(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113474178 B
(45)授权公告日 2023.09.15

(21)申请号 201980091004.6
(22)申请日 2019.12.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113474178 A
(43)申请公布日 2021.10.01
(30)优先权数据
2019-016541 2019.01.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/051256 2019.12.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/158288 JA 2020.08.06
(73)专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 榎本和朗 荒木健次郎
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
G03F 7/00(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)
B41N 1/14(2006.01)
B41C 1/10(2006.01)
B41M 1/06(2006.01)
(56)对比文件
WO 2018221133 A1,2018.12.06
WO 2019013139 A1,2019.01.17
JP 2010234589 A,2010.10.21
JP 2009139739 A,2009.06.25
EP 0859284 A1,1998.08.19
US 2013029268 A1,2013.01.31
CN 102804067 A,2012.11.28
审查员 吴娇

权利要求书2页 说明书43页

(54)发明名称

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法及平版印刷方法

(57)摘要

本发明提供一种平版印刷版原版以及使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法，所述平版印刷版原版具有支承体及上述支承体上的图像记录层，上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子，所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。

CN 113474178 B

1.一种平版印刷版原版,其具有支承体以及所述支承体上的图像记录层,

所述图像记录层含有包含树脂的有机粒子,所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B,所述阳离子部位为包含氮原子的基团,形成所述具有阳离子部位的构成单元A的单体为烯属不饱和化合物,形成所述具有阴离子部位的构成单元B的单体为烯属不饱和化合物,

所述图像记录层为机上显影型图像记录层。

2.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述有机粒子中所包含的所述树脂中的所述构成单元A及所述构成单元B的合计含量相对于树脂的总质量超过5质量%。

3.根据权利要求1或2所述的平版印刷版原版,其中,

所述构成单元B具有选自由羧酸基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基及酰亚胺基组成的组中的至少一种基团。

4.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述有机粒子中所包含的树脂包含加成聚合型树脂。

5.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述树脂中的所述构成单元A及所述构成单元B的合计含量相对于所述树脂的总质量超过20质量%,并且所述构成单元A的含量相对于所述树脂的总质量为10质量%以上。

6.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述树脂还具备具有亲水性基团的构成单元。

7.根据权利要求6所述的平版印刷版原版,其中,

所述亲水性基团具有下述式Z所表示的基团,

-Q-W-Y 式Z

在式Z中,Q表示二价的连接基,w表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,其中,W及Y中的任意者具有亲水性结构。

8.根据权利要求6所述的平版印刷版原版,其中,

所述亲水性基团具备具有聚环氧烷结构的基团。

9.根据权利要求6所述的平版印刷版原版,其中,

所述亲水性基团具有磺酸盐基或磺酸基。

10.根据权利要求6至9中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

所述树脂中的所述具有亲水性基团的构成单元的含量相对于所述树脂的总质量为1质量%以上且小于20质量%。

11.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述有机粒子包含在表面上具有烯属不饱和基团的有机粒子。

12.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述图像记录层还包含红外线吸收剂。

13.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述图像记录层还包含聚合引发剂及聚合性化合物。

14.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述图像记录层还包含粘合剂聚合物。

15.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

在所述图像记录层上还具有保护层。

16.根据权利要求15所述的平版印刷版原版,其中,

所述保护层包含无机层状化合物。

17.根据权利要求1所述的平版印刷版原版,其中,

所述图像记录层为负型图像记录层。

18.一种平版印刷版的制作方法,其包括:

将权利要求1至17中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像状的工序;及

在印刷机上供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个以去除非图像部的图像记录层的工序。

19.一种平版印刷方法,其包括:

将权利要求1至17中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像状的工序;

在印刷机上供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个以去除非图像部的图像记录层从而制作平版印刷版的工序;及

通过所得到的平版印刷版进行印刷的工序。

平版印刷版原版、平版印刷版的制作方法及平版印刷方法

技术领域

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

背景技术

[0002] 通常，平版印刷版由在印刷过程中接受油墨的亲油性图像部和接受润版液的亲水性非图像部构成。平版印刷为如下方法：利用水与油性油墨相互排斥的性质，将平版印刷版的亲油性图像部作为油墨接受部，将亲水性非图像部作为润版液接受部(油墨非接受部)，使平版印刷版的表面上产生油墨的附着性的差异，使油墨仅附着于图像部之后，将油墨转印于纸等被印刷体上来进行印刷。

[0003] 为了制备该平版印刷版，现有广泛使用在亲水性支承体上设置亲油性感光性树脂层(图像记录层)而成的平版印刷版原版(PS版)。通常通过如下方法进行制版而获得平版印刷版：对平版印刷版原版进行通过了高反差胶片等原图的曝光之后，使成为图像记录层的图像部的部分残存，通过碱性显影液或有机溶剂溶解去除除此以外的多余的图像记录层以使亲水性支承体表面暴露而形成非图像部。

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

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

[0006] 作为现有的平版印刷版原版，例如可以举出专利文献1及专利文献2中所记载的平版印刷版原版。

[0007] 在专利文献1中，公开有一种平版印刷版原版，其在支承体上具有图像记录层，上述图像记录层含有红外线吸收剂、聚合引发剂、具有氢键性基团的聚合性化合物、在表面上具有选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰亚胺基、酰胺基及磺酰胺基组成的组中的至少一种基团的硬质聚合物粒子，上述硬质聚合物粒子的数均一次粒径为0.01～1μm。

[0008] 在专利文献2中，公开有一种印刷版材料，其特征在于，在基材上具有亲水性层及图像形成层的印刷版材料中，上述亲水性层含有(A)粒径在1～10μm的范围内且新摩氏硬度为11～15的粒子及(B)粒径在10nm～1μm的范围内且真比重大于上述(A)的粒子。

[0009] 专利文献1：国际公开第2017/150039号

[0010] 专利文献2：日本特开2006-315265号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 本发明的一实施方式要解决的课题在于提供一种即使在使用了UV油墨的情况下耐刷性也优异的平版印刷版原版。

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

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 在用于解决上述课题的机构中包含以下方式。

[0016] ＜1＞一种平版印刷版原版，其具有支承体以及形成于上述支承体上的图像记录层，

[0017] 上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子，所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。

[0018] ＜2＞根据上述＜1＞所记载的平版印刷版原版，其中，上述有机粒子中所包含的上述树脂中的上述构成单元A及上述构成单元B的合计含量相对于树脂的总质量超过5质量％。

[0019] ＜3＞根据上述＜1＞或＜2＞所述的平版印刷版原版，其中，上述构成单元B具有选自由羧酸基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基及酰亚胺基组成的组中的至少一种基团。

[0020] ＜4＞根据上述＜1＞至＜3＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述阳离子部位为包含氮原子的基团。

[0021] ＜5＞根据上述＜1＞至＜4＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述有机粒子中所包含的树脂包含加成聚合型树脂。

[0022] ＜6＞根据上述＜1＞至＜5＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述树脂中的上述构成单元A及上述构成单元B的合计含量相对于上述树脂的总质量超过20质量％，并且上述构成单元A的含量相对于上述树脂的总质量为10质量％以上。

[0023] ＜7＞根据上述＜1＞至＜6＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述树脂还具备具有亲水性基团的构成单元。

[0024] ＜8＞根据上述＜7＞所述的平版印刷版原版，其中，上述亲水性基团具有下述式Z所表示的基团。

[0025] -Q-W-Y式Z

[0026] 在式Z中，Q表示二价的连接基，W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团，Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团，其中，W及Y中的任意者具有亲水性结构。

[0027] ＜9＞根据上述＜7＞所述的平版印刷版原版，其中，上述亲水性基团具备具有聚环氧烷结构的基团。

[0028] ＜10＞根据上述＜7＞所述的平版印刷版原版，其中，上述亲水性基团具有磺酸盐基或磺酸基。

[0029] ＜11＞根据上述＜7＞至＜10＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述树脂中的上述具有亲水性基团的构成单元的含量相对于上述树脂的总质量为1质量％以上且小于20质量％。

[0030] ＜12＞根据上述＜1＞至＜11＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述有机粒子包含在表面上具有烯属不饱和基团的有机粒子。

[0031] ＜13＞根据上述＜1＞至＜12＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述图像记录层还包含红外线吸收剂。

[0032] ＜14＞根据上述＜1＞至＜13＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述图像记录层还包含聚合引发剂及聚合性化合物。

[0033] ＜15＞根据上述＜1＞至＜14＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述图像记录层还包含粘合剂聚合物。

[0034] ＜16＞根据上述＜1＞至＜15＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，在上述图像记录层上还具有保护层。

[0035] ＜17＞根据上述＜16＞所述的平版印刷版原版，其中，上述保护层包含无机层状化合物。

[0036] ＜18＞根据上述＜1＞至＜17＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述图像记录层为负型图像记录层。

[0037] ＜19＞根据上述＜1＞至＜18＞中任一项所述的平版印刷版原版，其中，上述图像记录层为机上显影型图像记录层。

[0038] ＜20＞一种平版印刷版的制作方法，其包括：

[0039] 将上述＜1＞至＜19＞中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像状的工序；及

[0040] 在印刷机上供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个以去除非图像部的图像记录层的工序。

[0041] ＜21＞一种平版印刷方法，其包括：

[0042] 将上述＜1＞至＜19＞中任一项所述的平版印刷版原版曝光成图像状的工序；

[0043] 在印刷机上供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个以去除非图像部的图像记录层从而制作平版印刷版的工序；及

[0044] 通过所得到的平版印刷版进行印刷的工序。

[0045] 发明效果

[0046] 根据本发明的一实施方式，能够提供一种即使在使用了UV油墨的情况下耐刷性也优异的平版印刷版原版。

[0047] 并且，根据本发明的另一实施方式，能够提供一种使用了上述平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法或平版印刷方法。

具体实施方式

[0048] 以下，对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明是根据本发明的代表性实施方式而完成的，但是本发明并不限定于这种实施方式。

[0049] 另外，在本说明书中，表示数值范围的“～”以将其前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的含义来使用。

[0050] 并且，在本说明书中的基团(原子团)的表述中，未标有经取代及未经取代的表述包含不具有取代基的基团，并且还包含具有取代基的基团。例如，“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代烷基)，还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0051] 在本说明书中，“(甲基)丙烯酸”为用作包含丙烯酸及甲基丙烯酸这两种的概念的术语，“(甲基)丙烯酰基”为用作包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两种的概念的术语。

[0052] 并且，在本说明书中的“工序”这一术语不仅包括独立的工序，即使在无法与其他工序明确区分的情况下，只要可以实现该工序的预期目的，则也包含于本术语中。并且，在

本发明中,“质量%”的含义与“重量%”的含义相同,“质量份”的含义与“重量份”的含义相同。

[0053] 而且,在本发明中,两个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0054] 并且,除非另有说明,则本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)为以如下方式获得的分子量:通过使用了TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(均为TOSOH CORPORATION制造的产品名称)的管柱的凝胶渗透色谱(GPC)分析装置,利用溶剂THF(四氢呋喃)、差示折射计进行检测,并使用聚苯乙烯作为标准物质进行换算而获得的分子量。

[0055] 在本说明书中,“平版印刷版原版”这一术语不仅包含平版印刷版原版,还包含废弃版原版。并且,“平版印刷版”这一术语不仅包含根据需要对平版印刷版原版进行曝光及显影等操作而制作的平版印刷版,还包含废弃版。在为废弃版原版的情况下,不一定必须进行曝光及显影的操作。另外,废弃版为用于例如在彩色的报纸印刷中以单色或两种颜色在一部分的纸面上进行印刷的情况下,安装到不使用的印版滚筒上的平版印刷版原版。

[0056] 以下,对本发明进行详细说明。

[0057] (平版印刷版原版)

[0058] 本发明所涉及的平版印刷版原版具有支承体及形成于上述支承体上的图像记录层,上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子,所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。

[0059] 并且,本发明所涉及的平版印刷版原版可以为负型平版印刷版原版,也可以为正型平版印刷版原版,但是优选为负型平版印刷版原版。

[0060] 而且,本发明所涉及的平版印刷版原版能够优选用作机上显影用平版印刷版原版。

[0061] 在平版印刷版中,要求版的能够印刷的张数(以下,也称为“耐刷性”。)优异的平版印刷版。

[0062] 尤其,近年来,作为印刷中的油墨,有时可以使用通过紫外线(UV)的照射而固化的油墨(也称为“紫外线固化型油墨或UV油墨”。)。

[0063] UV油墨具有如下优点:由于能够瞬间干燥,因此生产率高,由于通常溶剂的含量少或为无溶剂,因此容易降低环境污染,由于能够不进行基于热的干燥或者在短时间内进行基于热的干燥来形成图像,因此印刷对象等的应用范围扩大等。

[0064] 因此,认为能够提供即使在使用了UV油墨的情况下耐刷性也优异的平版印刷版的平版印刷版原版在产业上非常有用。

[0065] 本发明人等深入研究的结果,发现了在专利文献1或专利文献2中所记载的平版印刷版原版中,尤其在使用UV油墨作为油墨的情况下,所获得的平版印刷版的耐刷性不充分。

[0066] 本发明人等深入研究的结果,发现了通过采用上述结构,能够提供一种可以获得即使在使用了紫外线固化型油墨(UV油墨)的情况下耐刷性(UV耐刷性)也优异的平版印刷版的平版印刷版原版。

[0067] 可以获得上述效果的详细的机理虽尚不明确,但是推测如下。

[0068] 估计为如下:通过上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子,上述有机粒子的硬度得到提高,能够获得强度优异的图像部,从而即使在使用了UV油墨的情况下耐刷性(UV耐

刷性)也优异,其中,所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A及具有阴离子部位的构成单元B。

[0069] 并且,估计为如下:通过上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子,容易溶解于润版液中或容易溶胀,从而机上显影性容易优异,其中,所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A及具有阴离子部位的构成单元B。

[0070] <图像记录层>

[0071] 本发明所涉及的平版印刷版原版具有支承体及形成于上述支承体上的图像记录层,上述图像记录层含有包含树脂的有机粒子,所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。

[0072] 在本发明中所使用的图像记录层优选为负型图像记录层,更优选为水溶性或水分散性的负型图像记录层。

[0073] 并且,从耐刷性及感光性的观点考虑,在本发明中所使用的图像记录层优选还包含聚合引发剂及聚合性化合物,优选还包含受电子型聚合引发剂及聚合性化合物。

[0074] 而且,在本发明中所使用的图像记录层优选为机上显影型图像记录层。

[0075] 以下,对图像记录层中所包含的各成分的详细内容进行说明。

[0076] 《包含具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B的树脂的有机粒子》

[0077] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层含有包含树脂的有机粒子(以下,也称为"特定粒子"。),所述树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。

[0078] 〔树脂〕

[0079] 在本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层中,特定粒子中所包含的树脂可以为加成聚合型树脂,也可以为缩聚树脂,但是从UV耐刷性及制造容易性的观点考虑,优选包含加成聚合型树脂,更优选包含丙烯酸树脂、聚脲树脂或聚氨酯树脂,进一步优选包含丙烯酸树脂或聚氨酯树脂,尤其优选包含丙烯酸树脂。

[0080] 作为丙烯酸树脂,优选为由(甲基)丙烯酸化合物形成的构成单元(源自(甲基)丙烯酸化合物的构成单元)的含量为50质量%以上的树脂。

[0081] 作为(甲基)丙烯酸化合物,可以优选举出(甲基)丙烯酸酯化合物及(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0082] 树脂可以为单独一种,也可以同时使用两种以上。

[0083] 特定粒子中所包含的树脂具备具有阳离子部位的构成单元A和具有阴离子部位的构成单元B。上述阳离子部位与阴离子部位可以在图像记录层中键合或解离,但是优选键合。

[0084] -具有阳离子部位的构成单元A-

[0085] 具有阳离子部位的构成单元A中的阳离子部位只要具有阳离子性基团即可。阳离子性基团可以形成盐。作为阳离子性基团,可以举出鎓基。

[0086] 作为鎓基,例如可以举出伯氨基、仲氨基、铵基、鏻基、氧鎓基、锍基、吡啶鎓基、咪唑鎓基及它们的盐。

[0087] 其中,从UV耐刷性的观点考虑,作为阳离子性基团,优选为包含氮原子的阳离子性

基团，更优选具有选自由吡啶鎓基、咪唑鎓基、伯氨基、仲氨基、叔氨基及季铵基以及它们的盐组成的组中的至少一种基团，进一步优选具有选自由伯氨基、仲氨基、叔氨基及季铵基以及它们的盐组成的组中的至少一种基团。

[0088] 在阳离子性基团为铵盐基(-$NR^A_4M^A$)的情况下，作为铵盐基的抗衡阴离子M^A，并无特别限制，但是可以优选举出卤化物离子、磺酸根阴离子或羧酸根阴离子，这些之中，可以更优选举出卤素阴离子。并且，抗衡阴离子M^A只要为被电中和的抗衡阴离子，则可以为一价的阴离子，也可以为二价以上的阴离子。

[0089] 并且，上述构成单元A优选为具有阳离子部位的构成单元，更优选为具有包含氮原子的阳离子部位的构成单元。

[0090] 作为形成上述构成单元A的单体，可以优选举出具有阳离子部位的单体，可以更优选举出具有阳离子部位的(甲基)丙烯酸酯化合物、具有阳离子部位的(甲基)丙烯酰胺化合物及具有阳离子部位的马来酰亚胺化合物，可以尤其优选举出具有阳离子部位的(甲基)丙烯酸酯化合物及具有阳离子部位的(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0091] 并且，上述单体可以为1价的单体，也可以为2价以上的单体。

[0092] 而且，上述单体优选为烯属不饱和化合物。

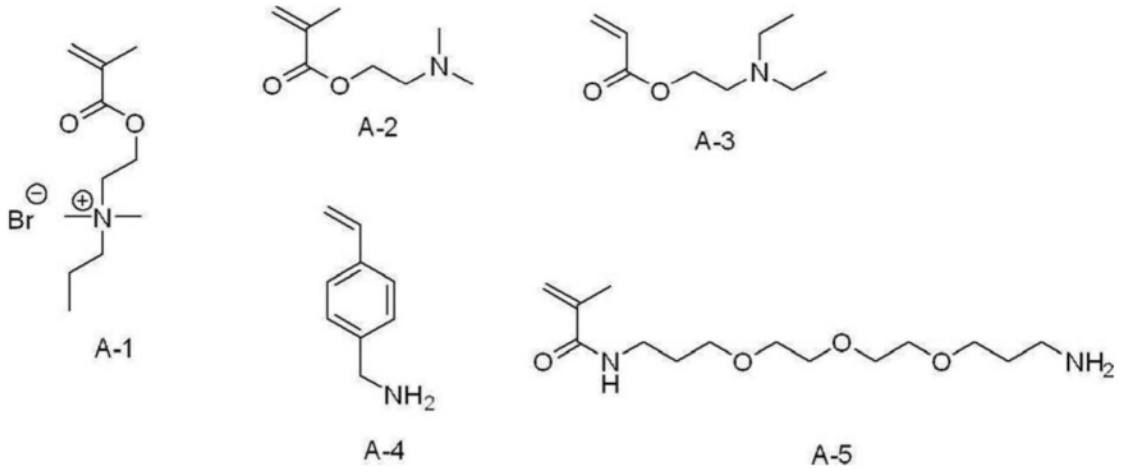
[0093] 并且，上述构成单元A的碳原子数并无特别限制，但是从UV耐刷性的观点考虑，优选为5以上，更优选为5～30，尤其优选为6～20。

[0094] 作为形成上述构成单元A的单体的具体例，可以优选举出以下所示的单体，但是并不限定于此，这是不言而喻的。

[0095] 首先，示出形成上述具有阳离子部位的构成单元A的单体的具体例。

[0096] [化学式1]

[0097]



[0098] 上述树脂可以单独具有一种形成上述构成单元A的单体，也可以具有两种以上。

[0099] 从UV耐刷性的观点考虑，上述树脂中的上述构成单元A的含量相对于上述树脂的总质量优选超过1质量％，更优选超过5质量％，进一步优选为15质量％以上，尤其优选为20质量％以上，尤其优选为25质量％～80质量％，尤其优选为25质量％～70质量％。

[0100] -具有阴离子部位的构成单元B-

[0101] 具有阴离子部位的构成单元B中的阴离子部位只要具有阴离子性基团即可。阴离子性基团可以形成盐。作为阴离子性基团，可以举出磺酸基、磷酸基、膦酸基、羧酸基、酚性羟基等具有酸性质子的基团或它们的盐、酰亚胺基等。

[0102] 其中，从UV耐刷性的观点考虑，作为阴离子性基团，优选具有选自由羧酸基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基及它们的盐以及酰亚胺基组成的组中的至少一种基团，更优选具有选自由羧酸基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基及它们的盐组成的组中的至少一种基团。

[0103] 作为上述磺酸盐基(-SO_3M^C)或羧酸盐基(-$COOM^C$)中的抗衡阳离子M^C，并无特别限制，但是可以优选举出碱金属阳离子。并且，抗衡阳离子M^C只要为被电中和的抗衡阳离子，则可以为一价的阳离子，也可以为二价以上的阳离子。

[0104] 作为形成上述构成单元B的单体，可以优选举出具有阴离子部位的单体，可以更优选举出具有阴离子部位的(甲基)丙烯酸酯化合物、具有阴离子部位的(甲基)丙烯酰胺化合物及具有阴离子部位的马来酰亚胺化合物，可以尤其优选举出具有阳离子部位的(甲基)丙烯酸酯化合物及具有阳离子部位的(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0105] 并且，上述单体可以为1价的单体，也可以为2价以上的单体。

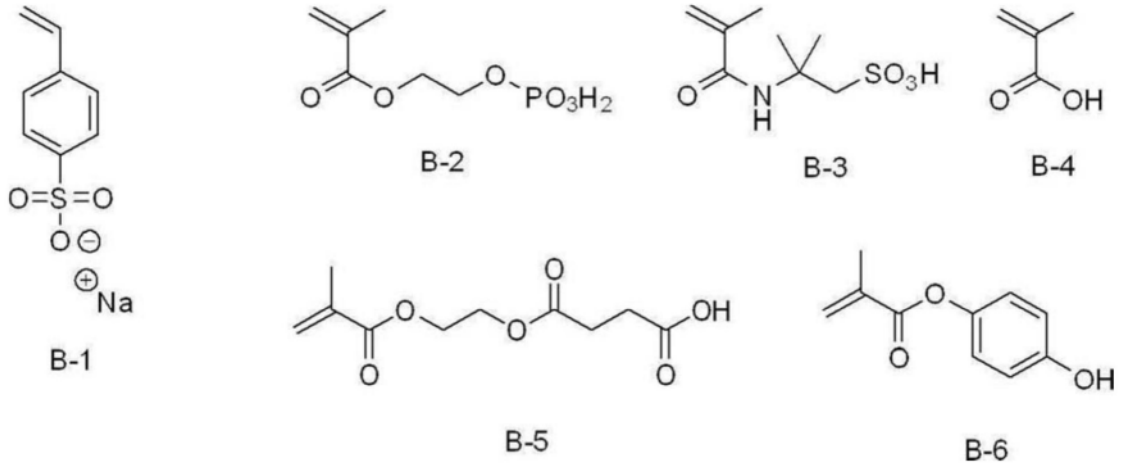
[0106] 而且，上述单体优选为烯属不饱和化合物。

[0107] 并且，上述构成单元B的碳原子数并无特别限制，但是从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，优选为5以上，更优选为5～30，尤其优选为6～20。

[0108] 作为形成上述构成单元B的单体的具体例，可以优选举出以下所示的单体，但是并不限定于此，这是不言而喻的。

[0109] 首先，示出形成上述具有阴离子部位的构成单元B的单体的具体例。

[0110] [化学式2]

[0111] 

[0112] 上述树脂可以单独具有一种形成上述构成单元B的单体，也可以具有两种以上。

[0113] 从UV耐刷性的观点考虑，上述树脂中的上述构成单元B的含量相对于上述树脂的总质量优选超过1质量％，更优选为5质量％以上，进一步优选为10质量％～50质量％，尤其优选为10质量％～40质量％。

[0114] 从UV耐刷性的观点考虑，上述有机粒子中所包含的上述树脂中的上述构成单元A及上述构成单元B的合计含量相对于树脂的总质量优选超过5质量％，更优选为20质量％以上，更优选为25质量％～90质量％，进一步优选为40质量％～65质量％。

[0115] 从UV耐刷性的观点考虑，优选上述树脂中的上述构成单元A及上述构成单元B的合计含量(以下，也称为“构成单元A及构成单元B的合计含量”。)相对于上述树脂的总质量超过20质量％，并且上述构成单元A的含量相对于上述树脂的总质量为10质量％以上，更优选构成单元A及构成单元B的合计含量为25质量％～90质量％，并且上述构成单元A的含量相

对于上述树脂的总质量超过20质量％。

[0116] 上述树脂可以具有除了上述构成单元A及构成单元B以外的构成单元。

[0117] 从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，上述树脂优选还具有除了上述构成单元A及构成单元B以外的具有亲水性基团的构成单元。

[0118] 作为上述亲水性基团，从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，优选为具有聚环氧烷结构的基团、具有聚酯结构的基团或磺酸基，更优选为具有聚环氧烷结构的基团或磺酸基，进一步优选为磺酸基。

[0119] 并且，作为上述亲水性基团，从粒子分散性、UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，尤其优选为具有聚环氧烷结构的基团。

[0120] 并且，从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，上述加成聚合型树脂更优选具有磺酸盐基。

[0121] 作为上述聚环氧烷结构，从机上显影性的观点考虑，优选为聚环氧乙烷结构、聚环氧丙烷结构或聚(环氧乙烷/环氧丙烷)结构。

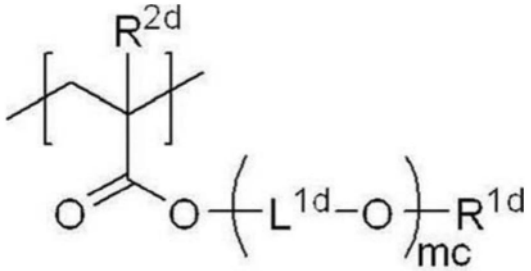
[0122] 从机上显影性的观点考虑，上述聚环氧烷结构中的环氧烷结构的数优选为2以上，更优选为5以上，进一步优选为5～200，尤其优选为8～150。

[0123] 作为上述聚酯结构，并无特别限制，但是可以优选举出内酯的开环聚合链及羟基羧酸的缩聚链。

[0124] 从机上显影性的观点考虑，上述聚酯结构中的羟基羧酸结构(内酯结构)的数优选为2以上，更优选为2～20，进一步优选为2～10，尤其优选为4～10。

[0125] 从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，上述树脂优选具有下述式(D)所表示的构成单元。

[0126] [化学式3]

[0127] 

(D)

[0128] 在式D中，L^{1d}表示乙烯基或亚丙基，R^{1d}表示氢原子、烷基或芳基，R^{2d}表示氢原子或甲基，mc表示2～200的整数。

[0129] L^{1d}优选为乙烯基或1,2-亚丙基。

[0130] R^{1d}优选为氢原子、碳原子数1～4的烷基或苯基，更优选为氢原子或碳原子数1～4的烷基，进一步优选为氢原子或甲基。

[0131] mc优选为2～200的整数，更优选为2～100的整数，进一步优选为2～50的整数。

[0132] 并且，从机上显影性的观点考虑，上述亲水性基团优选为下述式Z所表示的基团。

[0133] 而且，从机上显影性的观点考虑，上述加成聚合型树脂优选具备具有下述式Z所表示的基团的构成单元。

[0134] -Q-W-Y式Z

[0135] 在式Z中,Q表示二价的连接基,W表示具有亲水性结构的二价的基团或具有疏水性结构的二价的基团,Y表示具有亲水性结构的一价的基团或具有疏水性结构的一价的基团,其中,W及Y中的任一个具有亲水性结构。

[0136] Q优选为碳原子数1～20的二价的连接基,更优选为碳原子数1～10的2价的连接基。

[0137] 并且,Q优选为亚烷基、亚芳基、酯键、酰胺键或将这些组合两个以上而成的基团,更优选为亚苯基、酯键或酰胺键。

[0138] W中的具有亲水性结构的二价的基团优选为聚亚烷氧基或-$CH_2CH_2NR^W$-与聚亚烷氧基中的其中一个末端键合而成的基团。另外,R^W表示氢原子或烷基。

[0139] W中的具有疏水性结构的二价的基团优选为-R^{WA}-、-O-R^{WA}-O-、-R^WN-R^{WA}-NR^W-、-OOC-R^{WA}-O-或-OOC-R^{WA}-O-。另外,R^{WA}分别独立地表示碳原子数6～120的直链、支链或环状亚烷基、碳原子数6～120的卤代亚烷基、碳原子数6～120的亚芳基、碳原子数6～120的亚烷芳基(Alkarylene group)(从烷基芳基去除一个氢原子而获得的二价的基团)或碳原子数6～120的亚芳烷基。

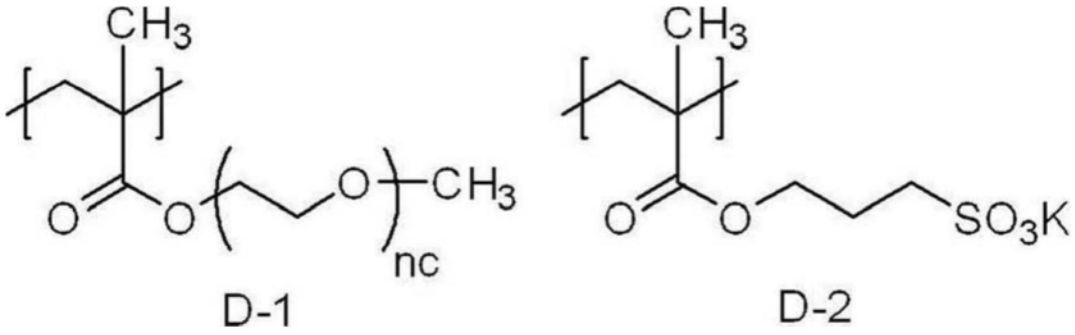
[0140] Y中的具有亲水性结构的一价的基团优选为OH、COOH、末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基或者-$CH_2CH_2N(R^W)$-与末端为氢原子或烷基的聚亚烷氧基的另一个末端键合而成的基团。

[0141] Y中的具有疏水性结构的一价的基团优选为碳原子数6～120的直链、支链或环状烷基、碳原子数6～120的卤代烷基、碳原子数6～120的芳基、碳原子数6～120的烷芳基(烷基芳基)、碳原子数6～120的芳烷基、OR^{WB}、$COOR^{WB}$或$OOCR^{WB}$。另外,R^{WB}表示具有碳原子数6～20的烷基。

[0142] 作为上述具有亲水性基团的构成单元的具体例,可以优选举出以下所示的构成单元,但是并不限定于此,这是不言而喻的。

[0143] 另外,nc表示2以上的整数,优选为2～200的整数。

[0144] [化学式4]

[0145] 

D-1 D-2

[0146] 上述树脂可以单独具备一种具有亲水性基团的构成单元,也可以具备两种以上。

[0147] 从机上显影性的观点考虑,具有亲水性基团的构成单元的含量相对于上述加成聚合型树脂的总质量优选为1质量%以上且小于20质量%,更优选为1质量%～18质量%,尤其优选为2质量%～15质量%。

[0148] 从UV耐刷性的观点考虑,上述树脂优选还具有除了上述构成单元A及上述构成单元B以外的具有芳香环的构成单元。

[0149] 作为上述芳香环，可以为芳香族烃环，也可以为杂芳香环，也可以为它们的稠环，但是优选为芳香族烃环，更优选为苯环。

[0150] 上述具有芳香环的构成单元中的芳香环的数并无特别限制，但是优选为1～4，更优选为1或2，尤其优选为1。

[0151] 作为形成上述具有芳香环的构成单元的单体，可以优选举出苯乙烯化合物、具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯化合物及具有芳香环的(甲基)丙烯酰胺化合物。

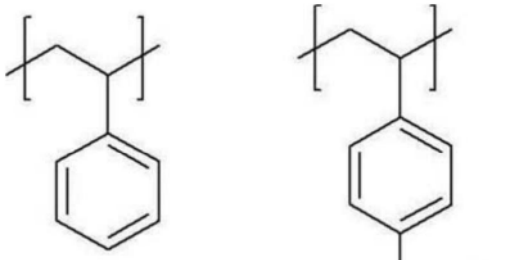
[0152] 并且，上述单体可以为1价的单体，也可以为2价以上的单体。

[0153] 而且，上述单体优选为烯属不饱和化合物。

[0154] 并且，上述具有芳香环的构成单元的碳原子数并无特别限制，但是从UV耐刷性的观点考虑，优选为8以上，更优选为8～30，尤其优选为8～20。

[0155] 作为上述具有芳香环的构成单元的具体例，可以优选举出以下所示的构成单元，但是并不限定于此，这是不言而喻的。

[0156] [化学式5]

[0157] 

C-1

C-2

[0158] 上述树脂可以单独具备一种具有芳香环的构成单元，也可以具备两种以上。

[0159] 从机上显影性的观点考虑，具有芳香环的构成单元的含量相对于上述树脂的总质量优选为10质量％～90质量％，更优选为20质量％～80质量％，尤其优选为35质量％～75质量％。

[0160] 上述树脂可以具有除了上述构成单元以外的构成单元(以下，也称为“其他构成单元”。)。

[0161] 作为形成其他构成单元的化合物，可以优选举出苯乙烯化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物、(甲基)丙烯腈化合物、乙烯基卤化物化合物、乙烯基酯化合物、乙烯基醚化合物、α-烯烃化合物等烯属不饱和化合物。

[0162] 上述树脂可以单独具有一种其他构成单元，也可以具有两种以上，也可以不具有。

[0163] 从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，上述树脂中的其他构成单元的含量相对于上述树脂的总质量优选为50质量％以下，更优选为30质量％以下，进一步优选为10质量％以下，尤其优选为5质量％以下。

[0164] 上述树脂的重均分子量(Mw)并无特别限制，但是优选为2,000以上，更优选为5,000以上，进一步优选为10,000～2,000,000。

[0165] 特定粒子可以单独包含一种上述树脂，也可以包含两种以上。

[0166] 从UV耐刷性的观点考虑，特定粒子中的上述树脂的含量相对于特定粒子的总质量优选为50质量％以上，更优选为60质量％以上，尤其优选为70质量％～100质量％。

[0167] 并且，特定粒子优选为经表面修饰的粒子。

[0168] 作为表面修饰方法，并无特别限制，能够使用公知的方法。例如，可以举出使具有反应性基团的化合物与粒子表面进行反应的方法、用聚合物等化合物覆盖粒子表面的方法等。

[0169] 作为上述反应性基团，可以优选举出环氧基、氧杂环丁基等。

[0170] 并且，由于特定粒子具有氢键供给性部位，因此也可以优选举出用具有氢键接受性部位的聚合物或具有氢键接受性部位及氢键供给性部位的聚合物来覆盖粒子表面。

[0171] 从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，特定粒子优选包含在表面上具有聚合性基团的粒子，更优选包含在表面上具有烯属不饱和基团的粒子。

[0172] 作为将烯属不饱和基团等聚合性基团导入到粒子表面的方法，例如可以优选举出使具有烯属不饱和基团及环氧基的化合物与存在于粒子表面上的羟基等进行反应的方法。

[0173] 并且，从UV耐刷性的观点考虑，特定粒子优选为具有交联结构的粒子。

[0174] 从显影性、UV耐刷性的观点考虑，特定粒子的体积平均粒径优选为10nm～1,000nm，更优选为20nm～500nm，进一步优选为50nm～300nm，尤其优选为70nm～200nm。

[0175] 关于本发明中的上述各粒子的平均粒径，通过光散射法来进行测定或者拍摄粒子的电子显微照片，在照片上测定共计5,000个粒子的粒径，并计算出平均值。另外，关于非球形粒子，将具有与照片上的粒子面积相同的粒子面积的球形粒子的粒径值设为粒径。

[0176] 并且，除非另有说明，则本发明中的平均粒径为体积平均粒径。

[0177] 作为在本发明中所使用的上述树脂(优选为加成聚合型树脂)及特定粒子的具体例，可以优选举出在后述实施例中所使用的加成聚合型树脂及特定粒子，但是并不限定于此，这是不言而喻的。

[0178] 上述图像记录层可以单独含有一种特定粒子，也可以含有两种以上。

[0179] 从UV耐刷性及机上显影性的观点考虑，特定粒子的含量相对于上述图像记录层的总质量优选为10质量％～70质量％，更优选为20质量％～65质量％，尤其优选为30质量％～65质量％。

[0180] -红外线吸收剂-

[0181] 上述图像记录层优选还包含红外线吸收剂。

[0182] 作为红外线吸收剂，可以举出颜料及染料。

[0183] 作为用作红外线吸收剂的染料，能够利用市售的染料及例如“染料便览”(The Society of Synthetic Organic Chemistry，Japan.编辑、1970年刊)等文献中所记载的公知的染料。具体而言，可以举出偶氮染料、金属络合物偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎓染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、芳酸菁色素、吡喃鎓盐、金属硫醇盐络合物等染料。

[0184] 作为这些染料中尤其优选的染料，可以举出花青色素、芳酸菁色素、吡喃鎓盐、镍硫醇络合物、吲哚菁色素。而且，可以举出花青色素和吲哚菁色素。其中，尤其优选为花青色素。

[0185] 作为花青色素的具体例，可以举出日本特开2001-133969号公报的0017～0019段

中所记载的化合物、日本特开2002-023360号公报的0016～0021段、日本特开2002-040638号公报的0012～0037段中所记载的化合物，可以优选举出日本特开2002-278057号公报的0034～0041段、日本特开2008-195018号公报的0080～0086段中所记载的化合物，尤其优选举出日本特开2007-90850号公报的0035～0043段中所记载的化合物、日本特开2012-206495号公报的0105～0113段中所记载的化合物。

[0186] 并且，也能够优选使用日本特开平5-5005号公报的0008～0009段、日本特开2001-222101号公报的0022～0025段中所记载的化合物。

[0187] 作为颜料，优选日本特开2008-195018号公报的0072～0076段中所记载的化合物。

[0188] 并且，也能够优选使用通过红外线曝光进行分解的红外线吸收剂(也称为“分解性红外线吸收剂”。)。

[0189] 作为通过红外线曝光进行分解的红外线吸收剂，能够优选使用日本特表2008-544322号公报、国际公开第2016/027886号、国际公开第2017/141882号或国际公开第2018/043259号中所记载的红外线吸收剂。

[0190] 红外线吸收剂可以仅使用一种，也可以同时使用两种以上。并且，作为红外线吸收剂，可以同时使用颜料和染料。

[0191] 上述图像记录层中的红外线吸收剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.1质量％～10.0质量％，更优选为0.5质量％～5.0质量％。

[0192] -聚合引发剂-

[0193] 本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层优选还包含聚合引发剂，更优选还包含聚合引发剂及聚合性化合物。

[0194] 并且，作为聚合引发剂，优选包含受电子型聚合引发剂。

[0195] 《受电子型聚合引发剂》

[0196] 上述图像记录层优选包含受电子型聚合引发剂(以下，也称为“聚合助剂”。)作为聚合引发剂。

[0197] 受电子型聚合引发剂为如下化合物：在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子激发时，通过分子间电子移动而接受一个电子以产生自由基等聚合引发种。

[0198] 在本发明中所使用的受电子型聚合引发剂为通过光、热或这两个能量而产生自由基或阳离子等聚合引发种的化合物，并能够从公知的热聚合引发剂、具有键解离能小的键的化合物、光聚合引发剂等中适当选择并使用。

[0199] 作为受电子型聚合引发剂，优选为自由基聚合引发剂，更优选为鎓盐化合物。

[0200] 并且，作为受电子型聚合引发剂，优选为红外线感光性聚合引发剂。

[0201] 作为受电子型自由基聚合引发剂，例如可以举出(a)有机卤化物、(b)羰基化合物、(c)偶氮化合物、(d)有机过氧化物、(e)茂金属化合物、(f)叠氮化合物、(g)六芳基联咪唑化合物、(i)二砜化合物、(j)肟酯化合物、(k)鎓盐化合物。

[0202] (a)作为有机卤化物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0022～0023段中所记载的化合物。

[0203] (b)作为羰基化合物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0024段中所记载的化合物。

[0204] (c)作为偶氮化合物，例如能够使用日本特开平8-108621号公报中所记载的偶氮

化合物等。

[0205] (d)作为有机过氧化物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0025段中所记载的化合物。

[0206] (e)作为茂金属化合物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0026段中所记载的化合物。

[0207] (f)作为叠氮化合物，例如可以举出2,6-双(4-叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮等化合物。

[0208] (g)作为六芳基联咪唑化合物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0027段中所记载的化合物。

[0209] (i)作为二砜化合物，例如可以举出日本特开昭61-166544号、日本特开2002-328465号的各公报中所记载的化合物。

[0210] (j)作为肟酯化合物，例如优选为日本特开2008-195018号公报的0028～0030段中所记载的化合物。

[0211] 作为在上述受电子型聚合引发剂中也优选的化合物，从固化性的观点考虑，可以举出肟酯化合物及鎓盐化合物。其中，从耐刷性的观点考虑，优选为碘盐化合物、锍盐化合物或吖嗪鎓盐化合物，更优选为碘盐化合物或锍盐化合物，尤其优选为碘盐化合物。

[0212] 将这些化合物的具体例示于以下，但是本发明并不限定于此。

[0213] 作为碘盐化合物的例，优选为二芳基碘盐化合物，尤其更优选为给电子基团，例如更优选为经烷基或烷氧基取代的二苯基碘盐化合物，并且优选为非对称的二苯基碘盐化合物。作为具体例，可以举出二苯基碘鎓＝六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基碘鎓＝六氟磷酸盐、4-(2-甲基丙基)苯基-对甲苯基碘鎓＝六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓＝六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4-二乙氧基苯基碘鎓＝四氟硼酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓＝1-全氟丁基磺酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘鎓＝六氟磷酸盐及双(4-叔丁基苯基)碘鎓＝四苯硼酸盐。

[0214] 作为锍盐化合物的例，优选为三芳基锍盐化合物，尤其优选为吸电子基团，例如优选为芳香环上的基团中的至少一部分经卤原子取代的三芳基锍盐化合物，进一步优选为芳香环上的卤原子的总取代数为4以上的三芳基锍盐化合物。作为具体例，可以举出三苯基硫鎓＝六氟磷酸盐、三苯基硫鎓＝苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)苯基硫鎓＝苯甲酰基甲酸盐、双(4-氯苯基)-4-甲苯基硫鎓＝四氟硼酸盐、三(4-氯苯基)硫鎓＝3,5-双(甲氧基羰基)苯磺酸盐、三(4-氯苯基)硫鎓＝六氟磷酸盐、三(2,4-二氯苯基)硫鎓＝六氟磷酸盐。

[0215] 并且，作为碘盐化合物及锍盐化合物的抗衡阴离子，优选为磺酰胺或磺酰亚胺，更优选为磺酰亚胺。

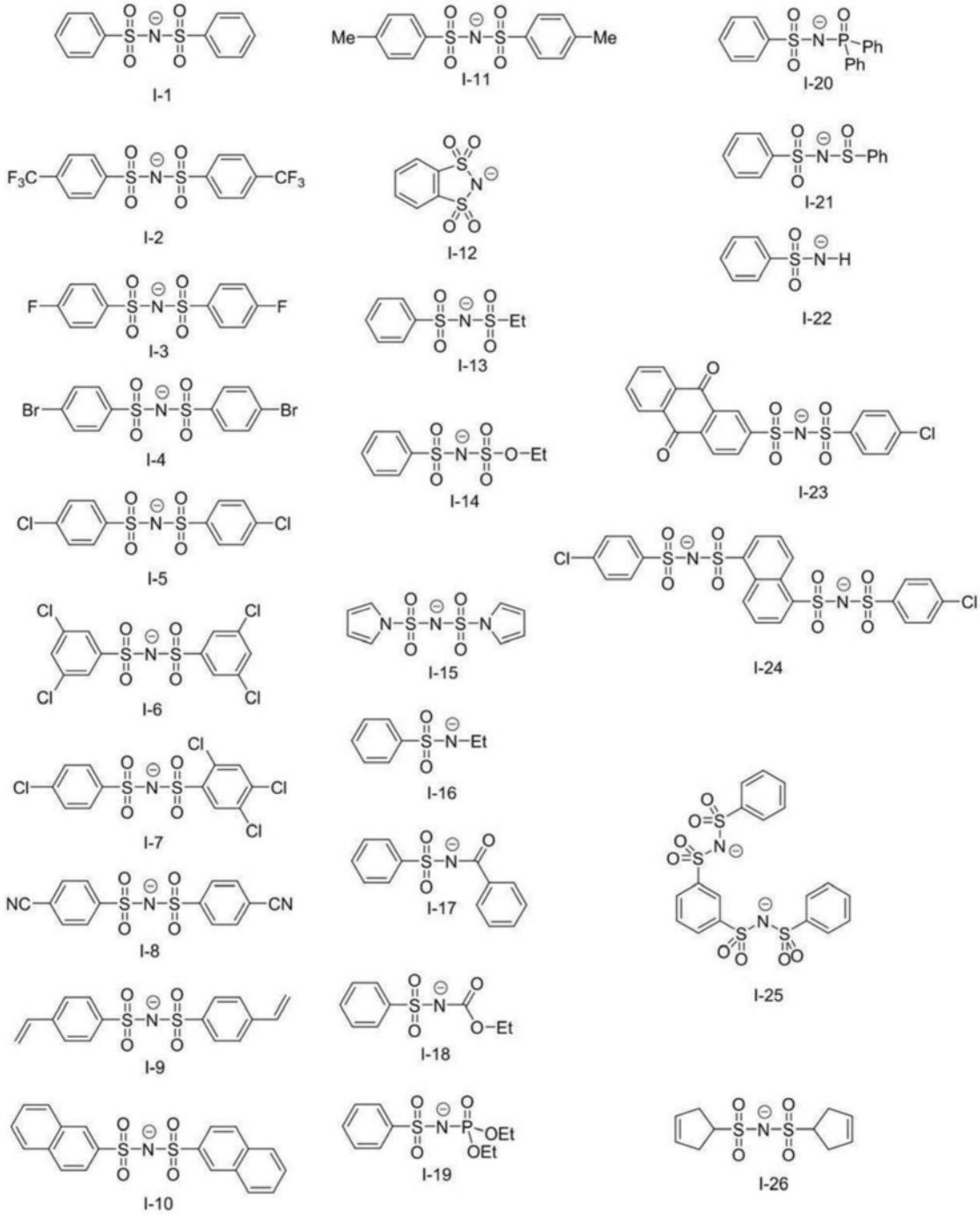
[0216] 作为磺酰胺，优选为芳基磺酰胺。

[0217] 并且，作为磺酰亚胺，优选为双芳基磺酰亚胺。

[0218] 将磺酰胺或磺酰亚胺的具体例示于以下，但是本发明并不限定于此。在下述具体例中，Ph表示苯基，Me表示甲基，Et表示乙基。

[0219] [化学式6]

[0220]



[0221] 受电子型聚合引发剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0222] 受电子型聚合引发剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.1质量%～50质量%,更优选为0.5质量%～30质量%,尤其优选为0.8质量%～20质量%。

[0223] 《给电子型聚合引发剂(聚合助剂)》

[0224] 上述图像记录层优选包含给电子型聚合引发剂(也称为“聚合助剂”。)作为聚合引发剂,更优选包含受电子型聚合引发剂及聚合助剂。

[0225] 本发明中的给电子型聚合引发剂为如下化合物:在通过红外线曝光而红外线吸收剂的电子激发或在分子内移动时,通过分子间电子移动而将一个电子供给到红外线吸收剂的一个电子缺少的轨道上以产生自由基等聚合引发种。

[0226] 作为给电子型聚合引发剂,优选为给电子型自由基聚合引发剂。

[0227] 从提高平版印刷版中的耐刷性的观点考虑,上述图像记录层更优选含有以下所说明的给电子型聚合引发剂,可以举出以下5种作为其例。

[0228] (i)烷基或芳基酸根型络合物:认为碳-杂键氧化性裂解而生成活性自由基。具体而言,优选为硼酸盐化合物。

[0229] (ii)N-芳基烷基胺化合物:认为因氧化而与氮相邻的碳上的C-X键裂解而生成活性自由基。作为X,优选氢原子、羧基、三甲基甲硅烷基或苄基。具体而言,例如可以举出N-苯基甘氨酸类(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有。)、N-苯基亚氨基二乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有。)等。

[0230] (iii)含硫化合物:将上述胺类的氮原子取代为硫原子而成的化合物能够通过相同的作用而生成活性自由基。例如可以举出苯硫基乙酸(可以在苯基中具有取代基,也可以不具有。)。

[0231] (iv)含锡化合物:将上述胺类的氮原子取代为锡原子而成的化合物能够通过相同的作用而生成活性自由基。

[0232] (v)亚磺酸盐类:能够通过氧化而生成活性自由基。具体而言,可以举出芳基亚磺酸钠等。

[0233] 这些之中,从耐刷性及显色性的观点考虑,上述图像记录层优选含有硼酸盐化合物。

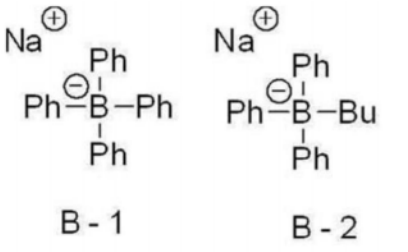
[0234] 作为硼酸盐化合物,从耐刷性及显色性的观点考虑,优选为四芳基硼酸盐化合物或单烷基三芳基硼酸盐化合物,更优选为四芳基硼酸盐化合物。

[0235] 作为硼酸盐化合物所具有的抗衡阳离子,并无特别限制,但是优选为碱金属离子或四烷基铵离子,更优选为钠离子、钾离子或四丁基铵离子。

[0236] 作为硼酸盐化合物,具体而言,可以优选举出钠四苯基硼酸盐。

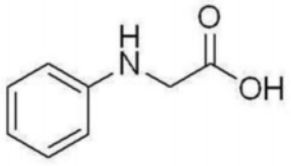
[0237] 以下,作为给电子型聚合引发剂的优选的具体例,示出B-1～B-9,但是并不限定于此,这是不言而喻的。并且,在下述化学式中,Ph表示苯基,Bu表示正丁基。

[0238] [化学式7]

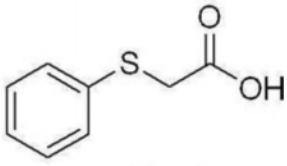


B-1

B-2

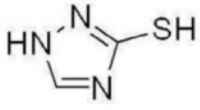


B-3

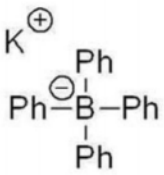


B-4

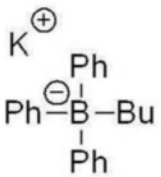
[0239]



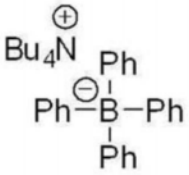
B-5



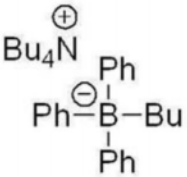
B-6



B-7



B-8



B-9

[0240] 给电子型聚合引发剂可以仅添加一种,也可以同时使用两种以上。

[0241] 作为给电子型聚合引发剂的含量，从显色性及经时褪色抑制性的观点考虑，相对于图像记录层的总质量，优选为0.01质量%～30质量%，更优选为0.05质量%～25质量%，进一步优选为0.1质量%～20质量%。

[0242] -聚合性化合物-

[0243] 上述图像记录层优选包含聚合性化合物。

[0244] 在本发明中所使用的聚合性化合物例如可以为自由基聚合性化合物，也可以为阳离子聚合性化合物，但是优选为具有至少一个烯属不饱和键的加成聚合性化合物(烯属不饱和化合物)。作为烯属不饱和化合物，优选为至少具有一个末端烯属不饱和键的化合物，更优选为具有两个以上的末端烯属不饱和键的化合物。聚合性化合物例如具有单体、预聚物即二聚体、三聚体或低聚物或者它们的混合物等化学形态。

[0245] 作为单体的例，可以举出不饱和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸及马来酸等)或其酯类、酰胺类，优选使用不饱和羧酸与多元醇化合物的酯类、不饱和羧酸与多元胺化合物的酰胺类。并且，也优选使用羟基、氨基、巯基等具有亲核取代基的不饱和羧酸酯类或者酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或者环氧类的加成反应物，以及与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应物等。并且，也优选为异氰酸酯基、环氧基等具有亲电子性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、更优选为卤原子、甲苯磺酰氧基等具有脱离性取代基的不饱和羧酸酯类或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且，作为另一例，也能够使用上述不饱和羧酸经不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等取代的化合物组。这些记载于包括日本特表2006-508380号公报、日本特开2002-287344号公报、日本特开2008-256850号公报、日本特开2001-342222号公报、日本特开平9-179296号公报、日本特开平9-179297号公报、日本特开平9-179298号公报、日本特开2004-294935号公报、日本特开2006-243493号公报、日本特开2002-275129号公报、日本特开2003-64130号公报、日本特开2003-280187号公报、日本特开平10-333321号公报等中。

[0246] 作为多元醇化合物和不饱和羧酸的酯的单体的具体例，作为丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷(EO)改性三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。作为甲基丙烯酸酯，有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、双[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、双[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。并且，作为多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺单体的具体例，有亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙稀酰胺、1,6-六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二乙烯三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二苯基双甲基丙烯酰胺等。

[0247] 并且，也优选为利用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯系加成聚合性化合物，作为其具体例，例如可以举出对日本特公昭48-41708号公报中所记载的使在1分子中具有两个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物与下述式(M)所表示的含有羟基的乙烯基单体加成而获得的在1分子中含有两个以上的聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。

[0248] $CH_2=C(R^{M4})COOCH_2CH(R^{M5})OH$(M)

[0249] 在式(M)中,R^{M4}及R^{M5}分别独立地表示氢原子或甲基。

[0250] 并且,也优选为日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报、日本特开2003-344997号公报、日本特开2006-65210号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-49860号公报、日本特公昭56-17654号公报、日本特公昭62-39417号公报、日本特公昭62-39418号公报、日本特开2000-250211号公报、日本特开2007-94138号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类、美国专利第7153632号说明书、日本特表平8-505958号公报、日本特开2007-293221号公报、日本特开2007-293223号公报中所记载的具有亲水性基团的氨基甲酸酯化合物类。

[0251] 关于聚合性化合物的结构,单独使用或同时使用、添加量等使用方法的详细内容能够任意设定。

[0252] 聚合性化合物的含量相对于图像记录层的总质量优选为5质量%～75质量%,更优选为10质量%～70质量%,尤其优选为15质量%～60质量%。

[0253] -粘合剂聚合物-

[0254] 图像记录层优选还包含粘合剂聚合物。

[0255] 作为粘合剂聚合物,优选为(甲基)丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩醛树脂或聚氨酯树脂。

[0256] 其中,粘合剂聚合物能够优选使用平版印刷版原版的图像记录层中所使用的公知的粘合剂聚合物。作为一例,对机上显影型的平版印刷版原版中所使用的粘合剂聚合物(以下,也称为机上显影用粘合剂聚合物)进行详细记载。

[0257] 作为机上显影用粘合剂聚合物,优选为具有环氧烷链的粘合剂聚合物。具有环氧烷链的粘合剂聚合物可以在主链具有聚(环氧烷)部位,也可以在侧链具有聚(环氧烷)部位。另外,可以为在侧链具有聚(环氧烷)的接枝聚合物,也可以为由含聚(环氧烷)的重复单元构成的嵌段物与由不含(环氧烷)的重复单元构成的嵌段物的嵌段共聚物。

[0258] 在主链具有聚(环氧烷)部位的情况下,优选为聚氨酯树脂。作为在侧链具有聚(环氧烷)部位时的主链聚合物,可以举出(甲基)丙烯酸树脂、聚乙烯基乙缩醛树脂、聚氨酯树脂、聚脲醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚苯乙烯树脂、线性酚醛型酚醛树脂、聚酯树脂、合成橡胶、天然橡胶,尤其优选为(甲基)丙烯酸树脂。

[0259] 并且,作为粘合剂聚合物的另一优选例,可以举出如下高分子化合物(以下,也称为星形高分子化合物。):具有将6官能以上且10官能以下的多官能硫醇作为核并通过硫醚键与该核键合而成聚合物链,该聚合物链具有聚合性基团。作为星形高分子化合物,例如能够优选使用日本特开2012-148555号公报中所记载的化合物。

[0260] 关于星形高分子化合物,可以举出如日本特开2008-195018号公报中所记载,在主链或侧链(优选为侧链)具有用于提高图像部的覆膜强度的烯属不饱和键等聚合性基团的化合物。通过聚合性基团在聚合物分子之间形成交联,并促进固化。

[0261] 作为聚合性基团,优选为(甲基)丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基等烯属不饱和基团或环氧基等,从聚合反应性的观点考虑,更优选为(甲基)丙烯酸基、乙烯基及苯乙烯基,尤其优选为(甲基)丙烯酸基。这些基团能够通过高分子反应和共聚来导入到聚合物中。例如,能够利用在侧链具有羧基聚合物与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应或具有环氧基的聚合物与甲基丙烯酸等含烯属不饱和基团的羧酸的反应。这些基团可以同时使用。

[0262] 关于粘合剂聚合物的分子量，作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值，重均分子量(Mw)优选为2,000以上，更优选为5,000以上，进一步优选为10,000～300,000。

[0263] 根据需要，能够同时使用日本特开2008-195018号公报中所记载的聚丙烯酸、聚乙烯醇等亲水性聚合物。并且，也能够同时使用亲油性聚合物和亲水性聚合物。

[0264] 在本发明中所使用的图像记录层中，可以单独使用一种粘合剂聚合物，也可以同时使用两种以上。

[0265] 关于粘合剂聚合物，能够以任意量包含于图像记录层中，但是粘合剂聚合物的含量相对于图像记录层的总质量优选为1质量％～90质量％，更优选为5质量％～80质量％。

[0266] -酸显色剂-

[0267] 上述图像记录层优选包含酸显色剂(以下，也简称为“酸显色剂”。)。

[0268] 在本发明中所使用的“酸显色剂”表示具有通过在接受了受电子型化合物(例如酸等质子)的状态下进行加热而显色的性质的化合物。作为酸显色剂，尤其优选具有内酯、内酰胺、磺内酯、螺吡喃、酯、酰胺等部分骨架，并在与受电子型化合物接触时，这些部分骨架迅速开环或裂解的无色化合物。

[0269] 作为这种酸显色剂的例，可以举出3,3-双(4-二甲氨苯基)-6-二甲氨基酞内酯(称为“结晶紫内酯”)、3,3-双(4-二甲氨苯基)酞内酯、3-(4-二甲氨苯基)-3-(4-二乙氨基-2-甲苯基)-6-二甲氨基酞内酯、3-(4-二甲氨苯基)-3-(1,2-二甲基吲哚-3-基)酞内酯、3-(4-二甲氨苯基)-3-(2-甲基吲哚-3-基)酞内酯、3,3-双(1,2-二甲基吲哚-3-基)-5-二甲氨基酞内酯、3,3-双(1,2-二甲基吲哚-3-基)-6-二甲氨基酞内酯、3,3-双(9-乙咔唑-3-基)-6-二甲氨基酞内酯、3,3-双(2-苯基吲哚-3-基)-6-二甲氨基酞内酯、3-(4-二甲氨苯基)-3-(1-甲基吡咯-3-基)-6-二甲氨基酞内酯、

[0270] 3,3-双[1,1-双(4-二甲氨苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯酞内酯、3,3-双[1,1-双(4-吡咯烷并苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴酞内酯、3,3-双[1-(4-二甲氨苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯酞内酯、3,3-双[1-(4-吡咯烷并苯基)-1-(4-甲氧苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯酞内酯、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)乙烯-2-基]-3-(4-二乙氨苯基)酞内酯、3-[1,1-二(1-乙基-2-甲基吲哚-3基)乙烯-2-基]-3-(4-N-乙基-N-苯氨苯基)酞内酯、3-(2-乙氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吲哚-3-基)-酞内酯、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吲哚-3-基)-酞内酯、3-(2-甲基-4-二乙氨苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吲哚-3基)-酞内酯等酞内酯类、

[0271] 4,4-双-二甲氨基苯并丙醇苄醚、N-卤苯基-无色金黄氨(leuco-auramin e)、N-2,4,5-三氯苯基无色金黄氨、罗丹明-B-苯氨基内酰氨、罗丹明-(4-硝苯氨基)内酰氨、罗丹明-B-(4-氯苯氨基)内酰氨、3,7-双(二乙氨基)-10-苯甲酰基啡嗪、苯甲酰基无色亚甲蓝、4-硝基苯甲酰基亚甲蓝、

[0272] 3,6-二甲氧荧光黄母体、3-二甲氨基-7-甲氧荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲氧荧光黄母体、3-二乙氨基-7-甲氧荧光黄母体、3-二乙氨基-7-氯荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧光黄母体、3-二乙氨基-6,7-二甲荧光黄母体、3-N-己基-N-正丁氨基-7-甲基荧光黄母体、3-二乙氨基-7-二苄氨荧光黄母体、3-二乙氨基-7-辛氨荧光黄母体、3-二乙氨基-7-二-正己氨荧光黄母体、3-二乙氨基-7-苯氨荧光黄母体、3-二乙氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧光黄母体、3-二乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧光黄母体、3-二乙氨基-7-(3'-氯苯氨基)

荧光黄母体、3-二乙氨基-7-(2',3'-二氯苯氨基)荧光黄母体、3-二乙氨基-7-(3'-三氟甲基苯氨基)荧光黄母体、3-二-正丁氨基-7-(2'-氟苯氨基)荧光黄母体、3-二-正丁氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧光黄母体、3-N-异戊基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧光黄母体、

[0273] 3-N-正己基-N-乙氨基-7-(2'-氯苯氨基)荧光黄母体、3-二乙氨基-6-氯-7-苯氨荧光黄母体、3-二-正丁氨基-6-氯-7-苯氨荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲氧基-7-苯氨荧光黄母体、3-二-正丁氨基-6-乙氧基-7-苯氨荧光黄母体、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-哌啶基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-吗啉基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-二甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-二-正戊氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-乙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-正丙基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-正丙基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-正丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-正丁基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-异丁基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-异丁基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-异戊基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-正己基-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-环己基-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-环己基-N-正丙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-环己基-N-正丁基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-环己基-N-正己氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-环己基-N-正辛氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、

[0274] 3-N-(2'-甲氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(2'-甲氧乙基)-N-异丁氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨基荧光黄母体、3-N-(2'-乙氧乙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧光黄母体、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(3'-甲氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(3'-乙氧丙基)-N-甲氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(3'-乙氧丙基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(2'-四氢糠基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-N-(4'-甲苯基)-N-乙氨基-6-甲基-7-苯氨荧光黄母体、3-二乙氨基-6-乙基-7-苯氨荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲基-7-(3'-甲苯氨基)荧光黄母体、3-二乙氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)荧光黄母体、3-二-正丁氨基-6-甲基-7-(2',6'-二甲苯氨基)荧光黄母体、3-二-正丁氨基-7-(2',6'-二甲苯氨基)荧光黄母体、2,2-双[4'-(3-N-环己基-N-甲氨基-6-甲基荧光黄母体)-7基氨苯基]丙烷、3-[4'-(4-苯氨苯基)氨苯基]氨基-6-甲基-7-氯荧光黄母体、3-[4'-(二甲氨苯基)]氨基-5,7-二甲荧光黄母体等之荧光黄母体类、

[0275] 3-(2-甲基-4-二乙氨苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂酞内酯、3-(2-正丙氧羰氨基-4-二-正丙氨苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂酞内酯、3-(2-甲氨基-4-二-正丙氨苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂酞内酯、3-(2-甲基-4-二-正己氨苯基)-3-(1-正辛基-2-甲基吲哚-3-基)-4,7-二氮杂酞内酯、3,3-双(2-乙氧基-4-二乙氨苯基)-4-氮杂酞内酯、3,3-双(1-正辛基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂酞内酯、3-(2-乙氧基-4-二乙氨苯)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂酞内酯、3-(2-乙氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吲哚-3-基)-4或7-氮杂酞内酯、3-(2-乙氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4或7-氮杂酞内酯、3-(2-己氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4或7-氮杂酞内酯、3-(2-乙氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-乙基-2-苯

基吲哚-3-基)-4或7-氮杂酞内酯、3-(2-丁氧基-4-二乙氨苯基)-3-(1-乙基-2-苯基吲哚-3-基)-4或7-氮杂酞内酯、3-甲基-螺-二萘并哌喃、3-乙基-螺-二萘并哌喃、3-苯基-螺-二萘并哌喃、3-苄基-螺-二萘并哌喃、3-甲基-萘并-(3-甲氧苯并)螺哌喃、3-丙基-螺-二苯并哌喃-3,6-双(二甲氨基)芴-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)酞内酯、3,6-双(二乙氨基)芴-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)酞内酯等之酞内酯类、

[0276] 另外,可以举出2'-苯氨基-6'-(N-乙基-N-异戊基)氨基-3'-甲基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-(9H)呫吨]-3-酮、2'-苯氨基-6'-(N-乙-N-(4-甲苯基))氨基-3'-甲基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-(9H)呫吨]-3-酮、3'-N,N-二苄氨基-6'-N,N-二乙氨基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-(9H)呫吨]-3-酮、2'-(N-甲基-N-苯基)氨基-6'-(N-乙基-N-(4-甲苯基))氨基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-(9H)呫吨]-3-酮等。

[0277] 其中,从显色性的观点考虑,在本发明中所使用的酸显色剂优选为选自由螺吡喃化合物、螺噁嗪化合物、螺内酯化合物及螺内酰胺化合物组成的组中的至少一种化合物。

[0278] 作为显色后的色素的色相,从可见性的观点考虑,优选为绿、蓝或黑。

[0279] 作为酸显色剂,也能够使用市售的产品,可以举出ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114(以上为Fukui Yamada Chemical Co.,Ltd.制)、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107(以上为HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制)、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8(以上为Yamamoto Chamicals Inc.制)、结晶紫内酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)等。在这些市售品中,ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、结晶紫内酯所形成的膜的可见光吸收率良好,因此优选。

[0280] 这些酸显色剂可以单独使用一种,也能够组合使用两种以上的成分。

[0281] 酸显色剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.5质量%～10质量%,更优选为1质量%～5质量%。

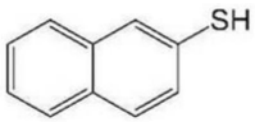
[0282] -链转移剂-

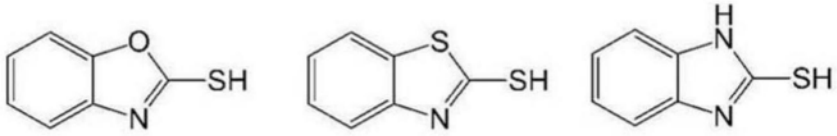
[0283] 在本发明中所使用的图像记录层可以含有链转移剂。链转移剂有助于提高平版印刷版中的耐刷性。

[0284] 作为链转移剂,优选为硫醇化合物,从沸点(难挥发性)的观点考虑,更优选为碳原子数7以上的硫醇,进一步优选为在芳香环上具有巯基的化合物(芳香族硫醇化合物)。上述硫醇化合物优选为单官能硫醇化合物。

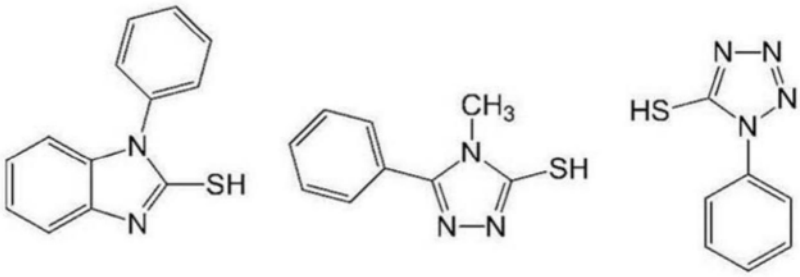
[0285] 作为链转移剂,具体而言,可以举出下述化合物。

[0286] [化学式8]

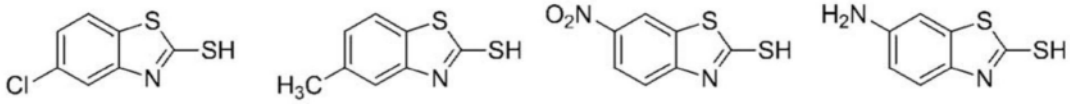




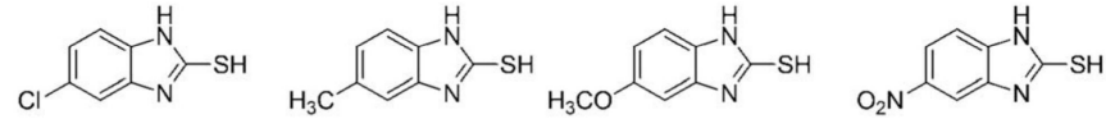
[0287]



[0288] [化学式9]

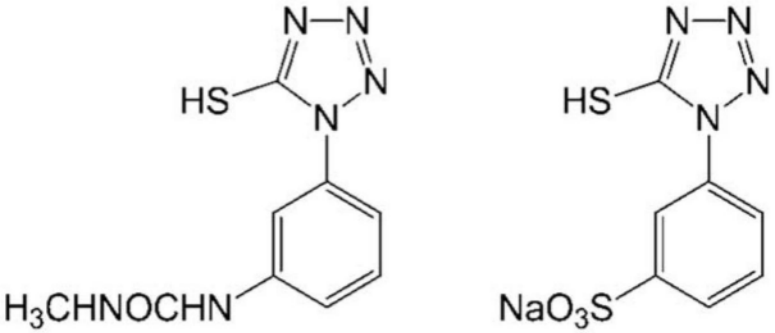


[0289]

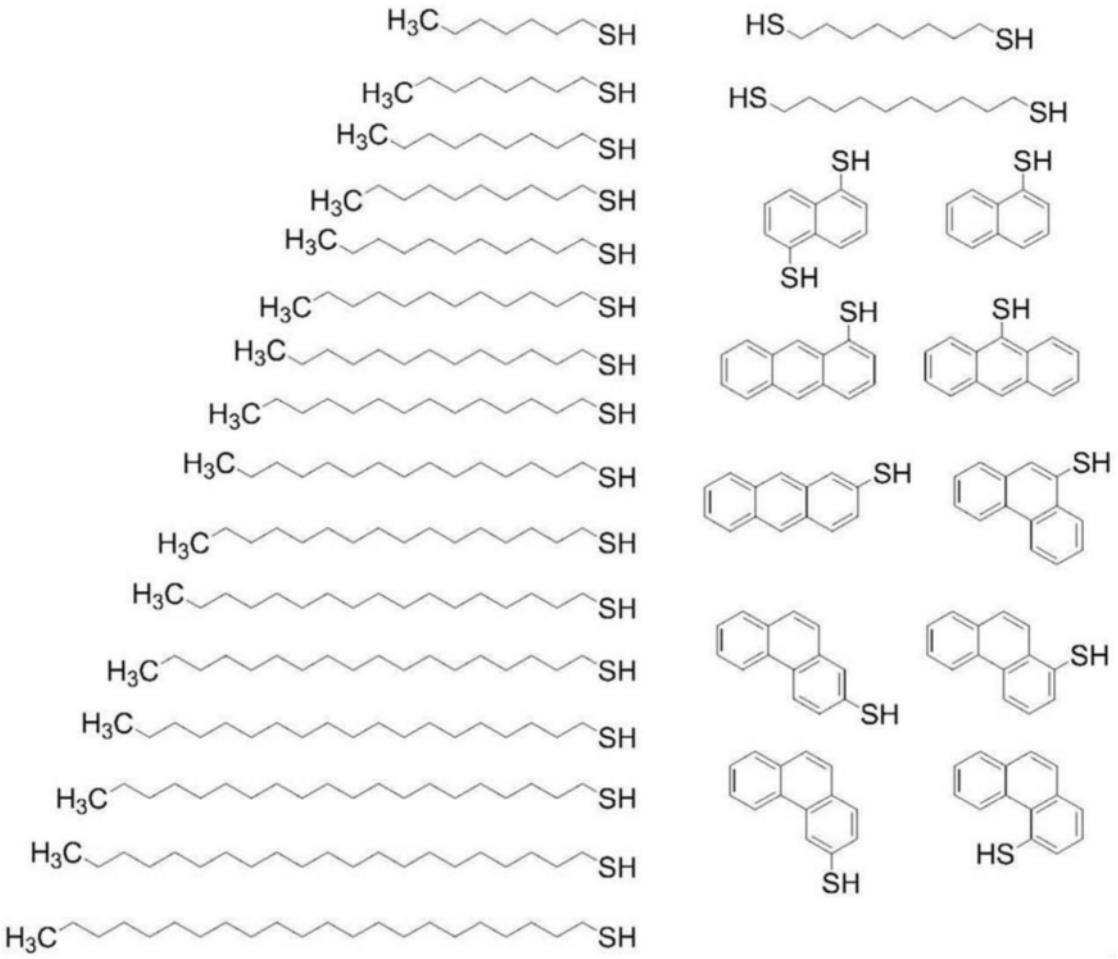


[0290] [化学式10]

[0291]



[0292] [化学式11]

[0293] 

[0294] 链转移剂可以仅添加一种，也可以同时使用两种以上。

[0295] 链转移剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%～50质量%，更优选为0.05质量%～40质量%，进一步优选为0.1质量%～30质量%。

[0296] -低分子亲水性化合物-

[0297] 图像记录层可以含有低分子亲水性化合物，以在抑制耐刷性的降低的同时提高机上显影性。低分子亲水性化合物优选为分子量小于1,000的化合物，更优选为分子量小于800的化合物，进一步优选为分子量小于500的化合物。

[0298] 作为低分子亲水性化合物，例如作为水溶性有机化合物，可以举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇类及其醚或酯衍生物类、甘油、季戊四醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等多元醇类、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺等有机胺类及其盐、烷基磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸等有机磺酸类及其盐、烷基氨基磺酸等有机氨基磺酸类及其盐、烷基硫酸、烷基醚硫酸等有机硫酸类及其盐、苯基膦酸等有机膦酸类及其盐、酒石酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、葡萄糖酸、氨基酸类等有机羧酸类及其盐、甜菜碱类等。

[0299] 作为低分子亲水性化合物，优选含有选自多元醇类、有机硫酸盐类、有机磺酸盐类及甜菜碱类中的至少一个。

[0300] 作为有机磺酸盐类的具体例，可以举出正丁基磺酸钠、正己基磺酸钠、2-乙基己基磺酸钠、环己基磺酸钠、正辛基磺酸钠等烷基磺酸盐；5,8,11-三氧杂十五烷-1-磺酸钠、5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、13-乙基-5,8,11-三氧杂十七烷-1-磺酸钠、5,8,11,14-四氧杂二十四烷-1-磺酸钠等包含氧化乙烯链的烷基磺酸盐；苯磺酸钠、对甲苯磺酸钠、对羟

基苯磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠、1-萘磺酸钠、4-羟基萘磺酸钠、1,5-萘二磺酸二钠、1,3,6-萘三磺酸三钠等芳基磺酸盐、日本特开2007-276454号公报的0026段～0031段及日本特开2009-154525号公报的0020段～0047段中所记载的化合物等。盐可以为钾盐、锂盐。

[0301] 作为有机硫酸盐类，可以举出聚环氧乙烷的烷基、烯基、炔基、芳基或杂环单醚的硫酸盐。环氧乙烷单元的数优选为1～4，盐优选为钠盐、钾盐或锂盐。作为具体例，可以举出日本特开2007-276454号公报的0034～0038段中所记载的化合物。

[0302] 作为甜菜碱类，优选为在氮原子上的烃取代基的碳原子数为1～5的化合物，作为具体例，可以举出三甲基乙酸铵、乙酸二甲基丙基铵、3-羟基-4-三甲基铵丁酸盐、4-(1-吡啶基)丁酸酯、1-羟乙基-1-咪唑醋酸盐、三甲基铵甲磺酸盐、二甲基丙基铵甲烷磺酸盐、3-三甲基铵基-1-丙磺酸盐、3-(1-吡啶基)-1-丙磺酸盐等。

[0303] 低分子亲水性化合物的疏水性部分的结构小且几乎没有表面活性作用，因此润版液渗透到图像记录层曝光部(图像部)而不会降低图像部的疏水性或覆膜强度，能够良好地维持图像记录层的油墨接受性或耐刷性。

[0304] 低分子亲水性化合物的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.5质量%～20质量%，更优选为1质量%～15质量%，进一步优选为2质量%～10质量%。在该范围内可以获得良好的机上显影性和耐刷性。

[0305] 低分子亲水性化合物可以单独使用一种，也可以混合使用两种以上。

[0306] -增感剂-

[0307] 为了提高着墨性，图像记录层可以含有鏻化合物、含氮低分子化合物、含铵基聚合物等增感剂。尤其，在保护层含有无机层状化合物的情况下，这些化合物作为无机层状化合物的表面覆盖剂而发挥功能，从而能够抑制基于无机层状化合物的印刷途中的着墨性降低。

[0308] 作为增感剂，优选同时使用鏻化合物、含氮低分子化合物及含铵基聚合物，更优选同时使用鏻化合物、季铵盐类及含铵基聚合物。

[0309] 作为鏻化合物，可以举出日本特开2006-297907号公报及日本特开2007-50660号公报中所记载的鏻化合物。作为具体例，可以举出四丁基鏻碘化物、丁基三苯基鏻溴化物、四苯基鏻溴化物、1,4-双(三苯基鏻基)丁烷＝二(六氟磷酸盐)、1,7-双(三苯基鏻基)庚烷＝硫酸盐、1,9-双(三苯基鏻基)壬烷＝萘-2,7-二磺酸盐等。

[0310] 作为含氮低分子化合物，可以举出胺盐类、季铵盐类。并且，也可以举出咪唑鎓盐类、苯并咪唑鎓盐类、吡啶鎓盐类、喹啉鎓盐类。其中，优选为季铵盐类和吡啶鎓盐类。作为具体例，可以举出四甲基铵＝六氟磷酸盐、四丁基铵＝六氟磷酸盐、十二烷基三甲基铵＝对甲苯磺酸盐、苄基三乙基铵＝六氟磷酸盐、苄基二甲基辛基铵＝六氟磷酸盐、苄基二甲基十二烷基铵＝六氟磷酸盐、日本特开2008-284858号公报的0021～0037段、日本特开2009-90645号公报的0030～0057段中所记载的化合物等。

[0311] 作为含铵基聚合物，只要在该结构中具有铵基即可，优选含有5摩尔%～80摩尔%的在侧链中具有铵基的(甲基)丙烯酸酯作为共聚成分的聚合物。作为具体例，可以举出日本特开2009-208458号公报的0089～0105段中所记载的聚合物。

[0312] 含铵盐聚合物优选为根据日本特开2009-208458号公报中所记载的测定方法求出

的比浓粘度(单位:ml/g)的值为5～120的范围的聚合物,更优选为10～110的范围的聚合物,尤其优选为15～100的范围的聚合物。在将上述比浓粘度换算成重均分子量(Mw)的情况下,优选为10,000～150,000,更优选为17,000～140,000,尤其优选为20,000～130,000。

[0313] 以下示出含铵基聚合物的具体例。

[0314] (1)2-(三甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝对甲苯磺酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比10/90,Mw4.5万)

[0315] (2)2-(三甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝六氟磷酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0316] (3)2-(乙基二甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝对甲苯磺酸盐/己基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比30/70,Mw4.5万)

[0317] (4)2-(三甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝六氟磷酸盐/2-乙基己基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.0万)

[0318] (5)2-(三甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝甲基硫酸盐/甲基丙烯酸己酯共聚物(摩尔比40/60,Mw7.0万)

[0319] (6)2-(丁基二甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝六氟磷酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比25/75,Mw6.5万)

[0320] (7)2-(丁基二甲基铵基)乙基丙烯酸酯＝六氟磷酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw6.5万)

[0321] (8)2-(丁基二甲基铵基)乙基甲基丙烯酸酯＝13-乙基-5,8,11-三氧杂-1-十七烷磺酸盐/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比20/80,Mw7.5万)

[0322] (9)2-(丁基二甲基铵)乙基甲基丙烯酸酯＝六氟磷酸/3,6-二氧杂庚基甲基丙烯酸酯/2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯共聚物(摩尔比15/80/5、Mw6.5万)

[0323] 增感剂的含量相对于图像记录层的总质量优选为0.01质量%～30.0质量%,更优选为0.1质量%～15.0质量%,进一步优选为1质量%～10质量%。

[0324] -其他成分-

[0325] 作为其他成分,图像记录层能够含有表面活性剂、聚合抑制剂、高级脂肪酸衍生物、增塑剂、无机粒子、无机层状化合物等。具体而言,能够参考日本特开2008-284817号公报的0114～0159段的记载。

[0326] -图像记录层的形成-

[0327] 关于本发明所涉及的平版印刷版原版中的图像记录层,例如能够通过如下形成:如日本特开2008-195018号公报的0142～0143段中所记载,将所需的上述各成分分散或溶解于公知的溶剂中来制备涂布液,通过棒涂机涂布等公知的方法在支承体上涂布涂布液并进行干燥。关于涂布、干燥后的图像记录层的涂布量(固体成分),根据用途而不同,但是优选为0.3g/m^2～3.0g/m^2。在该范围内可以获得良好的灵敏度和图像记录层的良好的覆膜特性。

[0328] 作为溶剂,能够使用公知的溶剂。具体而言,例如可以举出水、丙酮、甲基乙基酮(2-丁酮)、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙烯乙二醇单甲醚、乙烯乙二醇单乙醚、乙烯乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙烯乙二醇单甲醚乙酸酯、乙烯乙二醇乙醚乙酸酯、乙烯乙二醇单异丙醚、乙烯乙二醇单丁醚乙

酸酯、1-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙烯乙二醇二甲醚、二乙烯乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、γ-丁内酯、乳酸甲酯及乳酸乙酯等。溶剂可以单独使用一种，也可以同时使用两种以上。涂布液中的固体成分浓度优选为1～50质量%左右。

[0329] 关于涂布、干燥后的图像记录层的涂布量(固体成分)，根据用途而不同，但是从获得良好的灵敏度和图像记录层的良好的覆膜特性的观点考虑，优选为0.3～3.0g/m^2左右。

[0330] ＜支承体＞

[0331] 关于本发明所涉及的平版印刷版原版中的支承体，能够从公知的平版印刷版原版用亲水性支承体中适当选择并使用。作为支承体，可以优选举出亲水性支承体。作为亲水性支承体，优选为通过公知的方法进行了表面粗糙化处理且进行了阳极氧化处理的铝板。

[0332] 对于铝板，可以进一步根据需要适当选择如下处理来进行，即，日本特开2001-253181号公报及日本特开2001-322365号公报中所记载的阳极氧化覆膜的微孔的扩大处理和封孔处理、如美国专利第2,714,066号、美国专利第3,181,461号、美国专利第3,280,734号及美国专利第3,902,734号的各说明书中所记载的基于碱金属硅酸盐的表面亲水化处理、如美国专利第3,276,868号、美国专利第4,153,461号及美国专利第4,689,272号的各说明书中所记载的基于聚乙烯基膦酸等的表面亲水化处理。

[0333] 支承体的中心线平均粗糙度优选为0.10μm～1.2μm。

[0334] 支承体可以根据需要在与图像记录层相反的一侧的表面上具有包含日本特开平5-45885号公报中所记载的有机高分子化合物或日本特开平6-35174号公报中所记载的硅的烷氧化合物等的背涂层。

[0335] ＜底涂层＞

[0336] 在本发明所涉及的平版印刷版原版中，优选在图像记录层与支承体之间具有底涂层(有时也称为中间层)。关于底涂层，由于在曝光部强化支承体与图像记录层的密合，且在未曝光部中使图像记录层容易从支承体剥离，因此该底涂层有助于在不损害耐刷性的情况下提高显影性。并且，在红外线激光曝光的情况下，底涂层作为绝热层而发挥功能，从而具有防止通过曝光而产生的热扩散至支承体而使灵敏度下降的效果。

[0337] 作为底涂层中所使用的化合物，可以举出具有能够吸附于支承体表面上的吸附性基团及亲水性基团的聚合物。为了提高与图像记录层的密合性，优选具有吸附性基团及亲水性基团，并且还具有交联性基团的聚合物。底涂层中所使用的化合物可以为低分子化合物也可以为聚合物。底涂层中所使用的化合物可以根据需要混合两种以上来使用。

[0338] 在底涂层中所使用的化合物为聚合物的情况下，优选具有吸附性基团的单体、具有亲水性基团的单体及具有交联性基团的单体的共聚物。

[0339] 作为能够吸附于支承体表面上的吸附性基团，优选为酚性羟基、羧基、$-PO_3H_2$、$-OPO_3H_2$、$-CONHSO_2-$、$-SO_2NHSO_2-$、$-COCH_2COCH_3$。作为亲水性基团，优选为磺基或其盐、羧基的盐。作为交联性基团，优选为丙烯酸基、甲基丙烯酸基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、烯丙基等。

[0340] 聚合物可以具有交联性基团，所述交联性基团通过聚合物的极性取代基与具有与该极性取代基相反的电荷的取代基及具有烯属不饱和键的化合物形成盐而被导入，聚合物

还可以共聚有除了上述以外的单体，优选为亲水性单体。

[0341] 具体而言，可以优选举出日本特开平10-282679号公报中所记载的具有能够加成聚合的烯属双键反应性基团的硅烷偶联剂、日本特开平2-304441号公报中所记载的具有烯属双键反应性基团的磷化合物。也优选使用日本特开2005-238816号、日本特开2005-125749号、日本特开2006-239867号、日本特开2006-215263号的各公报中所记载的交联性基团(优选为烯属不饱和键基)、具有与支承体表面相互作用的官能团及亲水性基团的低分子或高分子化合物。

[0342] 作为更优选的化合物，可以举出日本特开2005-125749号公报及日本特开2006-188038号公报中所记载的具有能够吸附于支承体表面上的吸附性基团、亲水性基团及交联性基团的高分子聚合物。

[0343] 底涂层中所使用的聚合物中的烯属不饱和键基的含量在每1g聚合物中优选为0.1mmol～10.0mmol，更优选为0.2mmol～5.5mmol。

[0344] 底涂层中所使用的聚合物的重均分子量(Mw)优选为5,000以上，更优选为1万～30万。

[0345] 在底涂层中，除了上述底涂层用化合物以外，为了防止经时产生的污染，还可以含有螯合剂、仲胺或叔胺、聚合抑制剂、具有氨基或具有聚合抑制能力的官能团和与支承体表面相互作用的基团的化合物(例如，1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、2,3,5,6-四羟基-对苯醌、氯醌、磺基邻苯二甲酸、羟乙基乙二胺三乙酸、二羟乙基乙二胺二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸等)等。

[0346] 底涂层通过公知的方法来进行涂布。底涂层的涂布量(固体成分)优选为0.1mg/m^2～100mg/m^2，更优选为1mg/m^2～30mg/m^2。

[0347] ＜保护层＞

[0348] 本发明所涉及的平版印刷版原版优选在图像记录层上具有保护层(有时也称为外涂层。)。除了通过阻氧来抑制图像形成阻碍反应的功能以外，保护层还具有防止图像记录层中产生划痕的功能及防止高照度激光曝光时产生烧蚀的功能。

[0349] 关于这种特性的保护层，例如记载于美国专利第3,458,311号说明书及日本特公昭55-49729号公报中。作为保护层中所使用的低氧渗透性的聚合物，能够适当选择使用水溶性聚合物、水不溶性聚合物中的任一个，也能够根据需要混合使用两种以上。具体而言，例如可以举出聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、水溶性纤维素衍生物、聚(甲基)丙烯腈等。

[0350] 作为改性聚乙烯醇，可以优选使用具有羧基或磺基的酸改性聚乙烯醇。具体而言，可以举出日本特开2005-250216号公报及日本特开2006-259137号公报中所记载的改性聚乙烯醇。

[0351] 为了提高阻氧性，保护层优选含有无机层状化合物。无机层状化合物为具有较薄的平板状形状的粒子，例如可以举出天然云母、合成云母等云母组、式：$3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$所表示的滑石、带云母、蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、磷酸锆等。

[0352] 优选使用的无机层状化合物为云母化合物。作为云母化合物，例如可以举出式：$A(B,C)_{2-5}D_4O_{10}(OH,F,O)_2$[其中，A为K、Na、Ca中的任一个，B及C为Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、V中的任一个，D为Si或Al。]所表示的天然云母、合成云母等云母组。

[0353] 在云母组中，作为天然云母，可以举出白云母、钠云母、金云母、黑云母及鳞云母。作为合成云母，可以举出氟金云母$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$、钾四硅云母$KMg_{2.5}Si_4O_{10})F_2$等非溶胀性云母及Na四氟硅云母$NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$、Na或Li带云母$(Na,Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$、蒙脱石系Na或Li锂蒙脱石$(Na,Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$等溶胀性云母等。而且合成蒙皂石也有用。

[0354] 在上述云母化合物中，氟系溶胀性云母尤其有用。即，溶胀性合成云母具有由厚度为10Å～15Å（1Å=0.1nm）左右的单位晶格层构成的层叠结构，晶格内金属原子取代明显比其他粘土矿物大。其结果，在晶格层中产生正电荷不足的情况，为了补偿该情况而在层间吸附有Li^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等阳离子。将这些介于层间的阳离子称为交换性阳离子，且能够与多种阳离子进行交换而获得。尤其，在层间的阳离子为Li^+、Na^+的情况下，由于离子半径小而层状晶格间的键合较弱，并通过水而溶胀为较大。若在该状态下施加剪切力，则层状晶格容易裂开而在水中形成稳定的溶胶。溶胀性合成云母的该倾向较强，从而尤其优选使用。

[0355] 作为云母化合物的形状，从控制扩散的观点考虑，厚度越薄越好，且在不阻碍涂布面的平滑性和活性光线的透射性的范围内，平面尺寸越大越好。从而，纵横比优选为20以上，更优选为100以上，尤其优选为200以上。纵横比为粒子的长径与厚度之比，例如能够通过由粒子的显微镜照片获得的投影图来进行测定。纵横比越大，所获得的效果越大。

[0356] 关于云母化合物的粒径，其平均长径优选为0.3μm～20μm，更优选为0.5μm～10μm，尤其优选为1μm～5μm。粒子的平均厚度优选为0.1μm以下，更优选为0.05μm以下，尤其优选为0.01μm以下。具体而言，例如在作为代表性化合物的溶胀性合成云母的情况下，作为优选方式，厚度为1nm～50nm左右，平面尺寸(长径)为1μm～20μm左右。

[0357] 无机层状化合物的含量相对于保护层的总固体成分优选为1质量%～60质量%，更优选为3质量%～50质量%。在同时使用多种无机层状化合物的情况下，也优选无机层状化合物的合计量为上述含量。在上述范围内，阻氧性得到提高，且可以获得良好的灵敏度。并且，能够防止着墨性降低。

[0358] 保护层可以含有用于赋予挠性的增塑剂、用于提高涂布性的表面活性剂、用于控制表面润滑性的无机粒子等公知的添加物。并且，可以在保护层中含有图像记录层中所记载的增感剂。

[0359] 保护层通过公知的方法来进行涂布。保护层的涂布量(固体成分)优选为0.01g/m^2～10g/m^2，更优选为0.02g/m^2～3g/m^2，尤其优选为0.02g/m^2～1g/m^2。

[0360] (平版印刷版的制作方法及平版印刷方法)

[0361] 对本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光并进行显影处理，从而能够制作平版印刷版。

[0362] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括：将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状的工序(以下，也称为“曝光工序”。)；及供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个来在印刷机上去除非图像部的图像记录层的工序(以下，也称为“机上显影工序”。)。

[0363] 本发明所涉及的平版印刷方法优选包括：将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状的工序(曝光工序)；供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个来在印刷机上去除非图像部的图像记录层以制作平版印刷版的工序(机上显影工序)；及通过所获得的平版印刷版进行印刷的工序(印刷工序)。

[0364] 以下，依次对本发明所涉及的平版印刷版的制作方法及本发明所涉及的平版印刷方法的各工序的优选方式进行说明。另外，本发明所涉及的平版印刷版原版也能够利用显影液进行显影。

[0365] 以下，对平版印刷版的制作方法中的曝光工序及机上显影工序进行说明，本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的曝光工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的曝光工序为相同工序，本发明所涉及的平版印刷版的制作方法中的机上显影工序与本发明所涉及的平版印刷方法中的机上显影工序为相同工序。

[0366] ＜曝光工序＞

[0367] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括曝光工序，所述曝光工序将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状而形成曝光部和未曝光部。本发明所涉及的平版印刷版原版优选通过具有线图像、网点图像等的透明原图进行激光曝光或者通过基于数字数据的激光扫描等而曝光成图像状。

[0368] 可以优选使用波长为750nm～1,400nm的光源。作为750nm～1,400nm的光源，优选为放射红外线的固体激光及半导体激光。关于红外线激光，输出优选为100mW以上，每1像素的曝光时间优选为20微秒以内，并且照射能量优选为10mJ/cm^2～300mJ/cm^2。为了缩短曝光时间，优选使用多束激光设备。曝光机构可以为内鼓方式、外鼓方式及平板方式等中的任一个。

[0369] 关于图像曝光，能够使用板定型机等，并通过常规方法来进行。在为机上显影的情况下，可以将平版印刷版原版安装到印刷机上之后，在印刷机上进行图像曝光。

[0370] ＜机上显影工序＞

[0371] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法优选包括机上显影工序，所述机上显影工序供给选自由印刷油墨及润版液组成的组中的至少一个来在印刷机上去除非图像部的图像记录层。

[0372] 以下，对机上显影方式进行说明。

[0373] 〔机上显影方式〕

[0374] 在机上显影方式中，经图像曝光的平版印刷版原版优选在印刷机上供给油性油墨和水性成分来去除非图像部的图像记录层以制作平版印刷版。

[0375] 即，若在图像曝光之后直接将平版印刷版原版安装到印刷机上而不实施任何显影处理，或者将平版印刷版原版安装到印刷机上之后，在印刷机上进行图像曝光，接着供给油性油墨和水性成分并进行印刷，则在印刷中途的初始阶段，在非图像部通过所供给的油性油墨及水性成分中的任一个或两个而未固化的图像记录层被溶解或分散并被去除，在该部分暴露亲水性表面。另一方面，在曝光部通过曝光而固化的图像记录层形成具有亲油性表面的油性油墨接受部。最初供给到版面的可以为油性油墨，也可以为水性成分，但是从防止被去除了水性成分的图像记录层的成分污染的方面考虑，优选最初供给油性油墨。如此，平版印刷版原版在印刷机上进行机上显影，并直接用于多张印刷。作为油性油墨及水性成分，优选使用通常的平版印刷用印刷油墨及润版液。

[0376] 作为对上述本发明所涉及的平版印刷版原版进行图像曝光的激光，优选使用光源的波长为300nm～450nm或750nm～1,400nm的激光。在为300nm～450nm的光源的情况下，优选使用在图像记录层中含有在该波长区域具有吸收极大的增感色素的平版印刷版原版，

750nm～1,400nm的光源优选使用上述平版印刷版原版。作为300nm～450nm的光源,优选为半导体激光。

[0377] ＜显影液显影工序＞

[0378] 本发明所涉及的平版印刷版的制作方法也可以为包括如下的方法:将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状的工序;及通过显影液去除非图像部的图像记录层以制作平版印刷版的工序(也称为“显影液显影工序”。)。

[0379] 并且,本发明所涉及的平版印刷方法也可以为包括如下的方法:将本发明所涉及的平版印刷版原版曝光成图像状的工序;通过显影液去除非图像部的图像记录层以制作平版印刷版的工序;及通过所获得的平版印刷版进行印刷的工序。

[0380] 作为显影液,能够使用公知的显影液。

[0381] 显影液的pH并无特别限制,可以为强碱性显影液,但是可以优选举出pH2～11的显影液。作为pH2～11的显影液,例如可以优选举出含有表面活性剂及水溶性高分子化合物中的至少一种的显影液。

[0382] 在使用了强碱性显影液的显影处理中,可以举出如下方法:通过前水洗工序去除保护层,接着进行碱显影,通过后水洗工序水洗去除碱并进行胶溶液处理,通过干燥工序进行干燥。

[0383] 并且,在使用含有表面活性剂或水溶性高分子化合物的上述显影液的情况下,能够同时进行显影-胶溶液处理。因此,不需要特别进行后水洗工序而能够利用一种液体进行显影和胶溶液处理之后,进行干燥工序。而且,保护层的去除也能够与显影、胶溶液处理同时进行,因此也不需要特别进行前水洗工序。在显影处理之后,优选使用挤压辊等去除剩余的显影液之后进行干燥。

[0384] ＜印刷工序＞

[0385] 本发明所涉及的平版印刷方法包括向平版印刷版供给印刷油墨并印刷记录介质的印刷工序。

[0386] 作为印刷油墨,并无特别限制,能够根据需要使用各种公知的油墨。并且,作为印刷油墨,可以优选举出油性油墨或紫外线固化型油墨(UV油墨)。

[0387] 并且,在上述印刷工序中,可以根据需要供给润版液。

[0388] 并且,关于上述印刷工序,可以接着上述机上显影工序或上述显影液显影工序进行而不停止印刷机。

[0389] 作为记录介质,并无特别限制,能够根据需要使用公知的记录介质。

[0390] 在本发明所涉及的来自平版印刷版原版的平版印刷版的制作方法及本发明所涉及的平版印刷方法中,可以根据需要在曝光之前、曝光期间、曝光至显影期间对平版印刷版原版的整个表面进行加热。通过这种加热,促进图像形成层中的图像形成反应,从而能够产生灵敏度或耐刷性提高和灵敏度的稳定化等优点。关于显影前的加热,优选在150℃以下的温和条件下进行。若为上述方式,则能够防止非图像部固化等问题。对于显影之后的加热,优选利用非常强的条件,优选在100℃～500℃的范围内。若在上述范围内,则可以获得充分的图像强化作用,并且能够抑制支承体的劣化、图像部的热分解等问题。

[0391] 实施例

[0392] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但是本发明并不限定于此。另外,在本

实施例中,除非另有说明,则“%”、“份”分别表示“质量%”、“质量份”。另外,在高分子化合物中,除非特别规定,则分子量为重均分子量(Mw),结构重复单元的比率为摩尔百分比。并且,重均分子量(Mw)为作为基于凝胶渗透色谱(GPC)法的聚苯乙烯换算值而测定的值。并且,除非另有说明,则平均粒径表示体积平均粒径。

[0393] ＜粒子p-1的合成＞

[0394] 向三口烧瓶添加离子交换水430份,在氮气气氛下进行搅拌并升温至70℃。接着,将化合物C-1:28.0份、化合物C-3:21.0份、化合物D-1(n＝90):7.0份进行混合并充分搅拌之后,添加由化合物A-1:7.0份、化合物B-1:7.0份、过硫酸钾(KPS):1.4份、离子交换水:200份制成的水溶液,从而制备了乳化液。向上述三口烧瓶经2小时滴加所获得的乳化液之后,升温至95℃并加热搅拌了4小时。

[0395] 将反应液自然冷却至室温(25℃),从而获得了粒子p-1的分散液(固体成分浓度:10质量%)。粒子p-1的平均粒径为103nm。

[0396] ＜粒子p-2的合成＞

[0397] 向三口烧瓶加入异丙醇100mL和蒸馏水90mL、化合物A-2:2.0份、化合物B-2:1.5份、化合物C-3:6.0份、化合物D-2:0.5份,并在氮气气氛下升温至70℃。接着,添加0.3份的引发剂V-601(偶氮双(异丁酸)二甲基、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)并加热搅拌3小时之后,升温至90℃并使其反应4小时。将反应液自然冷却至室温(25℃),从而获得了粒子p-2的分散液(固体成分浓度:10%)。粒子p-2的平均粒径为121nm。

[0398] ＜粒子p-3的合成＞

[0399] 向三口烧瓶投入20份的离子交换水、0.3份的雕白粉、0.01份的乙二胺四乙酸二钠、0.0025份的硫酸亚铁七水合物,在氮气气氛下,并在60℃下以250rpm(revolutions per minute:每分钟转数)进行了搅拌。

[0400] 接着,添加3.0份的化合物A-3、6.0份的化合物B-3、11.0份的化合物C-1、0.75份的十二烷基苯磺酸钠、0.58份的过氧化物聚合引发剂(Nippon Oil and Fats Company,Limited制、产品名称Perbutyl H)、离子交换水17份,并在室温下搅拌30分钟,从而制备了乳化液。在将所获得的乳化液的25质量%经30分钟添加至上述三口烧瓶中之后,继续加热搅拌30分钟,然后将其余的75质量%经2小时进行了滴加。滴加结束之后,加热搅拌了2小时。将反应液自然冷却至室温(25℃),从而获得了粒子p-3的分散液(固体成分浓度:35质量%)。粒子p-3的平均粒径为207nm。

[0401] ＜粒子p-4的合成＞

[0402] 如表1那样变更了所使用的单体,除此以外,以与上述粒子p-1的合成相同的方式制作了粒子p-4。

[0403] ＜粒子p-5的合成＞

[0404] 如表1那样变更所使用的单体,并且不添加表面活性剂,除此以外,以与粒子p-3的合成相同的方式制作了粒子p-5。

[0405] ＜粒子p-6的合成＞

[0406] -覆盖前粒子p-6’的合成-

[0407] 如表1那样变更了所使用的单体,并且作为表面活性剂,使用阴离子表面活性剂(NOF CORPORATION制、产品名称:PERSOFT(注册商标)EP)来代替十二烷基苯磺酸钠,除此以

外，以与粒子p-4的合成相同的方式制作了粒子p-6’。粒子p-6’的分散液中的固体成分浓度为35质量％，粒子p-6’的平均粒径为120nm。

[0408] -环氧聚合物E-2的合成-

[0409] 向三口烧瓶加入1-甲氧基-2-丙醇57.5份、PME-4000(甲氧基聚乙二醇丙烯酸甲酯(n＝约9)、NOF CORPORATION制)25.0份，在氮气气氛下升温至80℃，并以200rpm进行了搅拌。向上述三口烧瓶经2小时滴加由4HBAGE(Mitsubishi Chemical Corporation制)37.7份、DPMP(二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、SC Organic Chemical Co.,Ltd.制)2.0份、V-601(偶氮双(异丁酸)二甲基、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.35份、1-甲氧基-2-丙醇40.0份制成的溶液，并加热搅拌了2小时。

[0410] 然后，添加0.10份的V-601，在升温至90℃之后，使其反应4小时，从而获得了预聚物溶液。

[0411] 接着，向上述三口烧瓶添加丙烯酸8.5份、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4OH-TEMPO)0.075g、四丁基溴化铵1.9份、1-甲氧基-2-丙醇78.0份，并在90℃下使其反应24小时，从而获得了聚合物溶液。

[0412] 聚合物溶液中的环氧聚合物E-2的重均分子量为32,000，固体成分浓度为29.4质量％。

[0413] -粒子p-6的合成(覆盖反应)-

[0414] 向三口烧瓶加入12.5份的粒子溶液p-6’、11.0份的离子交换水，并在75℃下进行了搅拌。经15分钟滴加上述聚合物溶液4.0份之后，加热搅拌了8小时。将反应液自然冷却至室温(25℃)，从而获得了粒子p-7的分散液(固体成分浓度:20质量％)。粒子p-7的平均粒径为124nm。

[0415] ＜粒子p-7的合成＞

[0416] -覆盖前粒子p-7’的合成-

[0417] 如表1那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-3的合成相同的方式制作了粒子p-7’。粒子p-7’的分散液中的固体成分浓度为35质量％，粒子p-7’的平均粒径为138nm。

[0418] -粒子p-7的合成(覆盖反应)-

[0419] 向三口烧瓶加入12.5份的粒子p-7’的分散液、1.0份的4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚(E-1、4HBAGE、Mitsubishi Chemical Corporation制)、0.2份的四丁基溴化铵、1-甲氧基-2-丙醇30.0份，并在90℃下搅拌了12小时。将反应液自然冷却至室温(25℃)，从而获得了粒子p-7的分散液(固体成分浓度:10质量％)。粒子p-7的平均粒径为139nm。

[0420] ＜粒子p-8的合成＞

[0421] 如表1那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-6的合成相同的方式制作了粒子p-8。粒子p-8的分散液中的固体成分浓度为20质量％，粒子p-8的平均粒径为96nm。

[0422] ＜粒子p-9的合成＞

[0423] 如表1那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-7的合成相同的方式制作了粒子p-9。粒子p-9的分散液中的固体成分浓度为10质量％，粒子p-10的平均粒径为109nm。

[0424] ＜粒子p-10’的合成＞

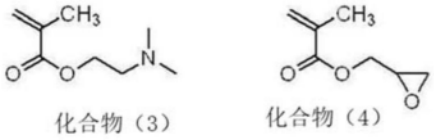
[0425] 如表1那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-6的合成相同的方式制作了粒子p-10'。粒子p-10'的分散液中的固体成分浓度为34质量%，粒子p-10'的平均粒径为146nm。

[0426] -胺聚合物E-3的合成-

[0427] 向三口烧瓶加入下述化合物(3)：25g、下述化合物(4)：25g、1-甲氧基2-丙醇70g，在氮气气氛下进行搅拌并升温至80℃。加入二甲基2,2'-偶氮二异丁腈0.5g并反应了6小时。加入丙烯酸12.7g、四丁基溴化铵2g、1-甲氧基-2-丙醇70g，并在90℃下使其反应24小时，从而获得了胺聚合物E-3。

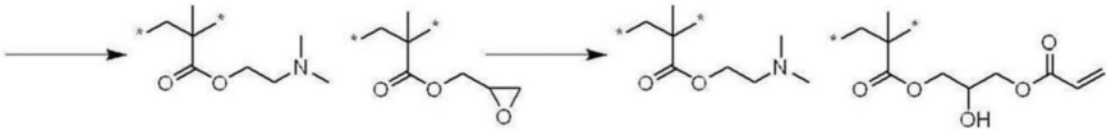
[0428] 所获得的胺聚合物E-3的数均分子量为36,000。

[0429] [化学式12]



化合物（3） 化合物（4）

[0430]



[0431] -粒子p-10的合成(覆盖反应)-

[0432] 使用了包含上述氢键聚合物E-3的聚合物溶液，除此以外，以与粒子p-6的合成相同的方式进行覆盖反应，从而获得了粒子p-10的分散液(固体成分浓度:19质量%)。粒子p-10的平均粒径为150nm。

[0433] ＜粒子r-1的合成＞

[0434] 如表2那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-2的合成相同的方式制作了粒子r-1。

[0435] ＜粒子r-2的合成＞

[0436] 如表2那样变更了所使用的单体，除此以外，以与粒子p-3的合成相同的方式制作了粒子r-2。

[0437] ＜粒子r-3的合成＞

[0438] 向四口烧瓶加入10.0份的化合物D-1、85.0份的蒸馏水、240.0份的正丙醇，在氮气气氛下，并在70℃下进行了加热搅拌。

[0439] 接着，经2小时滴加了预先混合的化合物C-1:10.0份、化合物C-3:70.0份及2,2'-偶氮二异丁腈0.7份的混合物。在滴加结束后使其直接继续反应5小时之后，添加2,2'-偶氮二异丁腈0.5份并升温至80℃。每隔6小时添加0.4份的2,2'-偶氮二异丁腈，并使其反应共计19小时。

[0440] 将反应液自然冷却至室温(25℃)，从而获得了粒子r-3的分散液(固体成分浓度:23质量%)。粒子r-3的平均粒径为112nm。

[0441] [表1]

[0442]

粒子	粒子组成								表面修饰	平均粒径（nm）
	单元 A		单元 B		单元 C		单元 D			
	种类	量	种类	量	种类	量	种类	量		
p-1	A-1	10	B-1	10	C-1/C-3	40/30	D-1（n=90）	10	-	103
p-2	A-2	20	B-2	15	C-3	60	D-2	5	-	121
p-3	A-3	15	B-3	30	C-1	55	-	0	-	207
p-4	A-4	30	B-6	20	C-3	40	D-1（n=23）	10	-	163
p-5	A-5	50	B-4	20	C-2	25	D-2	5	-	75
p-6	A-2	20	B-4	30	C-1/C-2	30/10	D-1（n=90）	10	E2	124
p-7	A-4/A-5	30/10	B-3	10	C-1	50	-	0	E1	139
p-8	A-3	10	B-4/B-2	30	C-1/C-3	40/15	D-2	5	E2	96
p-9	A-5	60	B-2	5	C-1	35	-	0	E1	109
p-10	A-3	5	B-3	30	C-2/C-3	5/45	D-1（n=90）	15	E3	150

[0443] [表2]

[0444]

粒子	粒子组成								表面修饰	平均粒径（nm）
	单元 A		单元 B		单元 C		单元 D			
	种类	量	种类	量	种类	量	种类	量		
r-1	A-3	10	-	0	C-1	85	D-2	5	-	145
r-2	-	0	B-2	20	C-3	80	-	0	-	139
r-3	-	0	-	0	C-2/C-3	20/70	D-1（n=45）	10	-	112

[0445] 表1及表2中的缩写的详细内容如下。并且，各单元组成的种类由单体记载，但是在所制作的特定粒子中的树脂中，成为对应的构成单元（上述构成单元）。而且，各单元中的量的单位为质量份，并且为作为构成单元的量。

[0446] 单元A：具有阳离子部位的构成单元A

[0447] 单元B：具有阴离子部位的构成单元B

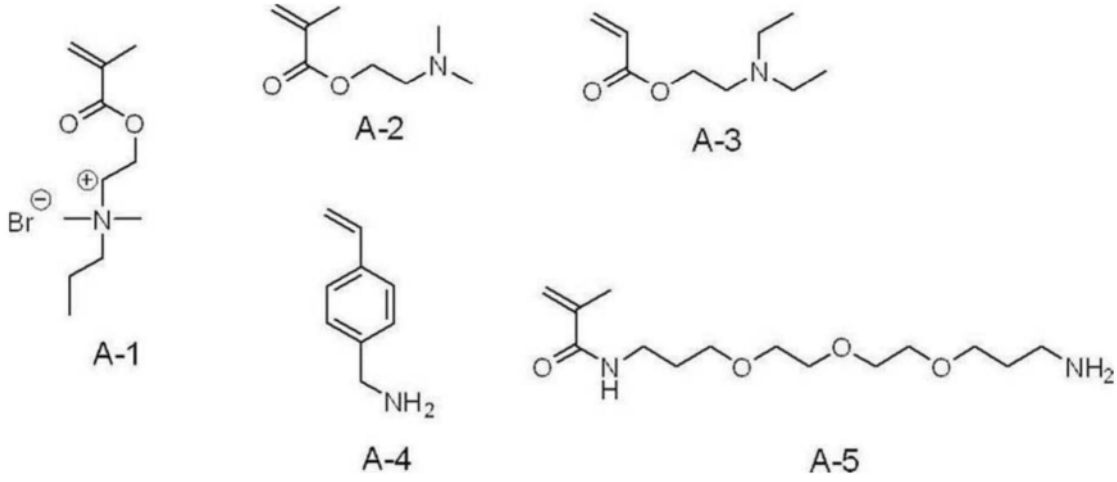
[0448] 单元C：其他构成单元

[0449] 单元D：具有亲水性基团的构成单元

[0450] A-1～A-5：下述化合物

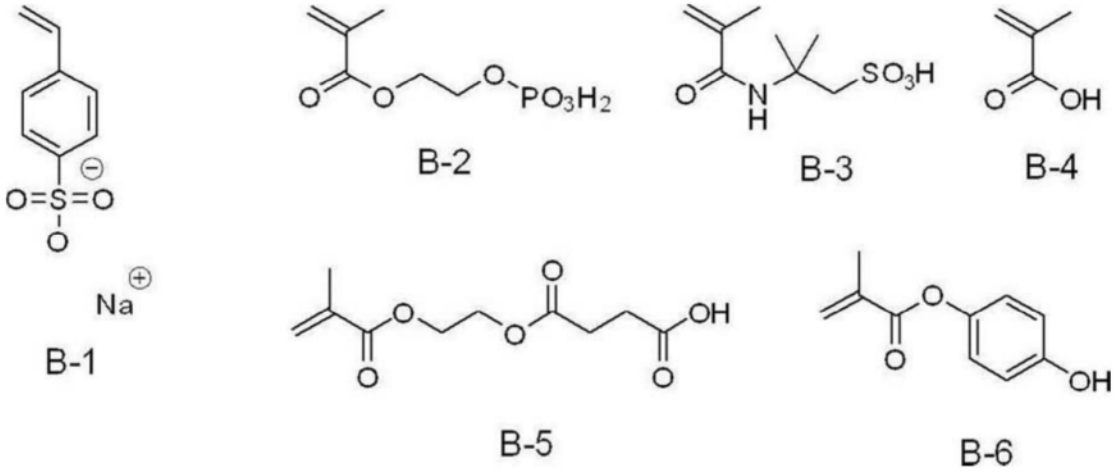
[0451] [化学式13]

[0452]



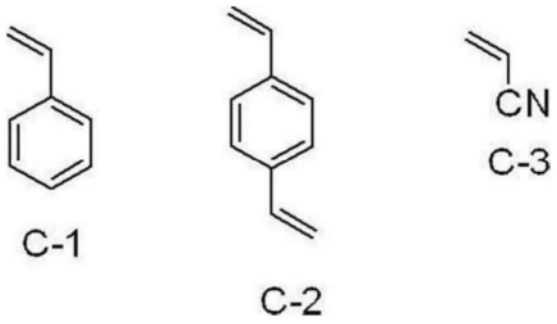
[0453] B-1～B-6：下述化合物

[0454] [化学式14]

[0455] 

[0456] C-1～C-3:下述化合物

[0457] [化学式15]

[0458] 

[0459] D-1及D-2:下述化合物(n为表1或表2中所记载的数。)

[0460] [化学式16]

[0461] 

[0462] ＜支承体A～支承体D的制作＞

[0463] 为了去除厚度0.3mm的铝板(材质JIS A 1050)的表面上的轧制油,使用10质量%的铝酸钠水溶液在50℃下实施30秒钟的脱脂处理之后,使用3根毛束直径0.3mm的捆扎尼龙毛刷和中值粒径25μm的浮石-水悬浮液(比重1.1g/cm^3)使铝板表面粒化,并用水充分清洗。将铝板在45℃下的25质量%的氢氧化钠水溶液中浸渍9秒钟来进行蚀刻并水洗之后,进一步在60℃下的20质量%的硝酸水溶液中浸渍20秒钟并进行了水洗。粒化表面的蚀刻量为约3g/m^2。

[0464] 接着,使用60Hz的交流电压连续进行了电化学表面粗糙化处理。电解液为硝酸1质量%的水溶液(包含0.5质量%的铝离子。),且液温为50℃。关于交流电源波形,使用电流值从零达到峰为止的时间TP为0.8msec、占空比1:1、梯形的矩形波交流,并将碳电极作为对电极而进行了电化学表面粗糙化处理。使用铁氧体作为辅助阳极。电流密度以电流的峰值计为30A/dm^2,并使从电源流出的5%的电流向辅助阳极分流。硝酸电解中的电量以铝板为阳

极时的电量计为175C/dm^2。然后，利用喷雾器进行了水洗。

[0465] 接着，利用盐酸0.5质量％的水溶液(包含0.5质量％的铝离子。)、液温50℃的电解液，在以铝板为阳极时的电量计为50C/dm^2的条件下，通过与硝酸电解相同的方法进行电化学表面粗糙化处理之后，利用喷雾器进行了水洗。

[0466] 接着，在铝板上将15质量％的硫酸水溶液(包含0.5质量％的铝离子。)作为电解液以电流密度15A/dm^2形成2.5g/m^2的直流阳极氧化覆膜之后，将其水洗并进行干燥，从而制作了支承体A。阳极氧化覆膜的表层中的平均孔径(表面平均孔径)为10nm。

[0467] 关于阳极氧化覆膜的表层中的孔径的测定，通过如下方法进行，即，使用超高分辨率式扫描型电子显微镜(SEM)(Hitachi,Ltd.制S-900)，在12V这一相对较低的加速电压下以15万倍的倍率观察表面而不实施赋予导电性的蒸镀处理等，随机提取50个孔并求出平均值。标准偏差误差为±10％以下。

[0468] 然后，为了确保非图像部的亲水性，使用2.5质量％的3号硅酸钠水溶液在60℃下对支承体A实施10秒钟的硅酸盐处理之后，进行水洗，从而制作了支承体B。Si的附着量为10mg/m^2。使用直径2μm的针测定支承体B的中心线平均粗糙度(Ra)，其结果为为0.51μm。

[0469] 在上述支承体A的制作中，将形成直流阳极氧化覆膜时的电解液变更为22质量％的磷酸水溶液，除此以外，以与支承体A的制作方法相同的方式制作了支承体C。通过与上述相同的方法测定阳极氧化覆膜的表层中的平均孔径(表面平均孔径)，其结果为25nm。

[0470] 然后，为了确保非图像部的亲水性，使用2.5质量％的3号硅酸钠水溶液在60℃下对支承体C实施10秒钟的硅酸盐处理之后，进行水洗，从而制作了支承体D。Si的附着量为10mg/m^2。使用直径2μm的针测定支承体D的中心线平均粗糙度(Ra)，其结果为为0.52μm。

[0471] ＜支承体E的制作＞

[0472] 对厚度0.3mm的材质1S的铝合金板实施了日本特开2012-158022号公报的0126段中所记载的(A-a)机械表面粗糙化处理(刷纹法)至0134段中所记载的(A-i)酸水溶液中的除污处理。

[0473] 接着，适当调整日本特开2012-158022号公报的0135段中所记载的(A-j)第1阶段的阳极氧化处理至0138段中所记载的(A-m)第3阶段的阳极氧化处理的各处理条件来形成具有平均直径35nm、深度100nm的大直径孔部和平均直径10nm、深度1,000nm的小直径孔部且大直径孔部的深度与大直径孔部的平均直径之比为2.9的阳极氧化覆膜，从而获得了铝支承体E。

[0474] 另外，在所有处理工序之间实施水洗处理，在水洗处理之后，用轧辊进行了液体排干。

[0475] (实施例1～实施例13及比较例1～比较例4)

[0476] ＜底涂层的形成＞

[0477] 在表3中所记载的支承体上以干燥涂布量成为20mg/m^2的方式涂布下述组成的底涂层涂布液(1)，从而形成了底涂层。

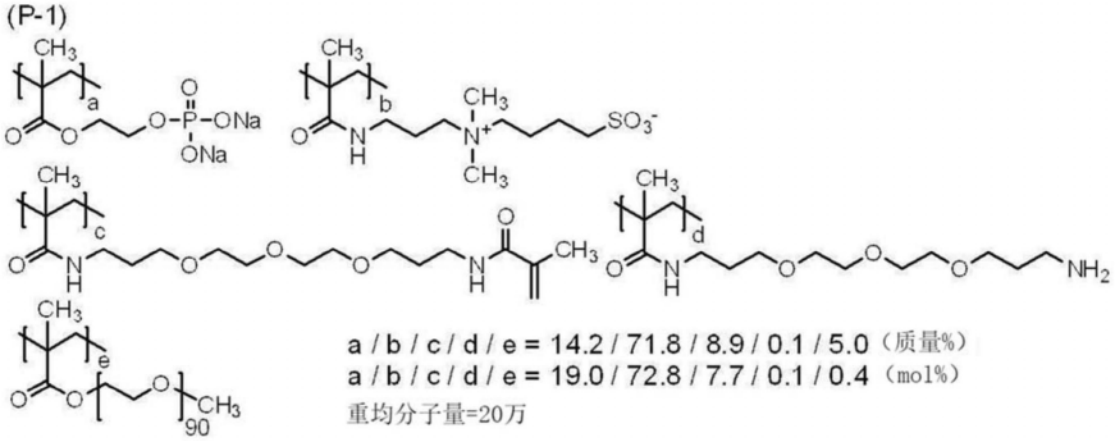
[0478] -底涂层涂布液(1)-

[0479] • 聚合物(P-1)〔下述结构〕:0.18份

[0480] • 羟乙基亚氨基二乙酸:0.10份

[0481] • 水:61.4份

[0482] [化学式17]

[0483] 

[0484] ＜平版印刷版原版的制作＞

[0485] 通过下述方法,分别制作了实施例1～实施例13及比较例1～比较例4的平版印刷版原版。

[0486] 在底涂层上棒涂表3中所记载的各图像记录层涂布液(固体成分浓度:6质量%),并在120℃下烘干40秒钟,从而形成了干燥涂布量1.0g/m^{2}的图像记录层。

[0487] 根据需要,在图像记录层上棒涂上述组成的保护层涂布液,并在120℃下烘干60秒钟,从而形成了干燥涂布量0.15g/m^{2}的保护层。

[0488] 关于形成了保护层的例,在表3中的保护层一栏中记载为“有”。

[0489] ＜保护层的形成＞

[0490] 在图像记录层上棒涂下述组成的保护层涂布液,并在120℃下烘干60秒钟,从而形成了干燥涂布量为0.15g/m^{2}的保护层。

[0491] -保护层涂布液-

[0492] •无机层状化合物分散液(1)〔下述〕:1.5份

[0493] •聚乙烯醇(CKS50、Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制、磺酸改性、皂化度99摩尔%以上、聚合度300)6质量%水溶液:0.55份

[0494] •聚乙烯醇(PVA-405、KURARAY CO.,LTD.制、皂化度81.5摩尔%、聚合度500)6质量%水溶液:0.03份

[0495] •表面活性剂(聚氧乙烯月桂基醚,EMALEX710,NIHON EMULSION CO.,LTD.制)1质量%水溶液:0.86份

[0496] •离子交换水:6.0份

[0497] 将无机层状化合物分散液(1)的制备法记载于以下。

[0498] ＜无机层状化合物分散液(1)的制备＞

[0499] 向离子交换水193.6份添加合成云母(Somasif ME-100、Co-op ChemicalCo.,Ltd.制)6.4份,并使用均质机分散至平均粒径(激光散射法)成为3μm。所获得的分散粒子的纵横比为100以上。

[0500] ＜平版印刷版原版的评价＞

[0501] 〔UV耐刷性〕

[0502] 利用搭载有红外线半导体激光的Kodak公司制Magnus800 Quantum,在输出27W、外

鼓转速450rpm、分辨率2,400dpi(每英寸点数、1英寸为2.54cm)的条件下对以上述方式制作的平版印刷版原版进行了曝光(对应于照射能量110mJ/cm^2)。设成曝光图像包含实心图像及调幅加网(Amplitude Modulated Screening)3%网点的图表。

[0503] 将所获得的曝光后原版安装到菊版尺寸的Heidelberger DruckmaschinenAG制印刷机SX-74的汽缸上而不进行显影处理。在本印刷机中,连接有内置无纺布过滤器和温度控制装置的容量100L的润版液循环罐。将润版液S-Z1(Fujifilm Corporation制)2.0%的润版液80L装入循环装置内,使用T&K UV OFS K-HS墨GE-M(T&K TOKA Corporation制)作为印刷油墨,通过标准的自动印刷开始方法供给润版液和油墨之后,以每小时10,000张的印刷速度在Tokubishi Art(Mitsubishi Oji Paper Sales Co.,Ltd.制、连续量:76.5kg)纸上进行了印刷。

[0504] 随着印刷张数的增加而图像部逐渐磨损,因此印刷物上的油墨浓度降低。将利用GRETAG密度计(GretagMacbeth公司制)测量印刷物中的调幅加网3%网点的网点面积率而获得的值比印刷第500张的测量值低1%时的印刷份数作为印刷完成张数,并对耐刷性进行了评价。通过将印刷张数为5万张的情况设为100的相对耐刷性进行了评价。数值越大,UV耐刷性越良好。

[0505] 相对耐刷性=(对象平版印刷版原版的印刷张数)/50,000×100

[0506] 〔机上显影性(苛刻条件)〕

[0507] 通过搭载有红外线半导体激光的Fujifilm Corporation制Luxel PLATESETTER T-6000III,在外鼓转速1,000rpm、激光输出70%、分辨率2,400dpi的条件下对平版印刷版原版进行了曝光。设成在曝光图像中包含实心图像及20μm点调频加网的50%网点的图表。

[0508] 将经曝光的平版印刷版原版安装到KOMORI Corporation制印刷机LITHRONE26的印版滚筒上而不进行显影处理。使用Ecolity-2(Fujifilm Corporation制)/自来水=※1/99(容量比)的润版液和Values-G(N)油墨(DIC Graphics Corporation制),通过LITHRONE26的标准自动印刷开始方法供给润版液和油墨,并以每小时10,000张的印刷速度在Tokubishi Art纸(76.5kg)(Mitsubishi Oji Paper Sales Co.,Ltd.制)上印刷了100张。

[0509] 在印刷机上图像记录层的未曝光部的机上显影结束,测量油墨不会转印于非图像部的状态为止所需的印刷纸的张数,并作为机上显影性进行了评价。张数越少,机上显影性越良好。

[0510] ※润版液用作Ecolity-2/自来水=2/98(容量比),但是在上述中,在比通常使用的润版液更稀薄的条件下进行了机上显影。

[0511]

[表3]

	图像记录层涂布液的组成											评价结果		
	粒子(份)	聚合助剂(份)	红外线吸收剂(份)	聚合引发剂(份)	酸显色剂(份)	聚合性化合物(份)	粘合剂聚合物(份)	增感剂(份)	亲水性化合物(份)	溶剂(质量比)	支承体的种类	保护层	UV耐刷性(%)	机上显影性(张数)
实施例1	p-1 (200)	J-1 (45)	K-1 (36)	I-1 (111)	-	M-1/M-3 (24/40)	BI-1 (120)	-	-	S-1/S-2 (20/100)	A	-	85	40
实施例2	p-2 (300)	J-2 (30)	K-1 (20)	I-1 (99)	-	M-2 (90)	-	CL-2 (15)	T-1 (30)	S-3/S-4/S-1 (40/40/20)	B	有	91	25
实施例3	p-3 (180)	J-3 (23)	K-1 (28)	I-1 (42)	-	M-4 (120)	BI-1 (210)	-	T-2 (27)	S-3/S-4 (40/60)	C	-	88	35
实施例4	p-4 (270)	J-1 (9)	K-2 (41)	I-1 (30)	-	M-2 (180)	-	CL-3 (22)	-	S-3/S-4/S-1 (40/40/20)	D	-	99	36
实施例5	p-5 (190)	J-5 (15)	K-3 (9)	I-2 (50)	-	M-3 (250)	BI-1 (180)	-	-	S-2/S-5/S-1 (40/10/50)	A	有	85	45
实施例6	p-6 (350)	J-1 (28)	K-3 (27)	I-2 (150)	-	M-4/M-5 (190/30)	BI-1 (140)	-	T-3/T-2/T-1 (20/32/10)	S-1/S-2/S-3 (50/30/10)	C	-	105	15
实施例7	p-7 (240)	J-2/J-1 (25/14)	K-3 (45)	I-2 (75)	H-1 (65)	M-5 (56)	-	CL-1 (20)	-	S-4/S-5 (50/50)	D	-	100	28
实施例8	p-8 (120)	J-3 (41)	K-1 (20)	I-2 (60)	H-2 (18)	M-3 (210)	-	-	-	S-3/S-4/S-5 (20/40/50)	A	-	101	35
实施例9	p-9 (450)	J-4 (33)	K-1 (31)	I-3 (41)	H-3 (42)	M-2 (168)	-	-	-	S-1/S-2 (70/30)	E	-	98	46
实施例10	p-10 (330)	J-5 (38)	K-1 (57)	I-3 (66)	H-4 (50)	M-3 (100)	BI-1 (40)	CL-1/CL-2 (20/6)	-	S-1/S-3/S-4/S-5 (60/20/15/5)	E	有	92	21
实施例11	p-7/p-6 (120/120)	- ※	K-2 (20)	I-2 (60)	-	M-3/M-4/M-5 80/20/90	-	-	T-3 (70)	S-4/S-5 (50/50)	B	-	102	35
实施例12	p-6/G-1 (120/120)	J-1 (25)	K-3 (25)	I-3 (95)	-	M-1/M-4 (150/40)	BI-1 (106)	-	T-1/T-2 (10/20)	S-3/S-4/S-5 (70/20/10)	A	-	110	39
实施例13	P-6/r-3 (120/50)	J-1 (29)	K-3 (41)	I-3 (48)	-	M-2 (120)	BI-1 (123)	-	-	S-1/S-2/S-4/S-5 (80/10/5/5)	C	-	90	44
比较例1	r-1 (220)	-	K-1 (29)	I-3 (35)	-	M-3 (140)	BI-1 (212)	-	-	S-1/S-2/S-3 (25/25/50)	B	-	35	45
比较例2	r-2 (280)	J-1 (35)	K-2 (35)	I-3 (60)	-	M-2/M-3/M-5 (50/60/25)	-	-	T-2 (22)	S-2/S-5 (15/85)	E	-	45	60
比较例3	r-3 (350)	J-1 (28)	K-3 (26)	I-1 (120)	-	M-2 (70/20)	BI-1 (180)	CL-1 (18)	-	S-1/S-3 (90/10)	A	-	60	200↑
比较例4	r-3 (320)	J-1 (50)	K-1 (21)	I-1 (100)	-	M-1/M-5 (160/30)	BI-1 (35)	CL-1 (32)	T-3 (18)	S-1/S-3 (50/50)	C	有	65	200↑

[0512] 表3中的“-”表示不包含该成分。表3中的※表示来自K-2及I-2且包含四苯基硼酸盐阴离子。

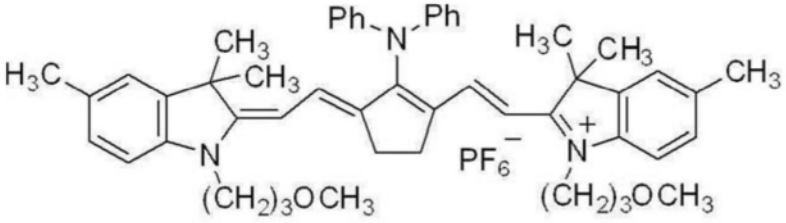
[0513] 并且,表3的比较例2及比较例3的机上显影性中的“200↑”表示超过200。

[0514] 并且,将除了上述以外的表3中所记载的各化合物的详细内容示于以下。

[0515] 〔红外线吸收剂〕

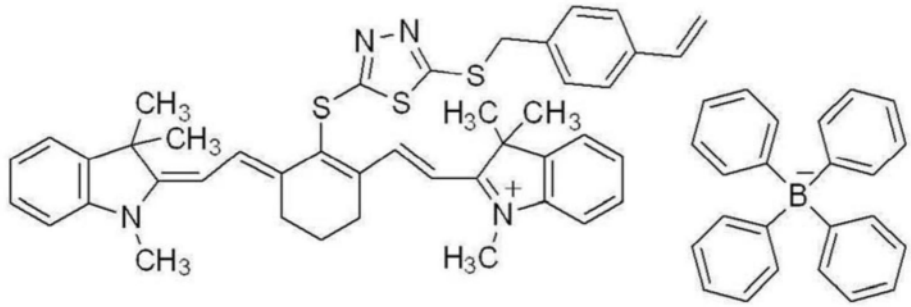
[0516] K-1～K-3:下述结构的化合物

[0517] [化学式18]

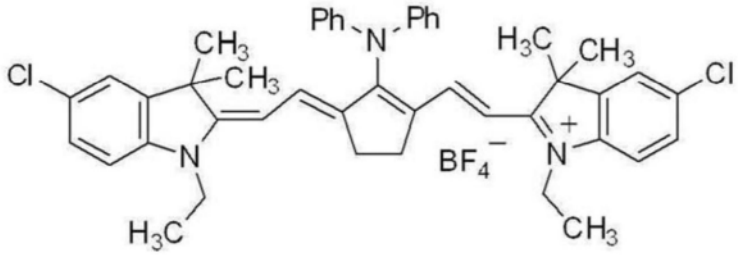


K-1

[0518]



K-2



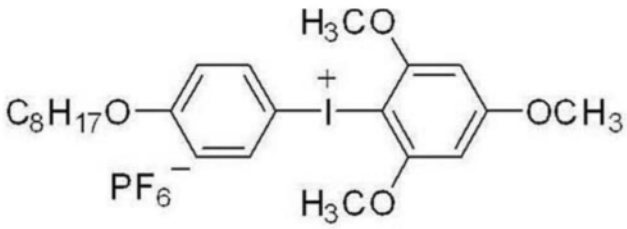
K-3

[0519] 在上述结构中,Ph表示苯基。

[0520] 〔受电子型聚合引发剂〕

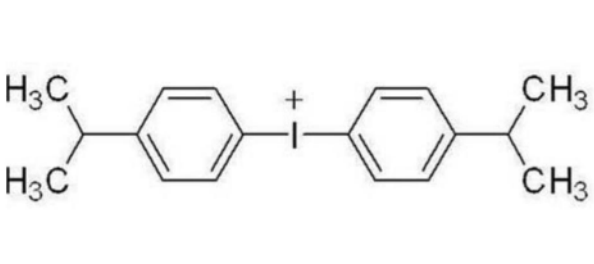
[0521] I-1～I-3:下述结构的化合物

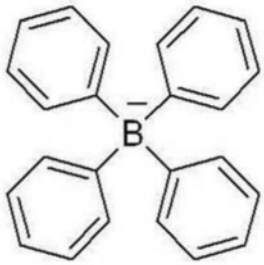
[0522] [化学式19]



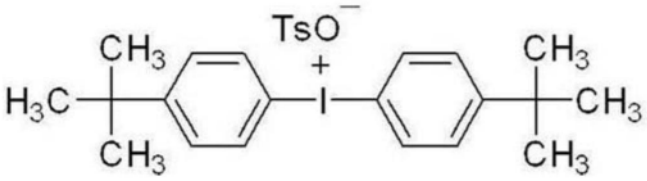
I - 1

[0523]





I - 2



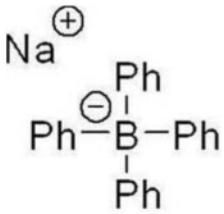
I - 3

[0524] 在上述结构中,TsO^-表示甲苯磺酸根阴离子(tosylate)。

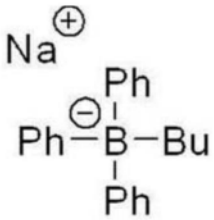
[0525] 〔给电子型聚合引发剂(聚合助剂)〕

[0526] J-1～J-5:下述结构的化合物

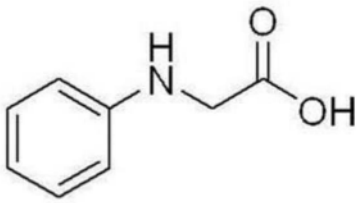
[0527]



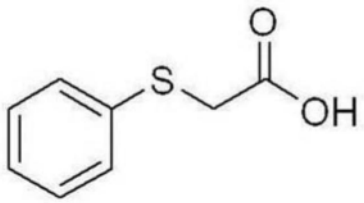
J - 1



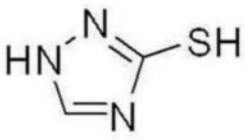
J - 2



J - 3



J - 4



J - 5

[0528] 在上述结构中,Ph表示苯基,Bu表示丁基。

[0529] 〔酸显色剂〕

[0530] H-1:S-205(Fukui Yamada Chemical Co.,Ltd.制)

[0531] H-2:GN-169(Yamamoto Chamicals Inc.制)

[0532] H-3:Black-XV(Yamamoto Chamicals Inc.制)

[0533] H-4:Red-40(Yamamoto Chamicals Inc.制)

[0534] 〔聚合性化合物〕

[0535] M-1:三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、NK酯A-9300、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制

[0536] M-2:二季戊四醇五丙烯酸酯、SR-399、Sartomer Company,Inc制

[0537] M-3:二季戊四醇六丙烯酸酯、A-DPH、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制

[0538] M-4:二季戊四醇五丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物、UA-510H、KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制

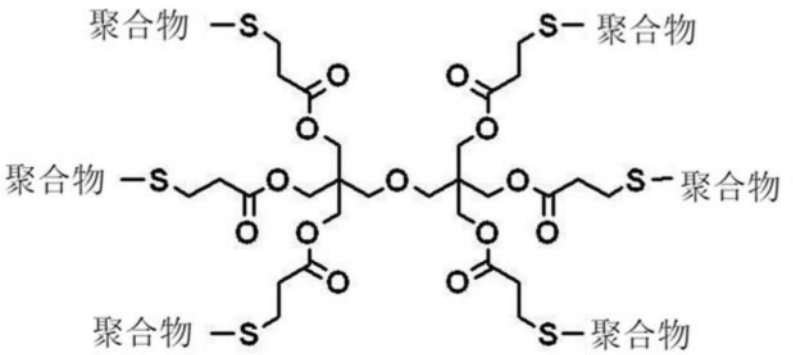
[0539] M-5:乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、ATM-4E、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制

[0540] 〔粘合剂聚合物〕

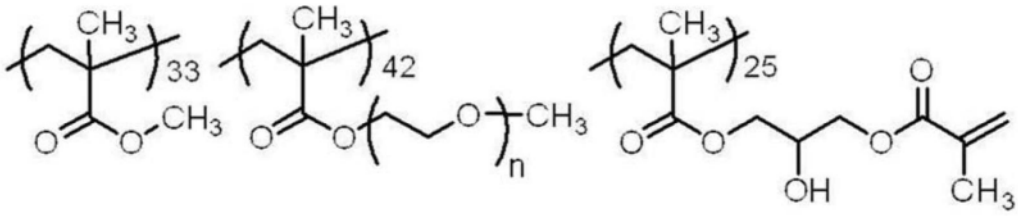
[0541] 粘合剂聚合物BI-1(下述结构、Mw:35,000、n＝2(EO单元数))

[0542] [化学式20]

[0543]



聚合物部位



[0544] 〔聚合物粒子〕

[0545] G-1:关于包含下述微凝胶(1)和聚合物粒子G-1(微凝胶(1))的图像记录层涂布液的制备,通过如下制备了图像记录层涂布液:在涂布之前,混合并搅拌组合物和下述微凝胶液,以使其成为表3中所记载的组成,其中,所述组合物混合除了下述微凝胶液以外的表3中所记载的成分而获得。

[0546] -微凝胶液的制备-

[0547] • 微凝胶(1)(聚合物粒子G-1):2.640份

[0548] • 蒸馏水:2.425份

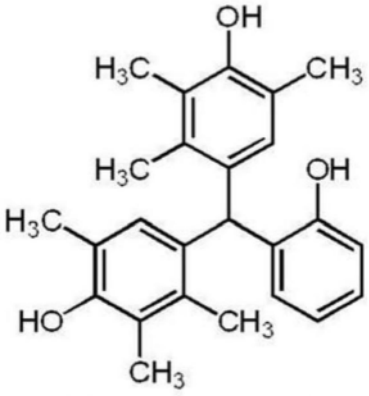
[0549] 将上述微凝胶液中所使用的微凝胶(1)的制备法示于以下。

[0550] -多元异氰酸酯化合物(1)的制备-

[0551] 向异佛尔酮二异氰酸酯17.78g(80mmol)与下述多元酚化合物(1)7.35g(20mmol)

的乙酸乙酯(25.31g)悬浮溶液添加三(2-乙基己酸酯)铋(NEOSTANN U-600,NITTO KASEI CO.,LTD.)43mg并进行了搅拌。在发热得到抑制的时点将反应温度设定在50℃,并搅拌3小时而获得了多元异氰酸酯化合物(1)的乙酸乙酯溶液(50质量%)。

[0552] [化学式21]

[0553] 

多元酚化合物（1）

[0554] -微凝胶(1)的制备-

[0555] 将下述油相成分及水相成分进行混合,并使用均质机以12,000rpm乳化10分钟。将所得到的乳化物在45℃下搅拌4小时之后,添加1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯-辛酸盐(U-CAT SA102,San-Apro Ltd.制)10质量%的水溶液5.20g,在室温下搅拌30分钟,并在45℃下静置了24小时。利用蒸馏水将固体成分浓度调整为20质量%,从而获得了微凝胶(1)的水分散液。通过光散射法测定平均粒径,其结果为0.28μm。

[0556] ～油相成分～

[0557] (成分1)乙酸乙酯:12.0份

[0558] (成分2)使三羟甲基丙烷(6摩尔当量)与二甲苯二异氰酸酯(18摩尔当量)进行加成,并对其加成甲基侧链聚氧乙烯(1摩尔当量,氧化乙烯单元的重复数:90)而成的加成物(50质量%的乙酸乙酯溶液,Mitsui Chemicals,Inc.制):3.76份

[0559] (成分3)多元异氰酸酯化合物(1)(作为50质量%的乙酸乙酯溶液):15.0份

[0560] (成分4)二季戊四醇五丙烯酸酯(SR-399,Sartomer Company,Inc制)的65质量%的乙酸乙酯溶液:11.54份

[0561] (成分5)磺酸盐型表面活性剂(PIONIN A-41-C,Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制)的10%的乙酸乙酯溶液:4.42份

[0562] ～水相成分～

[0563] •蒸馏水:46.87份

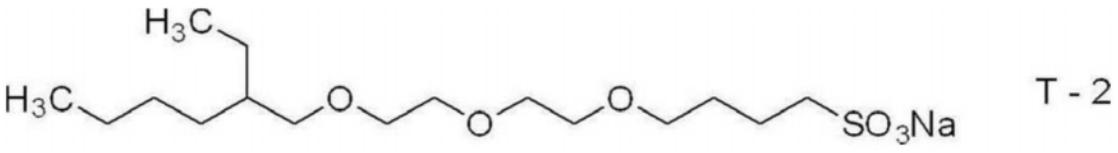
[0564] 〔亲水性化合物〕

[0565] T-1:三(2-羟乙基)异氰脲酸酯

[0566] T-2:下述结构的化合物

[0567] T-3:羟丙基纤维素、Klucel M、Hercules公司制

[0568] [化学式22]

[0569] 

T-2

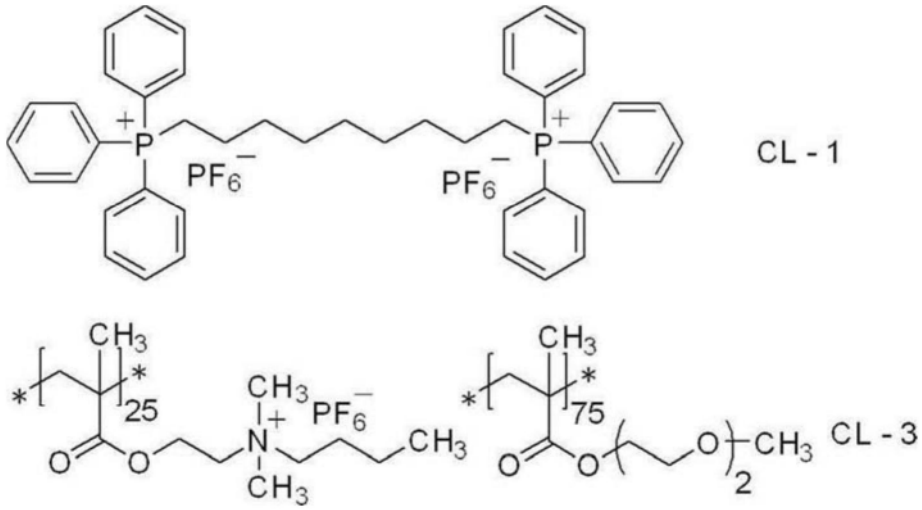
[0570] 〔增感剂〕

[0571] CL-1:下述结构的化合物

[0572] CL-2:苄基二甲基辛基铵·PF_6盐

[0573] CL-3:下述结构的化合物

[0574] [化学式23]

[0575] 

[0576] 〔溶剂〕

[0577] S-1:2-丁酮(MEK)

[0578] S-2:1-甲氧基-2-丙醇(MFG)

[0579] S-3:甲醇

[0580] S-4:1-丙醇

[0581] S-5:蒸馏水

[0582] 从表3中所记载的结果,明确了与比较例的平版印刷版原版相比,实施例所示的本发明所涉及的平版印刷版原版的UV耐刷性优异。

[0583] 并且,从表3中所记载的结果,实施例所示的本发明所涉及的平版印刷版原版的机上显影性也优异。

[0584] 2019年1月31日申请的日本专利申请第2019-016541号的发明的其全部内容作为参考被编入本说明书中。

[0585] 本说明书中所记载的所有文献、日本专利申请及技术标准以与具体地且单独地记载作为参考编入的每个文献、日本专利申请及技术标准的情况相同的方式作为参考被编入本说明书中。