学的粗面化処理で用いる塩酸を主体とする水溶液としては、5～20g/Lの塩酸水溶液に、硫酸を0.5～5g/L添加して得られる水溶液を用いることが好ましく、この水溶液に対して、更に塩化アルミニウムを添加し、5～20g/Lのアルミニウムイオンを添加して得られる水溶液を用いることがより好ましい。

【0173】

電気化学的粗面化処理の交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、および、三角波

10

20

30

40

50

等を用いることができる。周波数は $0.1 \sim 250 \text{ Hz}$ が好ましい。

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

図3において、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p は電流が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流である。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p は $1 \sim 10 \text{ msec}$ が好ましい。電気化学的な粗面化に用いる交流の1サイクルの条件が、アルミニウム板のアノード反応時間 t_a とカソード反応時間 t_c の比 t_c / t_a が $1 \sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電気量 Q_c とアノード時の電気量 Q_a の比 Q_c / Q_a が $0.3 \sim 20$ 、アノード反応時間 t_a が $5 \sim 1000 \text{ msec}$ 、の範囲にあるのが好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側 I_a 、カソードサイクル側 I_c ともに $10 \sim 200 \text{ A / dm}^2$ が好ましい。 I_c / I_a は、 $0.3 \sim 20$ が好ましい。電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は、 $25 \sim 1000 \text{ C / dm}^2$ が好ましい。

特に、本発明においては、B態様における第3電気化学的粗面化処理においては、電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は、 $150 \sim 500 \text{ C / dm}^2$ が好ましい。

【0174】

交流を用いた電気化学的な粗面化には図4に示した装置を用いることができる。

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

図4において、50は主電解槽、51は交流電源、52はラジアルドラムローラ、53aおよび53bは主極、54は電解液供給口、55は電解液、56はスリット、57は電解液通路、58は補助陽極、60は補助陽極槽、Wはアルミニウム板である。電解槽を2つ以上用いるときには、電解条件は同じでもよいし、異なってもよい。

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

【0175】

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

【0176】

第3アルカリエッチング処理および第5アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の平版印刷版原版が製造しやすい点で、 $0.01 \sim 0.8 \text{ g / m}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{ g / m}^2$ がより好ましい。

【0177】

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

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

【0178】

<陽極酸化処理工程>

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

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、および、シュウ酸等の水溶液を電解浴と

して用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、 $100 \sim 300 \text{ g/L}$ が挙げられる。

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって適宜設定されるが、例えば、液温 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ （好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ ）、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ （好ましくは $5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ ）、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ （好ましくは $5 \sim 50 \text{ V}$ ）、電解時間 $1 \sim 100 \text{ 秒}$ （好ましくは $5 \sim 60 \text{ 秒}$ ）、および、皮膜量 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ ）が挙げられる。特に、本発明においては、電流密度が $5 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ であることが好ましい。

【0179】

＜ポアワイド処理＞

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

10

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により得られたアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させることにより行うことができる。接触させる方法は特に制限されず、例えば、浸せき法およびスプレー法が挙げられる。

【0180】

＜下塗り層形成工程＞

下塗り層形成工程は、ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム支持体上に下塗り層を形成する工程である。

下塗り層の製造方法は特に制限されず、例えば、所定の化合物（例えば、ベタイン構造を有する化合物）を含む下塗り層形成用塗布液をアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜上に塗布する方法が挙げられる。

20

下塗り層形成用塗布液には、溶媒が含まれることが好ましい。溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。

下塗り層形成用塗布液の塗布方法としては、公知の種々の方法が挙げられる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、および、ロール塗布が挙げられる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0181】

＜画像記録層形成工程＞

30

画像記録層形成工程は、下塗り層上に画像記録層を形成する工程である。

画像記録層の形成方法は特に制限されず、例えば、所定の成分（上述した、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物等）を含む画像記録層形成用塗布液を下塗り層上に塗布する方法が挙げられる。

画像記録層形成用塗布液には、溶媒が含まれることが好ましい。溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。

画像記録層形成用塗布液の塗布方法は、下塗り層形成用塗布液の塗布方法として例示した方法が挙げられる。

画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

40

【0182】

なお、画像記録層上に保護層を設ける場合、保護層の製造方法は特に制限されず、例えば、所定の成分を含む保護層形成用塗布液を画像記録層上に塗布する方法が挙げられる。

【0183】

上記実施形態において、陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aが略直管状の形態について述べたが、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径が所定の範囲内であれば、マイクロポアは他の構造であってもよい。

例えば、図5に示すように、アルミニウム支持体12bが、アルミニウム板18と、大径孔部24と小径孔部26とから構成されるマイクロポア22bを有する陽極酸化皮膜20bとを含む形態であってもよい。

50

陽極酸化皮膜 20 b 中のマイクロポア 22 b は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 ~ 1000 nm（深さ D：図 5 参照）の位置までのびる大径孔部 24 と、大径孔部 24 の底部と連通し、連通位置からさらに深さ 20 ~ 2000 nm の位置までのびる小径孔部 26 とから構成される。

以下に、大径孔部 24 と小径孔部 26 について詳述する。

【0184】

大径孔部 24 の陽極酸化皮膜 20 b 表面における平均径は、上述した陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径と同じで、15 ~ 100 nm であることが好ましく、30 ~ 100 nm であることがより好ましい。

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

【0185】

大径孔部 24 の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 ~ 1000 nm（以後、「深さ D」とも略す。）に位置する。つまり、大径孔部 24 は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に 10 ~ 1000 nm のびる孔部である。上記深さは、10 ~ 130 nm が好ましい。

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

【0186】

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

【0187】

小径孔部 26 は、図 5 に示すように、大径孔部 24 の底部と連通して、連通位置よりさらに深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。

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

【0188】

小径孔部 26 の平均径は、陽極酸化皮膜 20 a 表面を倍率 15 万倍の FE-SEM で N = 4 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、 $400 \times 600 \text{ nm}^2$ の範囲に存在するマイクロポア（小径孔部）の径（直径）を測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜 20 b 上部（大径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜 20 b 表面を上記 FE-SEM で観察して、小径孔部の平均径を求めてもよい。

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

【0189】

小径孔部 26 の底部は、上記の大径孔部 24 との連通位置からさらに深さ方向に 20 ~ 2000 nm のびた場所に位置する。言い換えると、小径孔部 26 は、上記大径孔部 24 との連通位置からさらに深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、小径孔部 26 の深さは 20 ~ 2000 nm である。なお、上記深さは、650 ~ 2000 nm が好ましい。

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

【0190】

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

【0191】

なお、上記アルミニウム支持体 12 b の製造方法は特に制限されないが、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

(粗面化処理工程) アルミニウム板に粗面化処理を施す工程

(第1陽極酸化処理工程) 粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程

(ポアワイド処理工程) 第1陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

(第2陽極酸化処理工程) ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム板を陽極酸化する工程

各工程の手順は、公知の方法を参照できる。

【0192】

また、上記図1においては下塗り層14を用いた態様について述べたが、上述したように、下塗り層は平版印刷版原版に含まれていなくてもよい。

10

下塗り層を設けない場合、アルミニウム支持体上に親水化処理を施した後、画像記録層を形成してもよい。

親水化処理としては、特開2005-254638号公報の段落【0109】～【0114】に開示される公知の方法が挙げられる。中でも、ケイ酸ソーダおよびケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬させる方法、または、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗り層を形成させる方法により、親水化処理を行うのが好ましい。

ケイ酸ソーダおよびケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

20

【0193】

[平版印刷版の製造方法]

次に、平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製造する方法について記載する。

平版印刷版の製造方法は、通常、平版印刷版原版を画像様に露光(画像露光)し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去する工程とを有する。

より具体的には、平版印刷版の製造方法の一つの態様は、平版印刷版原版を画像様に露光(画像露光)し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pH2～12の現像液により平版印刷版原版の未露光部を除去する除去工程と、を含む平版印刷版の製造方法が挙げられる。

30

また、平版印刷版の製造方法の他の一つの態様は、平版印刷版原版を画像様に露光(画像露光)し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去する機上現像工程と、を含む平版印刷版の製造方法が挙げられる。

以下、これらの態様について詳述する。

【0194】

平版印刷版の製造方法は、上記平版印刷版原版を、画像様に露光(画像露光)する工程を含む。画像露光は、例えば、線画像または網点画像を有する透明原画を通したレーザー露光、または、デジタルデータによるレーザー光走査で行われる。

40

光源の波長は、750～1400nmが好ましい。波長750～1400nmの光を出射する光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含む画像記録層が好ましく用いられる。

波長750～1400nmの光を出射する光源としては、赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーが挙げられる。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上が好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内が好ましく、照射エネルギー量は10～300mJ/cm²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、および、フラットベッド方式のいずれでもよい。

画像露光は、プレートセッター等を用いて常法により行うことができる。なお、後述す

50

る機上現像方式の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で平版印刷版原版の画像露光を行ってもよい。

【0195】

画像露光された平版印刷版原版は、 pH 2～12の現像液により未露光部を除去する方式（現像液処理方式）、または、印刷機上で印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方により未露光部分を除去する方式（機上現像方式）で現像処理される。

【0196】

（現像液処理方式）

現像液処理方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、 pH が2～14の現像液により処理され、非露光部の画像記録層が除去されて平版印刷版が製造される。

現像液としては、リン酸基、ホスホン酸基およびホスフィン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の酸基と、1つ以上のカルボキシル基とを有する化合物（特定化合物）を含み、 pH が5～10である現像液が好ましい。

【0197】

現像処理の方法としては、手処理の場合、例えば、スポンジまたは脱脂綿に現像液を十分に含ませ、平版印刷版原版全体を擦りながら処理し、処理終了後は十分に乾燥する方法が挙げられる。浸漬処理の場合は、例えば、現像液の入ったバットまたは深タンクに平版印刷版原版を約60秒間浸して攪拌した後、脱脂綿またはスポンジ等で平版印刷版原版を擦りながら十分乾燥する方法が挙げられる。

【0198】

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

従来の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。

なお、現像およびガム引きを1液で同時に行うこともできる。ガムとしては、ポリマーが好ましく、水溶性高分子化合物、および、界面活性剤がより好ましい。

さらに、前水洗工程も行うことなく、保護層の除去、現像およびガム引きを1液で同時に行うことが好ましい。また、現像およびガム引きの後に、スクイズローラ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。

【0199】

本処理は、上記現像液に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回または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等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、または、現像液と現像処理により画像記録層の成分の溶解または分散した現像液（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。

【0200】

また、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°C ～ 60°C 、より好ましくは 15°C ～ 40°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、または、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、補充液また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。

10

20

30

40

50

【0201】

本発明における現像処理には、従来、PS版（Presensitized Plate）およびCTP用に知られているガムコーターおよび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、または、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等によって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、および、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。どの方式においても、ブラシおよびモルトン等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））、および、Azura CX85、Azura CX125、Azura CX150（AGFA GRAPHICS社製）を利用できる。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。

10

【0202】

（機上現像方式）

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、印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給することにより、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が製造される。

即ち、平版印刷版原版を画像露光後、なんらの現像液処理を施すことなく、そのまま印刷機に装着するか、または、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、印刷インキと湿し水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、供給された印刷インキおよび／または湿し水によって、未露光部の画像記録層が溶解また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、印刷インキでもよく、湿し水でもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給することが好ましい。

20

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。つまり、本発明の印刷方法の一態様としては、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、印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程とを有する印刷方法が挙げられる。

30

【0203】

本発明に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の製造方法においては、現像方式を問わず、必要に応じて、画像露光前、画像露光中、または、画像露光から現像処理までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。

【実施例】

【0204】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

40

【0205】

[実施例1～30および比較例1～7]

〔アルミニウム支持体の製造〕

厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム板（1050-H18材、Cu：0.0014質量%、Fe：0.345質量%、Si：0.082質量%）に対し、以下に示すアルカリエッチング処理、酸性水溶液を用いたデスマット処理、電気化学的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸性水溶液を用いたデスマット処理、第1段階の陽極酸化処理（第

50

1 陽極酸化処理)、ポアワイド処理、および、第2段階の陽極酸化処理(第2陽極酸化処理)を施し、アルミニウム支持体を製造した。

【0206】

(1) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

【0207】

(2) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150 g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

【0208】

(3) 電気化学的粗面化処理

次に、下記表1に示す濃度および液温度の塩酸電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50 Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。なお、電気化学的粗面化処理における電流密度は、交流電流波形のピーク値を下記表1に示す値に調整し、また、電気化学的粗面化処理が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和を下記表1に示す値に調整した。

【0209】

(4) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度45℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、水洗処理を行った。なお、電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は、下記表1に示す値に調整した。

【0210】

(5) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度170 g/Lおよびアルミニウムイオン濃度5 g/Lの水溶液を用いた。その液温は、35℃であった。

【0211】

(6) 第1段階の陽極酸化処理(第1陽極酸化処理)

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。なお、陽極酸化処理は、下記表1に示す条件で行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

【0212】

(7) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度40℃、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0213】

(8) 第2段階の陽極酸化処理(第2陽極酸化処理)

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。なお、陽極酸化処理は、下記表1に示す条件で行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成し、アルミニウム支持体を作製した。

10

20

30

40

50

【0214】

【表1】

表 1	アルミ 処理 量 (g/m ²)	塩酸電解処理					第1陽極酸化処理			ホアライ処理			第2陽極酸化処理				画像 記録層 形成用 塗布液		
		塩酸 濃度 (g/l)	硫酸 濃度 (g/l)	Al 濃度 (g/l)	液温度 (℃)	電流密度 交流電流波形 のピーク値 (A/dm ²)	電気量 (C/dm ²)	アルミ 処理 量 (g/m ²)	電解液 濃度 (g/l)	温度 (℃)	電流 密度 (A/dm ²)	皮膜量 (g/m ²)	温度 (℃)	時間 (秒)	電解液 濃度 (g/l)	温度 (℃)		電流 密度 (A/dm ²)	皮膜量 (g/m ²)
実施例1	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例2	5	11.5	1.5	12	35	90	200	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例3	5	11.5	1.5	12	35	90	200	0.1	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例4	5	11.5	1.5	12	35	90	320	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例5	5	11.5	1.5	12	35	90	385	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例6	5	11.5	1.5	12	35	90	470	0.5	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例7	5	11.5	1.5	12	35	90	470	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例8	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.1	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例9	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.25	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例10	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例11	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	22	3	170	40	30	3.1	A
実施例12	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	28	3	170	40	30	3.1	A
実施例13	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	33	3	170	40	30	3.1	A
実施例14	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	37	3	170	40	30	3.1	A
実施例15	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	50	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例16	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	40	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例17	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	40	0.5	39	3	170	40	30	3.1	A
実施例18	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	40	0.5	45	3	170	40	30	3.1	A
実施例19	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	30	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例20	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	20	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例21	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	6	0.5	27	3	170	40	30	3.1	A
実施例22	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	3	0.5	24	3	170	40	30	3.1	A
実施例23	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	1.5	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例24	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	1.1	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例25	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.6	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例26	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.3	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例27	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.1	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例28	5	11.5	0.9	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.1	35	3	170	40	30	3.1	A
実施例29	5	11.5	3.0	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.65	35	3	170	40	30	2.5	B
実施例30	5	11.5	3.0	12	35	90	435	0.2	170	40	10	1.0	35	3	170	40	30	3.1	B
比較例1	5	11.5	1.5	12	35	90	550	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
比較例2	5	11.5	1.5	12	35	90	200	0	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
比較例3	5	13	0.6	15	30	75	435	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
比較例4	5	13	0.3	15	30	75	435	0.2	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
比較例5	5	11.5	1.5	12	35	90	435	1.0	170	40	10	0.5	35	3	170	40	30	3.1	A
比較例6	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	6	0.5	45	3	170	40	30	3.1	A
比較例7	5	11.5	1.5	12	35	90	435	0.2	170	40	10	0.5	23	3	170	40	30	3.1	A

【0215】

作製したアルミニウム支持体について、陽極酸化皮膜のアルミニウム板側とは反対側の表面における算術平均粗さRa、急峻度a45、特定凹部の密度、比率(a45/Ra)、マイクロポアによる開口率、マイクロポアの密度、大径孔部の平均径および深さ、ならびに、小径孔部の平均径および深さを、上述した方法により測定した。これらの結果を下記表2に示す。

【0216】

〔下塗り層の形成〕

10

20

30

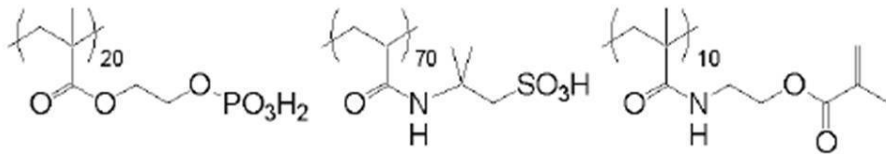
40

50

作製した各アルミニウム支持体の陽極酸化皮膜の表面に、下塗り層形成用塗布液 1 を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布して、下塗り層を形成した。

なお、下塗り層形成用塗布液 1 は、以下の構造式の高分子（0.5 g）、日本エマルジョン（株）製の界面活性剤（エマレックス 710）1 質量%水溶液（0.86 g）、および、水（500 g）を含んでいた。なお、各構成単位の括弧の右下の数値は、質量%を表す。

【化 3 4】



10

【0 2 1 7】

〔画像記録層の形成（実施例 1～28 および比較例 1～7）〕

下塗り層を形成したアルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層形成用塗布液 A を塗布した後、 100°C にて 60 秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像記録層を形成した。

画像記録層形成用塗布液 A は、下記感光液（1）およびマイクロゲル液（1）を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

20

【0 2 1 8】

<感光液>

- ・バインダーポリマー（1）〔下記〕 0.240 g
- ・重合開始剤（2）〔下記〕 0.245 g
- ・赤外線吸収剤（2）〔下記〕 0.046 g
- ・ボレート化合物 0.010 g
 - テトラフェニルほう酸ナトリウム
- ・ラジカル重合性化合物
 - トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート
 - （NK エステル A-9300、新中村化学（株）製） 0.192 g
- ・低分子親水性化合物 0.062 g
 - トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート
- ・低分子親水性化合物（1）〔下記〕 0.050 g
- ・感脂化剤 0.055 g
 - ホスホニウム化合物（1）〔下記〕
- ・感脂化剤 0.018 g
 - ベンジルジメチルオクチルアンモニウム・PF6 塩
- ・感脂化剤 0.035 g
 - アンモニウム基含有ポリマー（1）
 - 〔下記、還元比粘度 4.4 mL/g 〕
- ・フッ素系界面活性剤（1）〔下記〕 0.008 g
- ・2-ブタノン 1.091 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.609 g

30

40

【0 2 1 9】

<マイクロゲル液>

- ・マイクロゲル（1） 2.640 g
- ・蒸留水 2.425 g

【0 2 2 0】

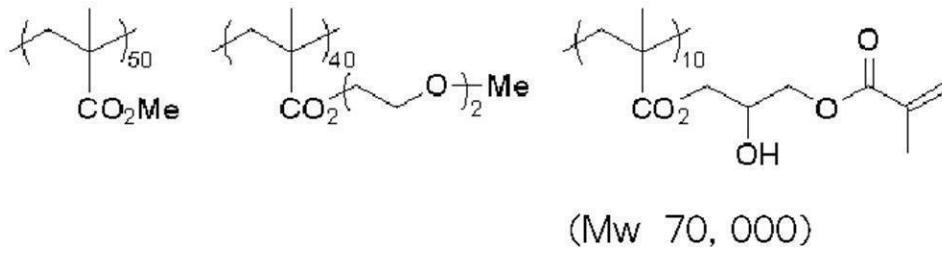
上記感光液に用いたバインダーポリマー（1）、重合開始剤（2）、赤外線吸収剤（2）、低分子親水性化合物（1）、ホスホニウム化合物（1）、アンモニウム基含有ポリマ

50

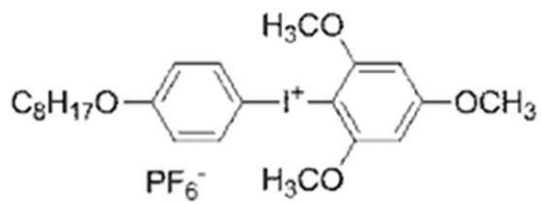
ー(1)、および、フッ素系界面活性剤(1)の構造を以下に示す。

【0221】

【化35】



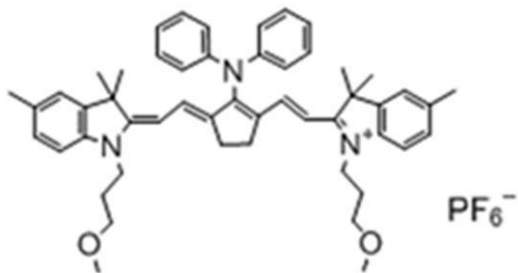
バインダーポリマー(1)



重合開始剤(2)

【0222】

【化36】



赤外線吸収剤(2)

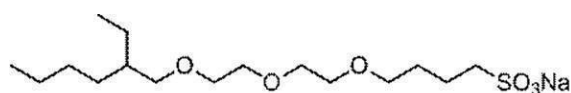
10

20

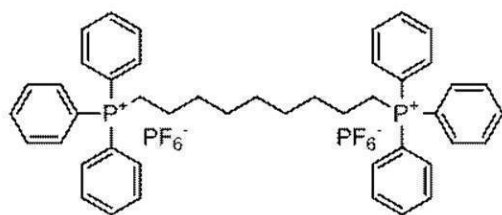
30

40

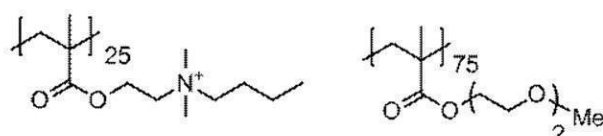
50



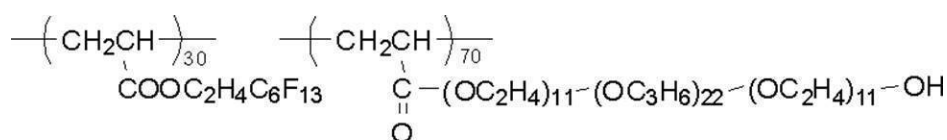
低分子親水性化合物(1)



ホスホニウム化合物(1)



アンモニウム基含有ポリマー(1)



フッ素系界面活性剤 (1)

(Mw13,000)

【0223】

ーマイクロゲル(1)の合成ー

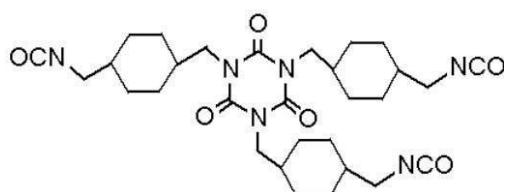
下記構造の多官能イソシアナート(三井化学(株)製; 75質量%酢酸エチル溶液) 4.46g、トリメチロールプロパン(6モル)とキシレンジイソシアナート(18モル)とを付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン(1モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90)を付加させた付加体(三井化学(株)製; 50質量%酢酸エチル溶液) 10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製、SR444) 3.15g、および、パイオニンA-41C(竹本油脂(株)製) 0.1gを酢酸エチル17gに溶解させ、油相成分を得た。また、ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-205)の4質量%水溶液40gを調製して、水相成分を得た。

油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を蒸留水25gに添加し、得られた溶液を室温で30分間攪拌後、さらに、50℃で3時間攪拌した。得られたマイクロゲルの固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これをマイクロゲル(1)とした。マイクロゲル(1)の平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は0.2μmであった。

【0224】

【化37】

多官能イソシアナート



10

20

30

40

50

【0225】

〔画像記録層の形成（実施例29および30）〕

下塗り層を形成したアルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層形成用塗布液Bをバー塗布した後、100℃にて60秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の画像記録層を形成した。

【0226】

＜画像記録層形成用塗布液B＞

電子受容型重合開始剤Int-3〔下記〕：0.041部

赤外線吸収剤IR-4〔下記〕：0.027部

赤外線吸収剤IR-5〔下記〕：0.015部

重合性化合物M-4〔下記〕：0.100部

重合性化合物M-5〔下記〕：0.096部

重合性化合物M-6〔下記〕：0.096部

ポリマー粒子1〔下記〕：0.300部

発色剤（ロイコ色素）S-2〔下記〕：0.041部

ヒドロキシプロピルセルロース：0.030部

n-プロパノール：5.168部

2-ブタノン：6.460部

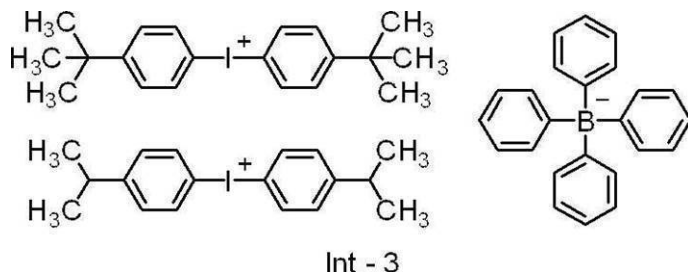
1-メトキシ-2-プロパノール：1.615部

メタノール：2.907部

【0227】

電子受容型重合開始剤Int-3

【化38】



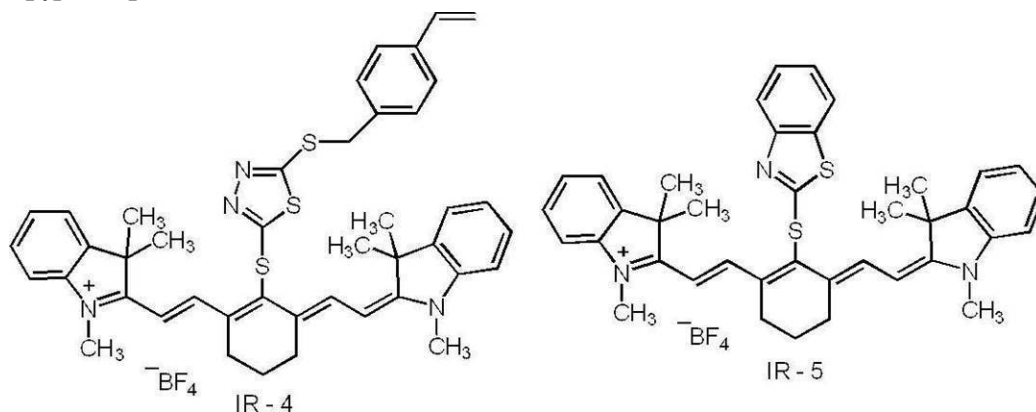
【0228】

なお、Int-3は、上記カチオン2種がそれぞれ0.5モル当量、上記アニオン1種が1モル当量で形成された塩である。

【0229】

赤外線吸収剤IR-4および赤外線吸収剤IR-5

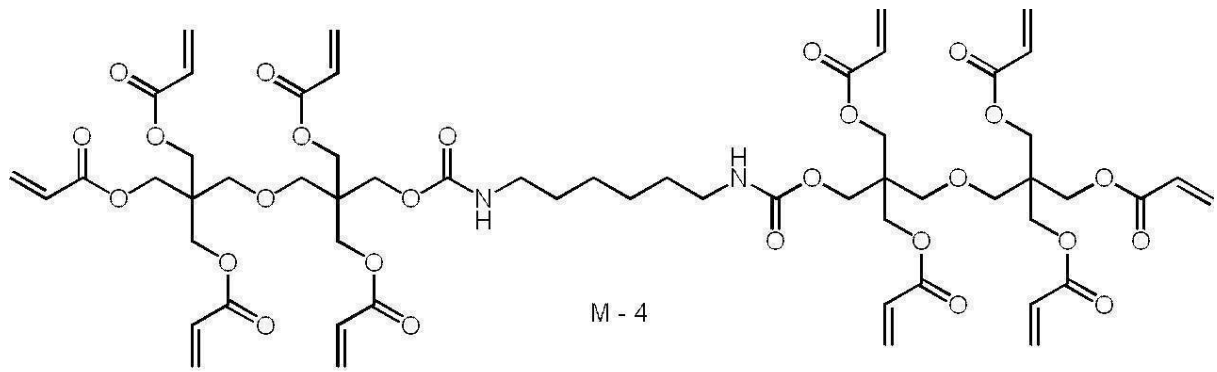
【化39】



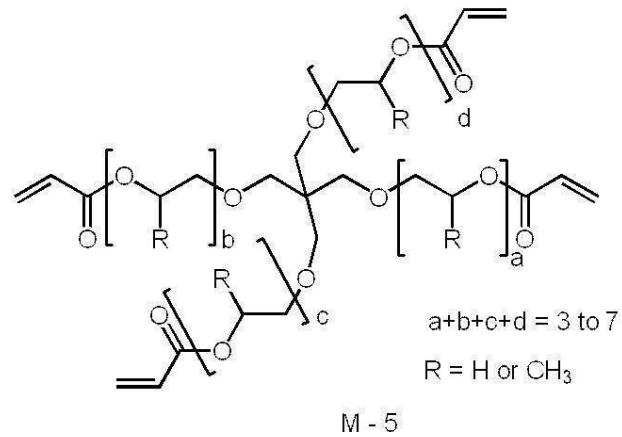
【0230】

重合性化合物M-4および重合性化合物M-5

【化 4 0】



10

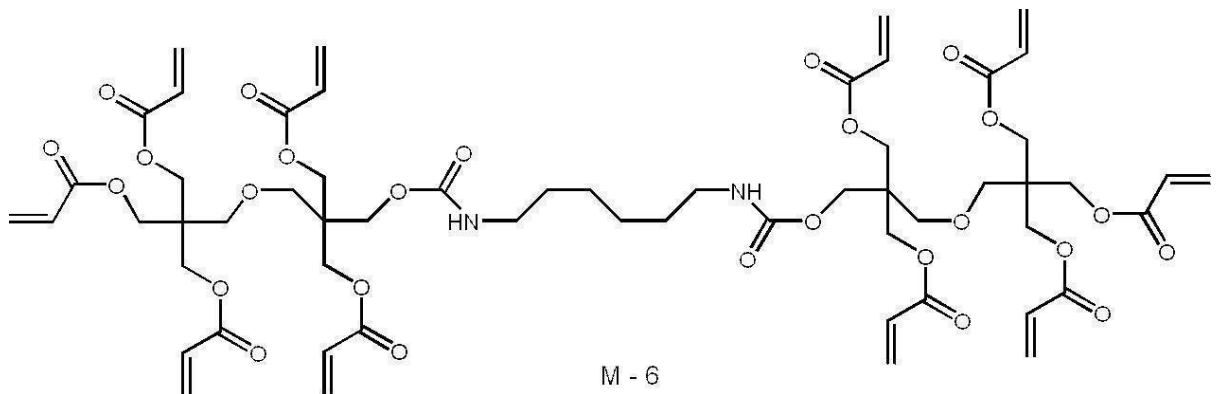


20

【 0 2 3 1】

重合性化合物 M - 6

【化 4 1】

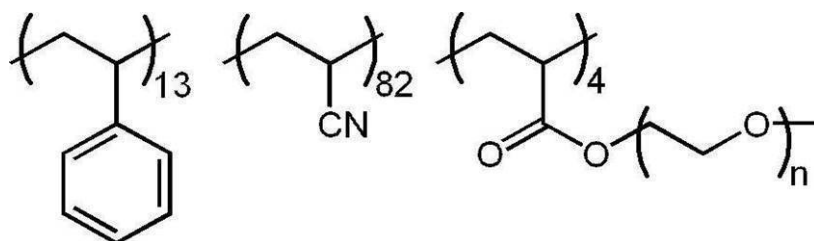


30

【 0 2 3 2】

ポリマー粒子 1：下記に示す樹脂からなる樹脂粒子（ $n = 45$ 、 $M_w = 50,000$ ）

【化 4 2】



40

【 0 2 3 3】

ーポリマー粒子 1 の合成ー

4 つ口フラスコに、分散ユニット：下記化合物 B - 1（ $n = 45$ ）：10.0 部、蒸留

50

水 85.0 部、及び *n*-プロパノール 240.0 部を加えて、窒素雰囲気下 70℃ で加熱撹拌した。

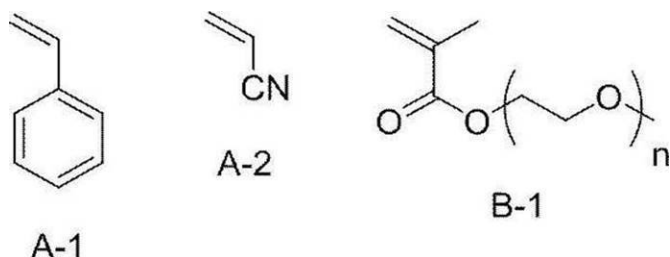
次に、4 つ口フラスコに、予め混合された下記化合物 A-1 : 20.0 部、下記化合物 A-2 : 70.0 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.7 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。

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

反応液を室温 (25℃) に放冷し、ポリマー粒子 1 の分散液 (固形分 23%) を得た。

【0234】

【化 43】



【0235】

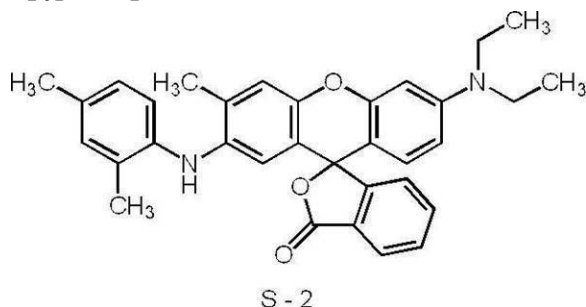
ポリマー粒子 1 のメジアン径は 150 nm であって、変動係数は 23% であった。

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

【0236】

発色剤 (ロイコ色素) S-2

【化 44】



【0237】

〔保護層の形成〕

上記画像記録層上に、さらに下記組成の保護層塗布液 (1) をバーコーター塗布した後、120℃ にて 60 秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g/m² の保護層を形成し、平版印刷版原版を作製した。

【0238】

< 保護層塗布液 (1) >

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

【0239】

— 無機質層状化合物分散液 (1) の調製 —

イオン交換水 193.6 質量部に合成雲母ソマシフ ME-100 (コープケミカル (株)

10

20

30

40

50

製) 6.4 質量部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が3 μm 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。

【0240】

〔評価方法〕

〔耐刷性〕

得られた平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の露光機(Luxel PLATE SETTER T-6000III、富士フイルム社製)を用いて、外面ドラム回転数1,000rpm、レーザー出力70%、および、解像度2,400dpi(dot per inch)の条件で露光した。露光画像には、ベタ画像およびTAFETA20(FMスクリーン)の3%網点および明朝7ポイントの抜き文字チャートを含むようにした。なお、1inch=25.4mmである。

10

得られた露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、三菱製ダイヤIF2印刷機の版胴に取り付けた。IF102(富士フイルム(株)製)／水道水=3／97(容量比)の湿し水とGEカートン墨インキ(TOKAインキ(株)製)とを用い、ダイヤIF2の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート(連量76.5kg)紙を用いて印刷を行った。

上述の機上現像を行った後、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記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン3%網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷100枚目の計測値よりも5%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。結果を下記表2に示す。

20

【0241】

〔スリップ汚れ〕

Heidelberg社印刷機SX-74を使用し、Vario system(スリップダンブナー機構)をオンにして、水付けローラーの回転速度を版胴の回転速度に対して減速させ、以下の条件で印刷し、500枚印刷した後における紙面の汚れを分光光度計(eXact)を使用し、色差Labにおけるa値を測定した。

<印刷条件>

インキ：DIC Fusion G 紅S

インキ濃度：1.45.±0.05

湿し水：IF102(4%)

温調設定：25℃

ブランケット：Day 3000-4(1.95)

紙：特菱アート(三菱製紙製)

<評価基準>

スリップ汚れ性の良い方から順に、以下の基準で評価した。結果を下記表2に示す。

10点：a値が0.4以下

9点：a値が0.5以上0.6以下

8点：a値が0.7以上0.8以下

7点：a値が0.9以上1.0以下

6点：a値が1.0以上1.1以下

5点：a値が1.1以上1.2以下

4点：a値が1.3以上1.4以下

3点：a値が1.5以上1.6以下

2点：a値が1.7以上1.8以下

1点：a値が1.9以上

40

【0242】

〔機上現像性〕

得られた平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の露光機(Luxel PLATE SETTER T-6000III、富士フイルム社製)を用いて、外面ドラム回転数1,000rpm、レーザー出力70%、および、解像度2,400dpiの条件で露光した。

50

露光画像には、ベタ画像および20 μmドットFM (Frequency Modulation) スクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2 (富士フィルム(株)製) / 水道水=2/98 (容量比) の湿し水とValues-G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業(株)製) とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート(76.5 kg)紙に印刷を100枚行った。50%網点チャートの未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、網点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損紙枚数を機上現像性として計測し、機上現像性のよい方から順に、

10

10点：損紙5枚以下

9点：損紙6枚～10枚

8点：損紙11～15枚

7点：損紙16～19枚

6点：損紙20～25枚

5点：損紙26～29枚

4点：損紙30～34枚

3点：損紙35～39枚

2点：損紙40～50枚

20

1点：損紙51枚以上

【0243】

30

40

50

【表 2】

表 2	アルミニウム支持体										評価		
	Ra (μm)	急峻度 a45 (%)	特定凹部 の密度 (個/400 μm^2)	比率 a45/Ra	マイクロ ポアによる 開口率 (%)	マイクロ ポアの 密度 (個/ μm^2)	大径孔部 平均径 (nm)	大径孔部 深さ (nm)	小径孔部 平均径 (nm)	小径孔部 深さ (nm)	耐刷性 (万枚)	スリップ 汚れ (点)	機上 現像性 (点)
実施例1	0.5	16	820	32	60	1050	27	100	10	900	5.0	7	7
実施例2	0.25	8	410	32	60	1050	27	100	10	900	5.8	10	5
実施例3	0.25	20	420	80	60	1050	27	100	10	900	5.8	6	5
実施例4	0.31	20	510	65	60	1050	27	100	10	900	5.4	8	6
実施例5	0.39	14	590	36	60	1050	27	100	10	900	5.4	8	6
実施例6	0.58	4	780	7	60	1050	27	100	10	900	4.1	6	8
実施例7	0.58	25	810	43	60	1050	27	100	10	900	4.1	6	8
実施例8	0.5	19	800	38	60	1050	27	100	10	900	5.2	7	7
実施例9	0.5	12	780	24	60	1050	27	100	10	900	4.3	9	7
実施例10	0.5	23	810	46	60	1050	27	100	10	900	5.6	6	7
実施例11	0.5	16	820	32	21	1050	16	100	10	900	4.4	7	8
実施例12	0.5	16	820	32	40	1050	22	100	10	900	4.9	7	7
実施例13	0.5	16	820	32	56	1050	26	100	10	900	4.7	7	8
実施例14	0.5	16	820	32	65	1050	28	100	10	900	5.1	7	7
実施例15	0.5	16	820	32	21	370	27	100	10	900	4.2	7	7
実施例16	0.5	16	820	32	25	430	27	100	10	900	4.6	7	7
実施例17	0.5	16	820	32	30	430	30	100	10	900	4.4	7	7
実施例18	0.5	16	820	32	41	430	35	100	10	900	5.1	7	7
実施例19	0.5	16	820	32	39	680	27	100	10	900	4.7	7	7
実施例20	0.5	16	820	32	51	890	27	100	10	900	4.9	7	7
実施例21	0.5	16	820	32	69	1980	21	100	10	900	5.2	7	6
実施例22	0.5	16	820	32	58	2300	18	100	10	900	5.1	7	4
実施例23	0.5	16	820	32	60	1050	27	300	10	700	5.9	7	4
実施例24	0.5	16	820	32	60	1050	27	210	10	790	5.7	7	5
実施例25	0.5	16	820	32	60	1050	27	125	10	875	5.3	7	6
実施例26	0.5	16	820	32	60	1050	27	57	10	943	4.4	7	8
実施例27	0.5	16	820	32	60	1050	27	20	10	980	4.0	7	9
実施例28	0.5	16	820	32	60	1050	27	20	10	980	4.0	7	9
実施例29	0.5	10	860	20	60	1050	27	160	10	980	4.2	9	8
実施例30	0.5	10	860	20	60	1050	27	200	10	1300	4.5	9	7
比較例1	0.65	16	910	25	60	1050	27	100	10	900	3.2	5	8
比較例2	0.24	28	390	117	60	1050	27	100	10	900	5.0	4	3
比較例3	0.5	28	880	11	60	1050	27	100	10	900	5.0	4	8
比較例4	0.5	28	920	56	60	1050	27	100	10	900	5.0	4	8
比較例5	0.5	2	820	4	65	1050	28	100	10	900	1.5	9	8
比較例6	0.5	16	820	32	83	1700	25	100	10	900	3.4	7	8
比較例7	0.5	16	820	32	19	1050	15	100	10	900	3.1	7	8

【0244】

上記表2に示すように、陽極酸化皮膜表面における算術平均粗さRaが0.60 μm より大きいと、耐刷性に劣り、スリップ汚れの発生を十分に抑制できないことが分かった（比較例1）。

また、陽極酸化皮膜表面における急峻度a45が25%より大きく、算術平均粗さRaが0.25 μm より小さいと、機上現像性に劣り、スリップ汚れの発生を十分に抑制できないことが分かった（比較例2）。

また、陽極酸化皮膜表面における急峻度a45が25%より大きいと、スリップ汚れの発生を十分に抑制できないことが分かった（比較例3および4）。なお、比較例3は、特許文献1（国際公開第2019/087516号）に相当する例である。

また、陽極酸化皮膜表面における急峻度a45が3%より小さいと、耐刷性に劣ることが分かった（比較例5）。

また、マイクロポアによる開口率が20～70%の範囲外であると、耐刷性に劣ることが分かった（比較例6および7）。

【0245】

これに対し、マイクロポアによる開口率が20～70%であり、陽極酸化皮膜表面における急峻度a45が3～25%であり、かつ、算術平均粗さRaが、0.25～0.60μmであると、機上現像性に優れ、平版印刷版としたときの耐刷性が良好となり、スリップ汚れの発生を抑制することができることが分かった（実施例1～30）。

また、実施例1および8～28と、実施例29および30との対比から、画像記録層が、フタリド構造またはフルオラン構造を有するロイコ色素を含有していると、スリップ汚れの発生をより抑制できる傾向があることが分かった。

【符号の説明】

【0246】

- t a アノード反応時間
- t c カソード反応時間
- t p 電流が0からピークに達するまでの時間
- I a アノードサイクル側のピーク時の電流
- I c カソードサイクル側のピーク時の電流
- 10 平版印刷版原版
- 12 a, 12 b アルミニウム支持体
- 14 下塗り層
- 16 画像記録層
- 18 アルミニウム板
- 20 a, 20 b 陽極酸化皮膜
- 22 a, 22 b マイクロポア
- 24 大径孔部
- 26 小径孔部
- 50 主電解槽
- 51 交流電源
- 52 ラジアルドラムローラ
- 53 a, 53 b 主極
- 54 電解液供給口
- 55 電解液
- 56 補助陽極
- 60 補助陽極槽
- W アルミニウム板
- 610 陽極酸化処理装置
- 612 給電槽
- 614 電解処理槽
- 616 アルミニウム板
- 618, 626 電解液
- 620 給電電極
- 622, 628 ローラ
- 624 ニップローラ
- 630 電解電極
- 632 槽壁
- 634 直流電源

10

20

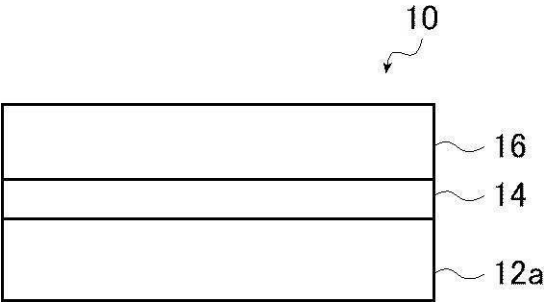
30

40

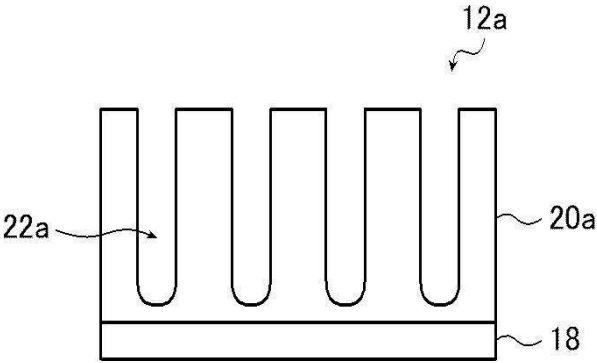
50

【図面】

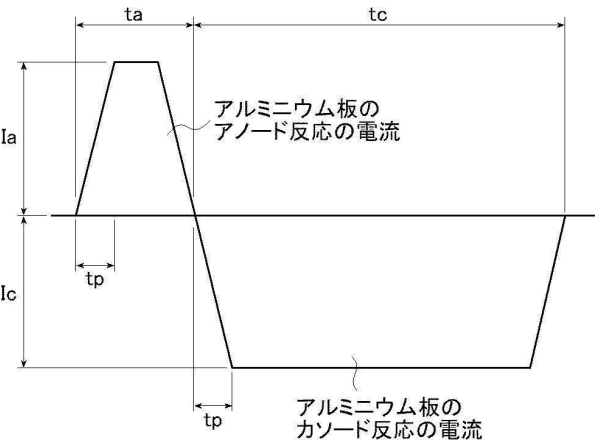
【図 1】



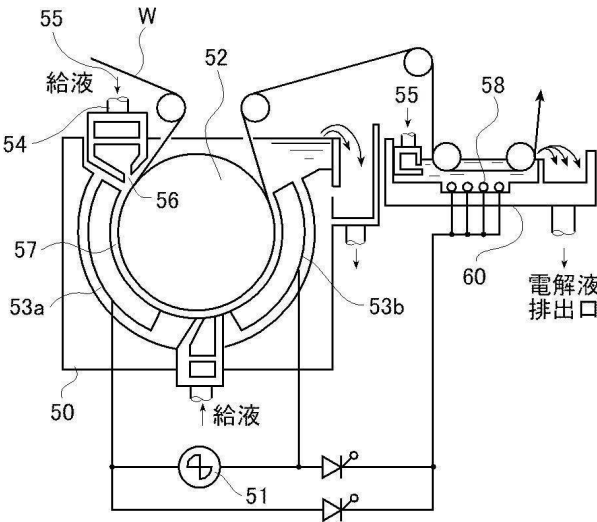
【図 2】



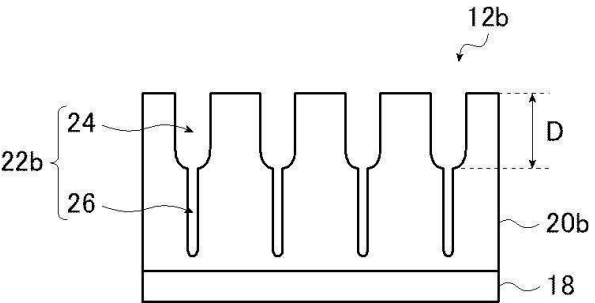
【図 3】



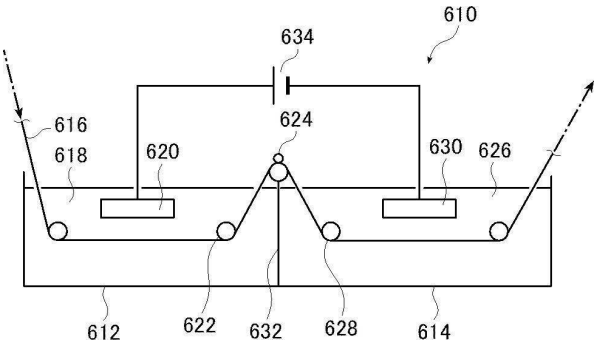
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

(51) 国際特許分類

FI

503

國際公開第2008/119619 (WO, A1)

G 0 3 F 7 / 0 2 8