

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/071344 A1

(51) 国際特許分類:

B41N 1/14 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
B41C 1/055 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
B41M 1/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/035529

(22) 国際出願日: 2023年9月28日(28.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-158790 2022年9月30日(30.09.2022) JP

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

(72) 発明者: 平野 夏海 (HIRANO, Natsumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 阪口 彬(SAKAGUCHI, Akira); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 昌(YAMAMOTO, Akira); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小山 一郎(KOYAMA, Ichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ON-MACHINE DEVELOPMENT TYPE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR, METHOD FOR PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND LITHOGRAPHIC PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 機上現像型平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法

(57) Abstract: This on-machine development type lithographic printing plate precursor comprises a support body and an image recording layer disposed on the support body. The image recording layer contains an electron-accepting polymerization initiator, an electron-donating polymerization initiator, an infrared light absorber, and a salt compound A. The HOMO value of the anion constituting the salt of the salt compound A is -6.2 eV - -4.4 eV . This method for producing a lithographic printing plate or this lithographic printing method uses the on-machine development type lithographic printing plate precursor.

(57) 要約: 支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、塩化合物Aを含み、上記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのHOMO値が -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下である機上現像型平版印刷版原版、並びに、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法又は平版印刷方法。



WO 2024/071344 A1

明 細 書

発明の名称：

機上現像型平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法 技術分野

[0001] 本開示は、機上現像型平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インクが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインク受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インク非受容部）として、平版印刷版の表面にインクの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインクを着肉させた後、紙などの被印刷体にインクを転写して印刷する方法である。

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

[0003] また、地球環境への関心の高まりから、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

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

本開示において、このような機上現像に用いることができる平版印刷版原版を、「機上現像型平版印刷版原版」という。

[0004] 従来の平版印刷版原版としては、例えば、特許文献 1 又は 2 に記載されたものが挙げられる。

特開 2018-134870 号公報には、親水化されたアルミニウム支持体上に、画像記録層を有し、画像記録層の端部にアミド結合などの特定の結合を主鎖又は側鎖に有するポリマーを含む領域を設け、画像記録層端部にダレを有する平版印刷版原版が開示されている。

国際公開第 2022/163777 号には、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層、オーバーコート層をこの順に備え、上記画像形成層が赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物及びオイル剤を含み、オーバーコート層が無機化合物を含まないか又は、含有量が 1 質量%未満であるインキ及び湿し水的一方、又は、インキ及び湿し水の両方によって除去可能である平版印刷版原版が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特開 2018-134870 号公報及び国際公開第 2022/163777 号には、機上現像が可能で、画像のエッジ汚れ、合紙への接着が抑制される、或いは、耐刷性、着肉性が良好な平版印刷版原版が開示されている。

しかし、近年、平版印刷版原版により得られる印刷物として、より精細な画像を形成することが求められている。

オニウム塩化合物などの電子受容型重合開始剤と、ボレート化合物などの電子供与性型重合開始剤と、赤外線吸収剤とを含む画像記録層を有する機上現像型平版印刷版原版においては、画像記録層中の成分が製造塗布機中のロールに付着し、ロール上に付着した付着物が、機上現像型平版印刷版原版の表面の別の部分に再付着することにより、再付着物が機上現像後も版面上に残留し、現像故障、具体的には、機上現像不良、非画像部におけるインキの付着等の現像不良故障を生じさせる場合があった。

特に、機上現像型平版印刷版原版は、積層された平版印刷版原版の上下に、保護用厚紙（以下、「当てボール」ともいう。）が配置され、機上現像型平版印刷版原版の湾曲や、外力による変形、損傷等を防止しているが、当てボールと機上現像型平版印刷版原版が直接又は間接的に接触することにより、現像不良故障画像より生じやすくなるという問題があった。なお、当てボールと機上現像型平版印刷版原版との間接的な接触とは、当てボールと機上現像型平版印刷版原版との間に合紙が配置される場合をいう。

精細な画像においては、従来問題にならなかった現像不良故障が、印刷物の品質に影響を与える場合がある。

[0006] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、現像不良故障の発生が抑制された機上現像型平版印刷版原版を提供することである。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法又は平版印刷方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、塩化合物Aを含み、上記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのHOMO値が、 -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下である機上現像型平版印刷版原版。

[0008] <2> 上記塩化合物Aの含有量が、上記電子受容型重合開始剤の含有量に対して、 0.7 モル当量 ~ 10 モル当量である<1>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<3> 上記塩化合物Aの含有量が、上記電子受容型重合開始剤の含有量に対して、 0.7 モル当量 ~ 3 モル当量である<1>又は<2>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<4> 上記塩化合物Aの含有量が、上記電子供与型重合開始剤の含有量に

対して、0.7モル当量～10モル当量である<1>～<3>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<5> 上記塩化合物Aの含有量が、上記電子供与型重合開始剤の含有量に対して、4モル当量～8モル当量である<1>～<4>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<6> 上記塩化合物Aの含有量が、上記赤外線吸収剤の含有量に対して、6モル当量～25モル当量である<1>～<5>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<7> 上記塩化合物Aの含有量が、上記赤外線吸収剤の含有量に対して、10モル当量～25モル当量である<1>～<6>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

[0009] <8> 上記塩化合物Aにおける塩を構成するカチオンが、有機カチオンである<1>～<7>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<9> 上記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのプロトン受容エネルギーが、0.294 Hartree以下である<1>～<8>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

[0010] <10> 上記塩化合物Aが、スルホン酸塩化合物である<1>～<9>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<11> 上記塩化合物Aが、芳香族塩化合物である<1>～<10>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<12> 上記塩化合物Aが、リン酸塩化合物である<1>～<11>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<13> 上記塩化合物Aが、芳香環を有するリン酸塩化合物である<12>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<14> 上記塩化合物Aが、ナフタレンスルホン酸塩化合物である<1>～<13>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

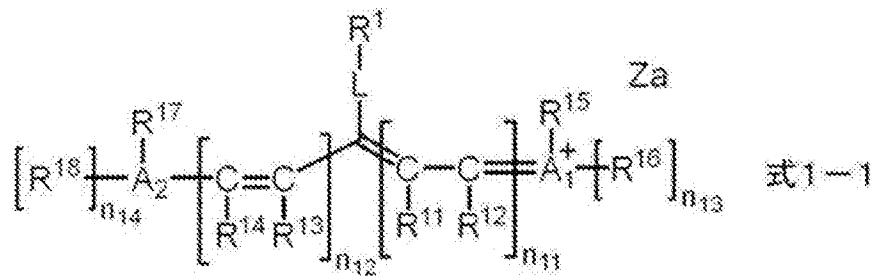
<15> 上記電子受容型重合開始剤が、ヨードニウム化合物又はスルホニウム化合物である<1>～<14>のいずれか1つに記載の機上現像型平版

印刷版原版。

[0011] < 1 6 > 上記画像記録層が、酸発色剤をさらに含み、上記酸発色剤はロイコ色素を含む< 1 >～< 1 5 >のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 1 7 > 上記画像記録層の、支持体側とは反対側の面に、オーバーコート層を更に有し、上記オーバーコート層が、下記式 1 - 1 で表される化合物を含む< 1 >～< 1 6 >のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

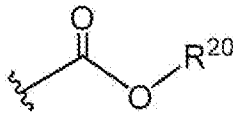
[0012] [化1]



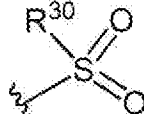
[0013] 式 1 - 1 中、 R^1 は下記式 2 - 1、式 3 - 1 及び式 4 - 1（以下、式 2 - 1～式 4 - 1 と略記することがある）のいずれかで表される基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} （以下、 R^{11} ～ R^{18} と略記することがある）は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及び R^e （以下、 R^a ～ R^e と略記することがある）は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の R_{11} ～ R_{18} が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

[0014]

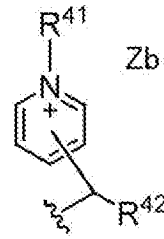
[化2]



式2-1



式3-1

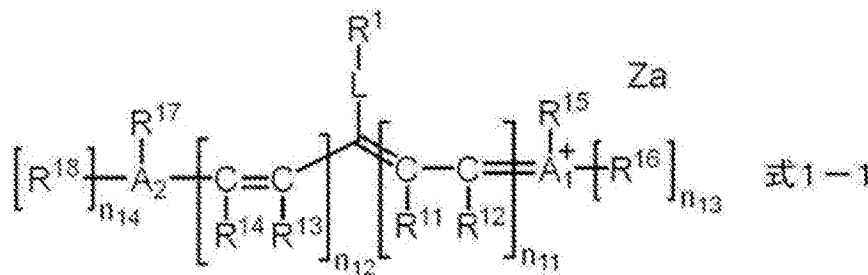


式4-1

[0015] 式2-1～式4-1中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Zb は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中の L で表される基との結合部位を表す。

[0016] <18> 上記画像記録層における上記赤外線吸収剤が、下記式1-1で表される化合物を含む<1>～<17>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

[0017] [化3]

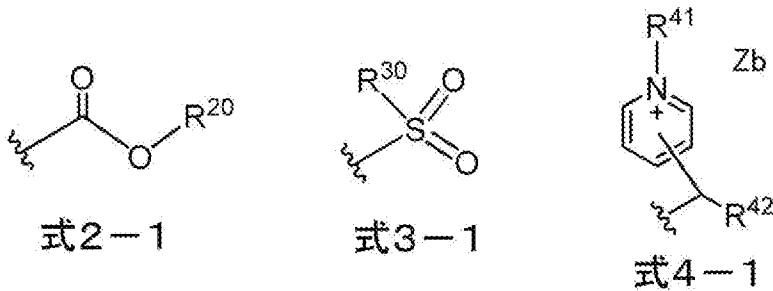


式1-1

[0018] 式1-1中、 R^1 は下記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 R^{11} ～ R^{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 R^a ～ R^e は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の R^{11} ～ R^{18} が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イ

オンを表す。

[0019] [化4]



[0020] 式2-1～式4-1中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Zb は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

[0021] <19> <1>～<18>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

<20> <1>～<18>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。

発明の効果

[0022] 本開示の一実施形態によれば、現像不良故障の発生が抑制された機上現像型平版印刷版原版を提供することができる。

また、本開示の他の実施形態によれば、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法又は平版印刷方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本開示に好適に用いられるアルミニウム支持体の一実施形態の模式的断面図である。

[図2]陽極酸化皮膜を有する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]陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

[図4]せん断による現像不良故障の抑制性の評価に用いる装置の断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、1つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

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

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

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

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

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

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

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

また、本開示における重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、TSKGel GMHxL、TSKGel G4000HxL、TSKGel G2000HxL (何れも東ソー (株) 製の商品名) のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析装置により、溶媒THF (テトラヒドロフラン)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本開示において、「平版印刷版原版」の用語は、平版印刷版原版だけでなく、捨て版原版を包含する。また、「平版印刷版」の用語は、平版印刷版原版を、必要により、露光、現像などの操作を経て作製された平版印刷版だけでなく、捨て版を包含する。捨て版原版の場合には、必ずしも、露光、現像の操作は必要ない。なお、捨て版とは、例えばカラーの新聞印刷において一部の紙面を単色又は2色で印刷を行う場合に、使用しない版胴に取り付けるための平版印刷版原版である。

本開示において、「耐刷性に優れる」とは、平版印刷版の印刷可能な枚数が多いことをいい、印刷の際のインキとして紫外線 (UV) 硬化型インキ (UVインキ) を用いた場合の耐刷性を、以下、「UVインキ耐刷性」又は単

に「UV耐刷性」ともいう。

本開示において、HOMOは、Highest Occupied Molecular Orbital（最高被占軌道）を意味し、LUMOは、Lowest Unoccupied Molecular Orbital（最低空軌道）を意味する。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0025]（機上現像型平版印刷版原版）

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版（単に「平版印刷版原版」ともいう。）は、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、塩化合物Aを含み、上記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのHOMO値が、 -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下である。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、ネガ型平版印刷版原版であっても、ポジ型平版印刷版原版であってよいが、ネガ型平版印刷版原版であることが好ましい。

[0026] 従来の機上現像型平版印刷版原版において、画像記録層の現像不良故障の抑制性が十分でない場合があることを本発明者らは見出した。特に、高精細な画像の場合には、現像不良故障は、画像の品質においてより大きな問題となる。

本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、画像記録層の現像不良故障が抑制された機上現像型平版印刷版原版を提供できることを見出した。

上記効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

上記画像記録層に含まれる重合開始系の各素材は塩化合物であることが好ましいが、塩化合物が製造塗布機中のロールに付着し、ロール上に付着した付着物が、機上現像型平版印刷版原版的表面の別の部分に再付着する場合がある。画像記録層中に、塩を構成するアニオンのHOMO値が -6.2 eV

以上－4. 4 e V以下である塩化合物Aを含むことにより、酸化合物のLUMO準位と、塩基のHOMO準位が近接し、詳細は不明であるが、軌道相互作用によりそれぞれの化合物が安定化されと考えられる。よって、画像記録層において酸化合物又は塩基の凝集物の発生が抑制され、製造塗布機中のロールへ凝集物が付着することによる現像不良が抑制されと推定している。

以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

[0027] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体、及び、画像記録層を、少なくともこの順で有し、公知のその他の層、例えば、オーバーコート層などを更に有していてもよい。

上記画像記録層は、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、塩化合物Aを含む。

[0028] [塩化合物A]

上記画像記録層は、塩化合物Aを含む。

上記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのHOMO値が、－6. 2 e V以上－4. 4 e V以下である。

塩化合物Aは、水中で解離してアニオンを生成する。

[0029] 本開示におけるプロトン脱離エネルギーは、以下の方法により算出するものとする。

計算プログラムはGaussian 16を用い、計算レベルは密度汎関数法(B3LYP/6-31+G**）、溶媒効果はSCRF法(溶媒: Methanol)として、アニオンおよび該アニオンの水素付加体について、エネルギーを各々計算し、両者の差をとることにより、プロトン脱離エネルギー計算を実施する。

[0030] より具体的には、以下のように実施する。アニオン、および該アニオンの水素付加体について、Gaussian用プリポストソフトウェアGaus

s V i e w 6を用いてモデリングする。計算条件の指定は、# p o p t b 3 l y p / 6 - 3 1 + g (d , p) s c r f = (s o l v e n t = m e t h a n o l とし、アニオンの場合は電荷 - 1 多重度 1、水素付加体の場合は電荷 0 多重度 1 と設定する。# p の指定は詳細ログ出力の指定であり、省略してもよい。プロトン（水素イオン）についても該条件で計算を実施する。

計算を実行して最適化された構造のエネルギー（単位：h a r t r e e）から、アニオンおよびプロトンのエネルギーの和を求め、該アニオンの水素付加体のエネルギーを差し引いた値をプロトン脱離エネルギーとする。

[0031] 本開示において、塩化合物 A の最高被占軌道（H O M O）及び最低空軌道（L U M O）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イオンは無視する。

量子化学計算ソフトウェア G a u s s i a n 1 6 を用い、計算条件の指定は、# p o p t b 3 l y p / 6 - 3 1 + g (d , p) s c r f = (s o l v e n t = m e t h a n o l とし、構造最適化および MO エネルギー計算を行う。

上記 MO エネルギー計算で得られた MO エネルギー E b a r e （単位：h a r t r e e）を以下の公式により、本開示において H O M O 及び L U M O の値として用いる E s c a l e d （単位：e V）へ変換する。

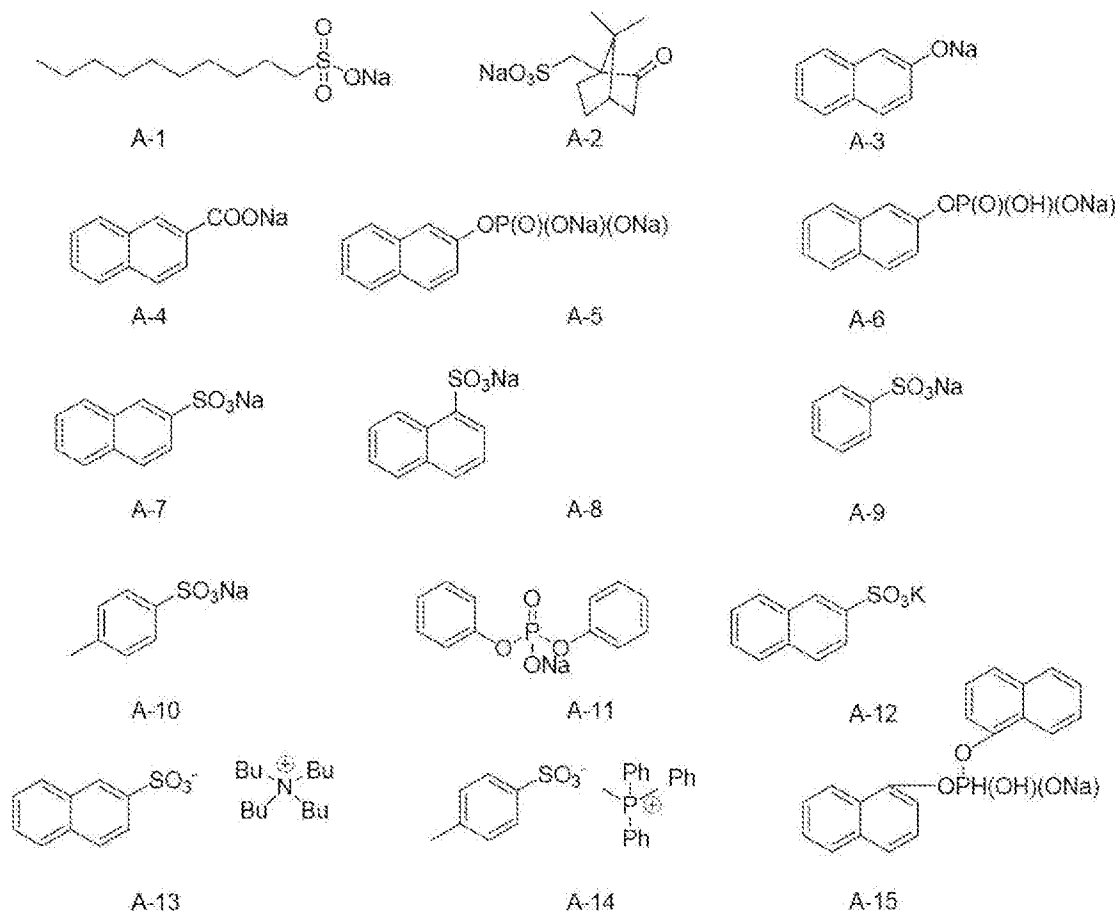
$$E s c a l e d = 0.823168 \times 27.2114 \times E b a r e - 1.07634$$

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

[0032] 以下に、本開示に用い得る塩化合物 A の例示化合物（A - 1 ~ A - 1 5）及び、そのアニオンの H O M O 値を記載するが、本開示に用い得る塩化合物

Aは、以下に限定されない。

[0033] [化5]



[0034]

[表1]

塩化合物A	アニオンのHOMO値
A-1	-5.96
A-2	-5.98
A-3	-4.42
A-4	-5.51
A-5	-4.65
A-6	-5.68
A-7	-5.91
A-8	-6.00
A-9	-6.05
A-10	-6.02
A-11	-5.95
A-12	-6.07
A-13	-5.91
A-14	-6.02
A-15	-5.69

[0035] また、上記塩化合物Aは、現像不良故障の抑制性の観点から、塩化合物Aを構成するアニオンのHOMO値は、 -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下であり、 -6.1 eV 以上 -5.0 eV 以下であることが好ましく、 -6.1 eV 以上 -5.9 eV 以下であることがより好ましい。

アニオンのHOMO値の観点からは、上記例示化合物のうち、A-7、A-8、A-10、A-11、A-12、及びA-13が好ましく、A-8、A-13、A-7、及びA-12がより好ましい。

また、上記例示化合物において、塩化合物Aにおける塩を構成するカチオンは、有機カチオンであることも好ましく、上記観点からは、例示化合物のうち、A-13、A-14、及びA-15が好ましい。

また、塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのプロトン受容エネルギーが、 0.3 Hartree 以下であることが好ましく、 0.294 Hartree 以下であることがより好ましい。上記観点からは、例示化合物のう

ち、A-3、A-7、A-8、A-9、A-10、A-11、A-12、A-13、及びA-14が好ましい。

[0036] 塩化合物Aとしては、膜中での解離状態における存在量の観点からは、スルホン酸塩化合物であることが好ましい。

上記例示化合物のうち、A-1、A-2、A-7～A-10、及びA-12～A-14がスルホン酸化合物である。

塩化合物Aのより好ましい例として、ナフタレンスルホン酸化合物を挙げることができる。上記例示化合物の内、A-7、A-8、A-12及びA-13がナフタレンスルホン酸化合物である。

[0037] また、塩化合物Aの好ましい態様として、膜との相溶性、及び膜中での解離状態における存在量の観点からは、芳香族塩化合物であることが挙げられる。

芳香族塩化合物としては、分子内に芳香環を有する化合物が挙げられ、上記例示化合物の内、A-3～A-15が芳香族塩化合物である。

[0038] 塩化合物Aの好ましい態様として、膜との相溶性の観点からは、リン酸塩化合物であることが挙げられる。

リン酸塩化合物としては、上記例示化合物の内、A-5、A-6、A-11、及びA-15が挙げられ、なかでも、芳香環を有するリン酸塩化合物であることがより好ましい。塩化合物Aとしてのリン酸塩化合物が、更に芳香環を有することで、膜との相溶性、及び膜中での解離状態における存在量がより良好になる。

芳香環を有するリン酸化合物としては、上記例示化合物の内、A-11及びA-15が挙げられる。

[0039] 画像記録層には、塩化合物Aを1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。

塩化合物Aの含有量は、後述の重合開始剤、赤外線吸収剤などの含有量に応じて、適宜、決定される。

例えば、後述の電子受容型重合開始剤の含有量に対して、0.7モル当量

～10モル当量であることが好ましく、0.7モル当量～3モル当量であることがより好ましい。

[0040] 塩化合物Aの含有量は、後述の電子供与型重合開始剤の含有量に対して、0.7モル当量～10モル当量であることが好ましく、4モル当量～8モル当量であることがより好ましい。

[0041] 塩化合物Aの含有量は、後述の赤外線吸収剤の含有量に対して、6モル当量～25モル当量であることが好ましく、10モル当量～25モル当量であることがより好ましい。

[0042] 上記塩化合物Aの含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.5質量部～50質量部が好ましく、1質量部～30質量部がより好ましく、3質量部～20質量部が更に好ましい。

[0043] [赤外線吸収剤]

本開示における画像記録層は、赤外線吸収剤を含む。

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

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

[0044] これらの染料のうち好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。より好ましくは、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

[0045] 上記赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素原子、窒素原子、又はハロゲン原子を有するカチオン性のポリメチン色素であることが好ましい。カチオン

性のポリメチン色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

[0046] シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落0017～0019に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落0016～0021、特開2002-040638号公報の段落0012～0037に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034～0041、特開2008-195018号公報の段落0080～0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035～0043に記載の化合物、特開2012-206495号公報の段落0105～0113に記載の化合物が挙げられる。

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

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

[0047] また、上記赤外線吸収剤としては、オーバーコート層の変色性化合物として後述する赤外線露光に起因して分解する分解性化合物、より具体的には、後述する式1-1で表される化合物も好適に用いられる。

[0048] 上記赤外線吸収剤の最高被占軌道（HOMO）は、耐刷性及び視認性の観点から、 -5.250 eV 以下であることが好ましく、 -5.30 eV 以下であることがより好ましく、 -5.80 eV 以上 -5.35 eV 以下であることが更に好ましく、 -5.65 eV 以上 -5.40 eV 以下であることが特に好ましい。

[0049] 上記赤外線吸収剤の最低空軌道（LUMO）は、経時安定性、感度の向上及びUV耐刷性の観点から、 -3.70 eV より小さいことが好ましく、 -3.80 eV より小さいことがより好ましく、 -4.20 eV 以上 -3.80 eV 未満であることが更に好ましく、 -4.00 eV 以上 -3.80 eV

未満であることが特に好ましい。

[0050] 赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、画像記録層は、UV耐刷性、機上現像性、及び、湿し水濁り抑制性の観点から、赤外線吸収剤を2種以上含むことが好ましく、2種～4種含むことがより好ましく、2種含むことが更に好ましい。

また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

[0051] 赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～10.0質量%が好ましく、0.5質量%～5.0質量%がより好ましい。

[0052] [重合開始剤]

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、重合開始剤を含む。

上記画像記録層は、重合開始剤として、電子供与型重合開始剤及び電子供与型重合開始剤を含む。

また、画像記録層は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、重合開始剤を更に含み、上記露光による分解物が、上記重合開始剤の露光による分解物であることが好ましく、電子供与型重合開始剤の露光による分解物であることがより好ましい。

[0053] [電子供与型重合開始剤（重合助剤）]

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、重合開始剤として、電子供与型重合開始剤（「重合助剤」ともいう。）を含む。

電子供与型重合開始剤は、赤外線露光により赤外線吸収剤の電子が励起又は分子内移動した際に、赤外線吸収剤の一電子抜けた軌道に分子間電子移動で一電子を供与することにより、ラジカル等の重合開始種を発生する化合物である。

電子供与型重合開始剤としては、電子供与型ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0054] 上記電子供与型重合開始剤は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、ホウ素化合物を含むことが好ましく、ボレート化合物を含むことがより好ましく、テトラアリールボレート化合物を含むことが更に好ましく、テ

トラフェニルボレート化合物を含むことが特に好ましい。

ボレート化合物としては、耐刷性及び視認性の観点から、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であることが好ましく、テトラアリールボレート化合物であることがより好ましい。

また、ボレート化合物としては、耐刷性及び視認性の観点から、1つ以上の電子供与性基又は電子求引性基を有するテトラアリールボレート化合物であることが好ましく、1つの電子供与性基又は電子求引性基を各アリール基に有するテトラアリールボレート化合物であることがより好ましい。

上記電子供与性基としては、耐刷性及び視認性の観点から、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い。

上記電子求引性基としては、分解性及び視認性の観点から、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アシル基、カルボキシ基等が挙げられる。

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

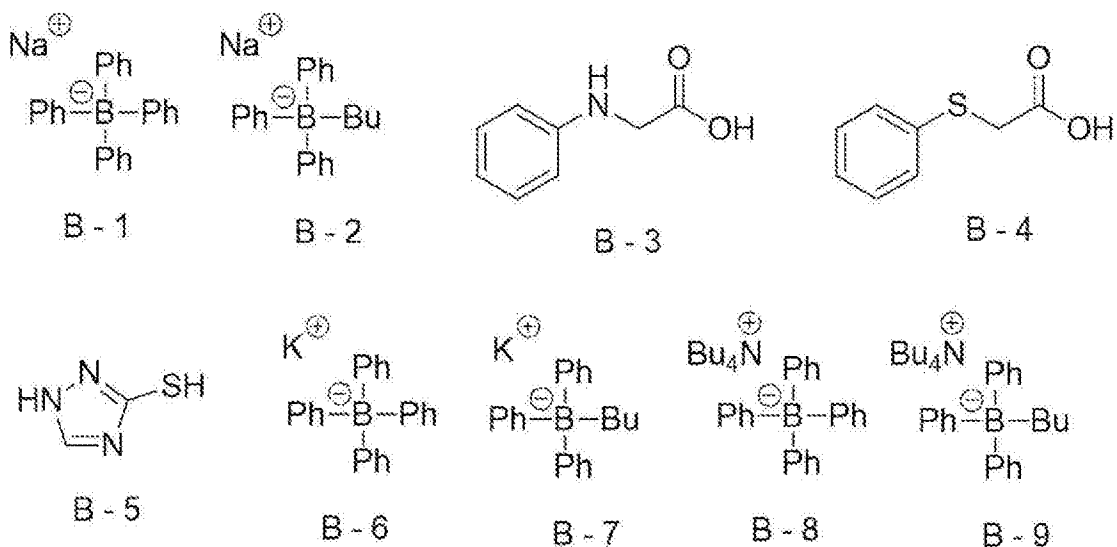
また、ボレート化合物が有する対カチオンとしては、本明細書に記載している赤外吸収剤において、カチオン性のポリメチン色素であってもよい。例えば、シアニン色素の対カチオンとして上記ボレート化合物を用いてもよい。

[0055] ボレート塩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。

[0056] 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-9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、Phはフェニル基を表し、Buはn-ブチル基を表す。

[0057]

[化6]



[0058] また、電子供与型重合開始剤の最高被占軌道（HOMO）は、感度の向上の観点から、 -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く、 -5.90 eV より大きいことが特に好ましい。

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。

HOMO値の算出方法は既述の通りである。

[0059] 電子供与型重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] 電子供与型重合開始剤の含有量としては、感度及び耐刷性の観点から、画像記録層の全質量に対し、 $0.01\text{ 質量}\%$ ～ $30\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $0.05\text{ 質量}\%$ ～ $25\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $0.1\text{ 質量}\%$ ～ $20\text{ 質量}\%$ であることが更に好ましい。

また、画像記録層における電子供与型重合開始剤の含有量は、UV耐刷性の観点から、赤外線吸収剤の含有量よりも多いことが好ましく、質量基準にて、赤外線吸収剤の含有量の 1.1 倍 ～ 5 倍 であることがより好ましく、赤外線吸収剤の含有量の 1.5 倍 ～ 4 倍 であることが特に好ましい。

[0061] 本開示において、重合開始剤は、電子供与型重合開始剤と電子受容型重合

開始剤とが対塩を形成している化合物であってもよい。

例えば、本開示において、電子供与型重合開始剤におけるアニオンと電子受容型重合開始剤におけるカチオンとが対塩を形成してなる化合物であることが好ましく、オニウムカチオンとボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることがより好ましく、ヨードニウムカチオン又はスルホニウムカチオンとボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることが更に好ましく、ジアリールヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンとテトラアリールボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることが特に好ましい。

電子供与型重合開始剤におけるアニオン、及び、電子受容型重合開始剤におけるカチオンの好ましい態様としては、既述の電子供与型重合開始剤におけるアニオン及び既述の電子受容型重合開始剤におけるカチオンの好ましい態様と同様である。

画像記録層が、電子供与型重合開始剤であるアニオンと、電子受容型重合開始剤であるカチオンと、を含む場合（つまり、上記対塩を形成している化合物を含む場合）、画像記録層は電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤を含むものとする。

また、電子供与型重合開始剤と電子受容型重合開始剤とが対塩を形成している化合物は、電子供与型重合開始剤として用いてもよいし、電子受容型重合開始剤として用いてもよい。

また、電子供与型重合開始剤と電子受容型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物は、既述の電子供与型重合開始剤と併用してもよいし、既述の電子受容型重合開始剤と併用してもよい。

[0062] 本開示における画像記録層は、赤外線吸収剤及び電子供与型重合開始剤を含み、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、感度の向上及び耐刷性の観点から、 0.70 eV 以下であることが好ましく、 0.60 eV 以下であることがより好ましく、 0.50 eV 以下であることが更に好ましく、 $0.50\text{ eV} \sim -0.10\text{ eV}$ であることが特

に好ましい。

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。

[0063] 本開示において、重合開始剤及び赤外線吸収剤の軌道順位を計算するための、最高被占軌道(HOMO)及び最低空軌道(LUMO)のMO(分子軌道)エネルギー計算は、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遊離の対イオンは計算対象から除外する。例えば、カチオン性の一電子受容型重合剤、カチオン性の赤外線吸収剤では対アニオンを、アニオン性の一電子供与型重合剤では対カチオンをそれぞれ計算対象から除外する。ここでいう遊離とは、対象とする化合物とその対イオンが共有結合で連結されていないことを意味する。

量子化学計算ソフトウェアGaussian16を用い、構造最適化はDFT(B3LYP/6-31G(d))で行う。

MOエネルギー計算は、上記構造最適化で得た最適構造で量子化学計算ソフトウェアGaussian16を用い、DFT(B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM(solvent=methanol))で行う。なお、ヨウ素を含有する化合物は、DFT(B3LYP/DGDZVP/PCM(solvent=methanol))条件にて計算する。

ここでいう最適構造とは、DFT計算で得られる全エネルギーが最も安定な構造を意味する。必要に応じて構造最適化を繰り返すことで、最安定構造を見出す。

上記MOエネルギー計算で得られたMOエネルギーE_{bare}(単位:hartree)を以下の公式により、本開示においてHOMO及びLUMOの値として用いるE_{scaled}(単位:eV)へ変換する。

$$\text{[HOMOの算出式]} \quad E_{\text{scaled}} = 0.823168 \times 27.2114 \times E_{\text{bare}} - 1.07634$$

$$\text{[LUMOの算出式]} \quad E_{\text{scaled}} = 0.820139 \times 27.2114 \times E_{\text{bare}} - 1.086039$$

なお、27.2114は単にhartreeをeVに変換するための係数であり、HOMOを算出する際に用いる0.823168と-1.07634、及び、UMOを算出する際に用いる0.820139と-1.086039とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOの計算が実測の値に合うように定める。

[0064] [電子受容型重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤として、電子受容型重合開始剤を含む。

電子受容型重合開始剤は、赤外線露光により赤外線吸収剤の電子が励起した際に、分子間電子移動で一電子を受容することにより、ラジカル等の重合開始種を発生する化合物である。

電子受容型重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカル、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、オニウム塩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。

[0065] 機能の観点から考慮すれば、感度の向上及びUV耐刷性の観点から、電子受容型重合開始剤としては、ヨードニウム化合物（ヨードニウム塩化合物とも称する）、又は、ハロゲン化アルキル基を有する化合物であることが好ましく、ハロゲン化アルキル基を有する化合物であることがより好ましい。

また、感度の向上及びUV耐刷性の観点から、ハロゲン化アルキル基を有する化合物としては、パーハロゲノアルキルスルホニル基を有する化合物が好ましく、トリハロゲノメチルスルホニル基を有する化合物がより好ましく、トリブロモメチルスルホニル基を有する化合物であることが特に好ましい。

[0066] 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。

なかでも、電子受容型重合開始剤は、オニウム化合物としての、ヨードニウム化合物又はスルホニウム化合物であることが好ましい。

耐刷性の観点から、電子受容型重合開始剤は、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物（スルホニウム塩化合物とも称する）又はアジニウム化合物（アジニウム塩化合物とも称する）が好ましく、ヨードニウム化合物又はスルホニウム化合物がより好ましく、ヨードニウム化合物が特に好ましい。

これら化合物の具体例を以下に示すが、本開示はこれに限定されるものではない。

[0067] 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－ヘキシルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファート、4－ヘキシルオキシフェニル－2，4－ジエトキシフェニルヨードニウム＝テトラフルオロボラート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝1－ペルフルオロブタンスルホナート、4－オクチルオキシフェニル－2，4，6－トリメトキシフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファートビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0068] 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の例としては、スルホネートアニオン、カルボキシレートアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、p－トルエ

ンスルホネートアニオン、トシレートアニオン、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挙げられる。

中でも、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。

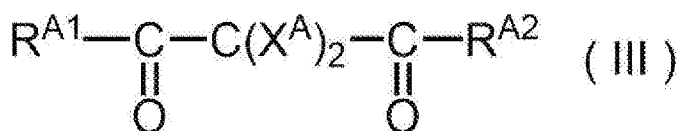
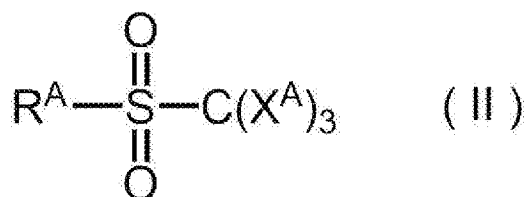
スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

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としては、国際公開第2019/013268号に記載されているものが挙げられる。

[0069] また、上記電子受容型重合開始剤としては、露光後の経時視認性、現像性、及び、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、下記式(II)又は式(III)で表される化合物を含むことが好ましく、式(II)で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0070] [化7]



[0071] 式(II)及び式(III)中、 X^{A} はハロゲン原子を表し、 R^{A} 、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 及び $\text{R}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～20の一価の炭化水素基を表す。

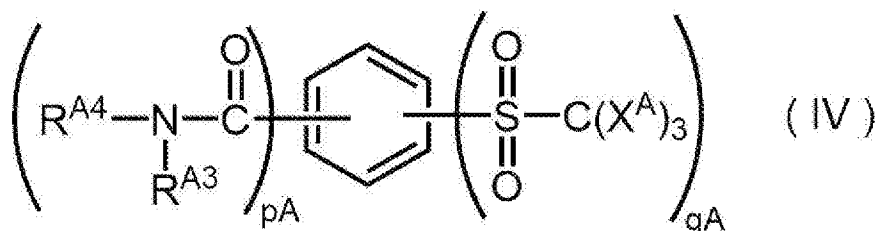
[0072] 式(II)における R^{A} は、アリール基であることが好ましい。

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

また、式 (II) 及び式 (III) において、 R^A 、 R^{A1} 及び R^{A2} はそれぞれ独立に、アリール基であることが好ましく、中でも、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基がより好ましい。

[0073] また、上記電子受容型重合開始剤としては、式 (IV) で表される化合物を含むことが特に好ましい。

[0074] [化8]

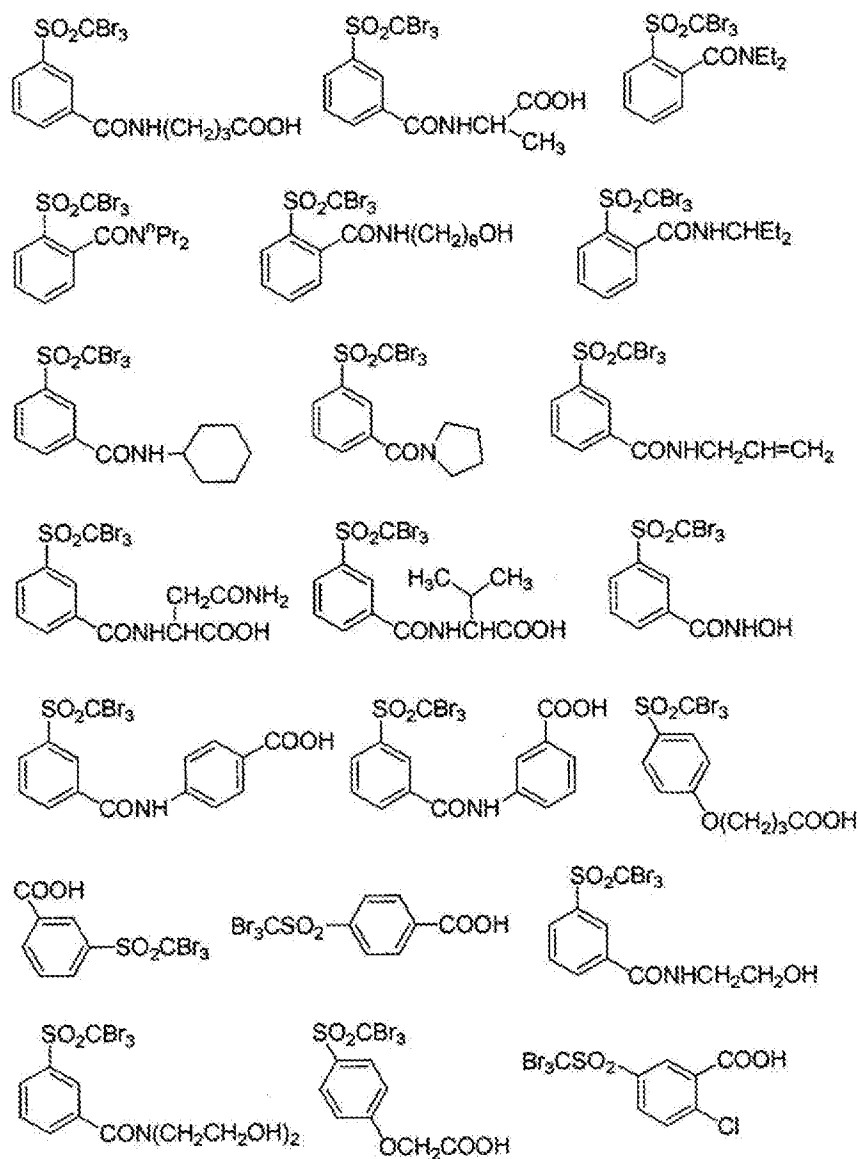


[0075] 式 (IV) 中、 X^A はハロゲン原子を表し、 R^{A3} 及び R^{A4} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 までの 1 価の炭化水素基を表し、 pA 及び qA はそれぞれ独立に、1 ～ 5 の整数を表す。ただし、 $pA + qA = 2 \sim 6$ である。

[0076] 電子受容型重合開始剤の具体例としては、下記に示す化合物などが挙げられるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

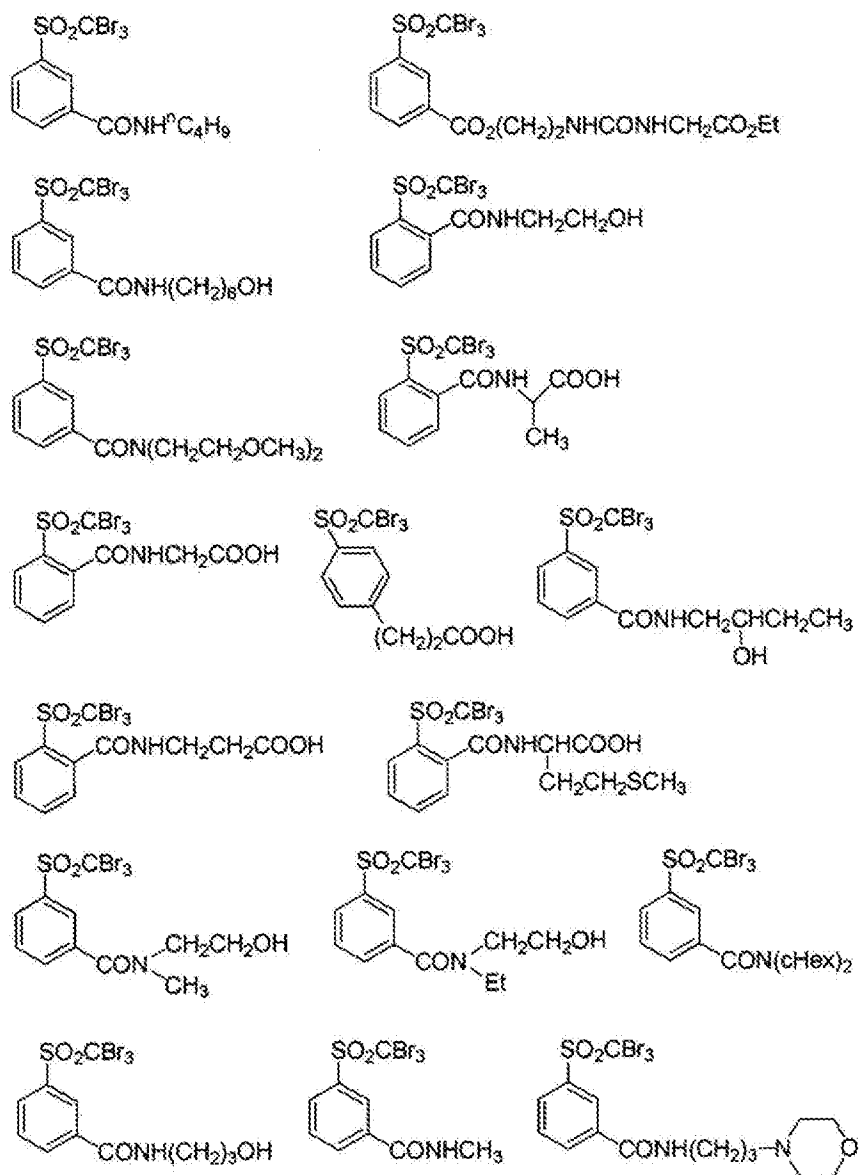
[0077]

[化9]



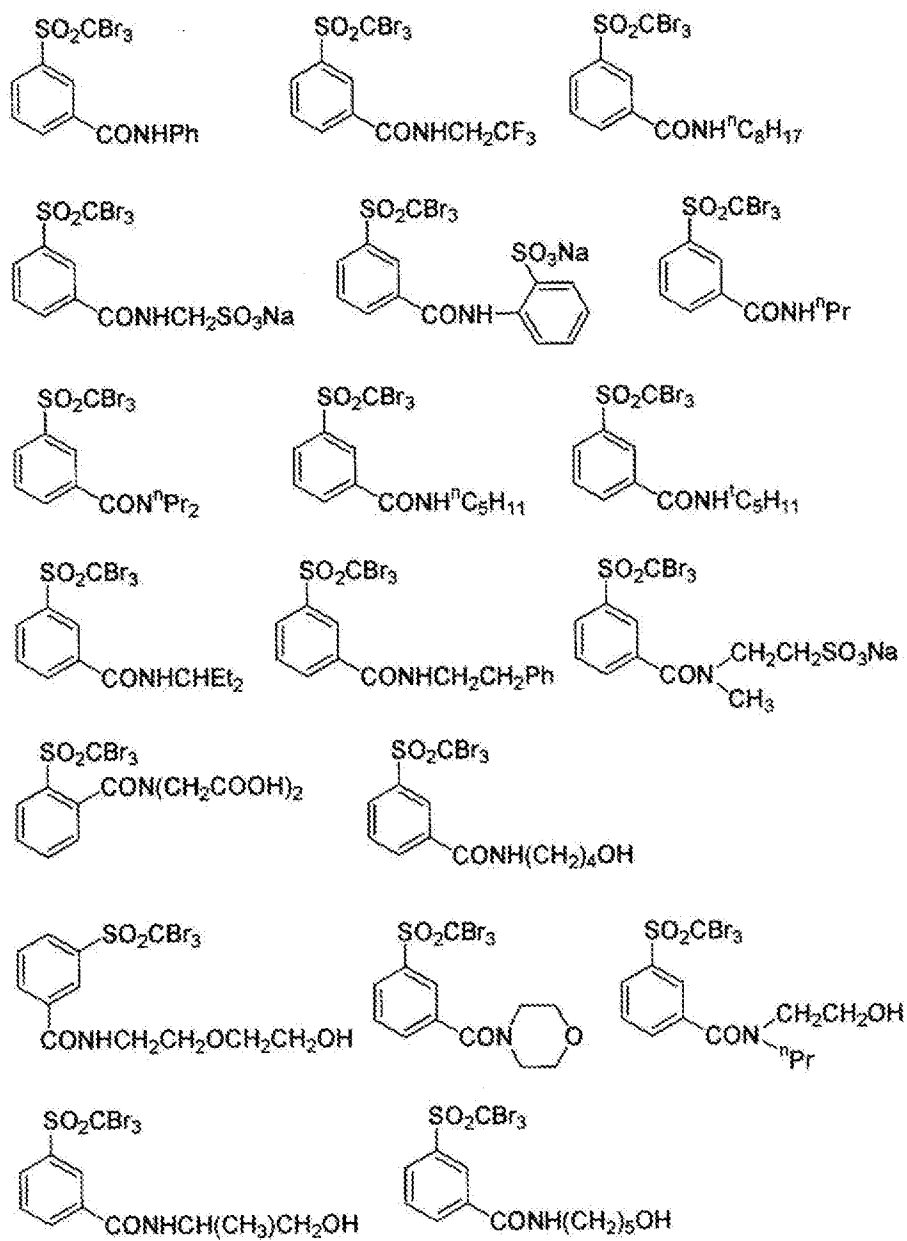
[0078]

[化10]



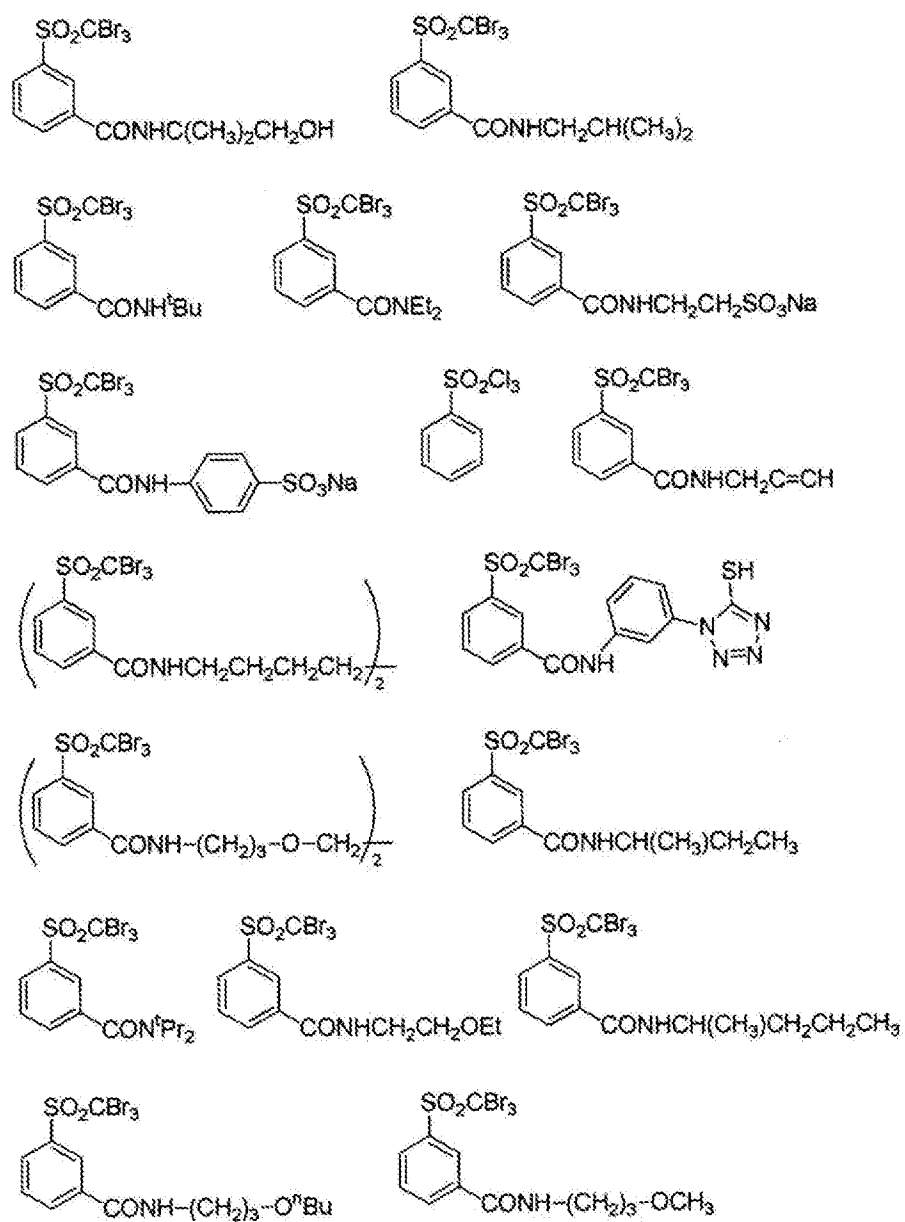
[0079]

[化11]



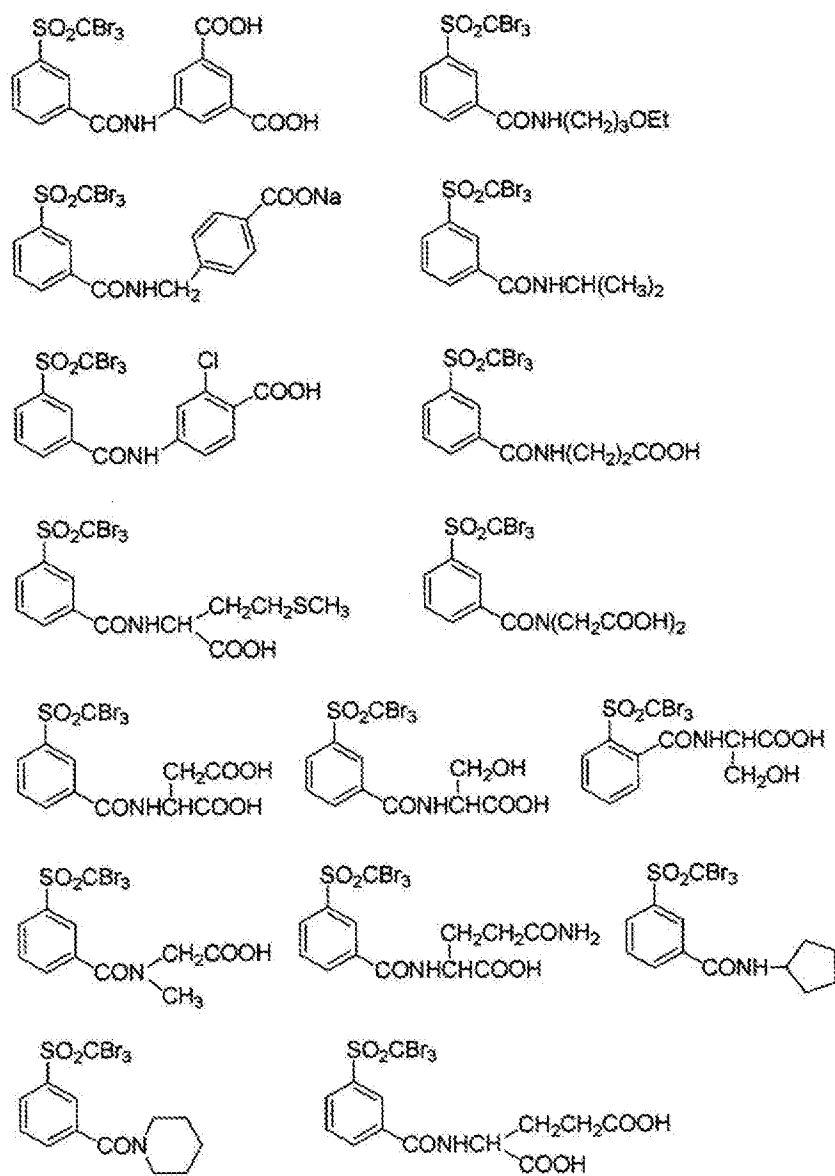
[0080]

[化12]



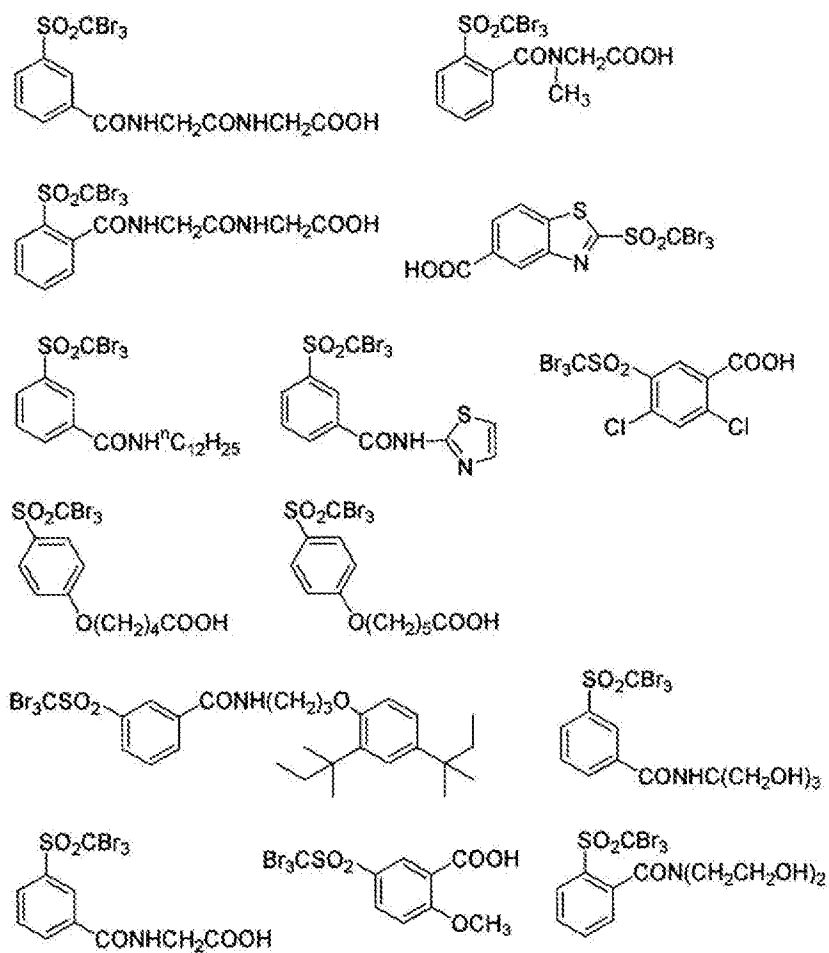
[0081]

[化13]



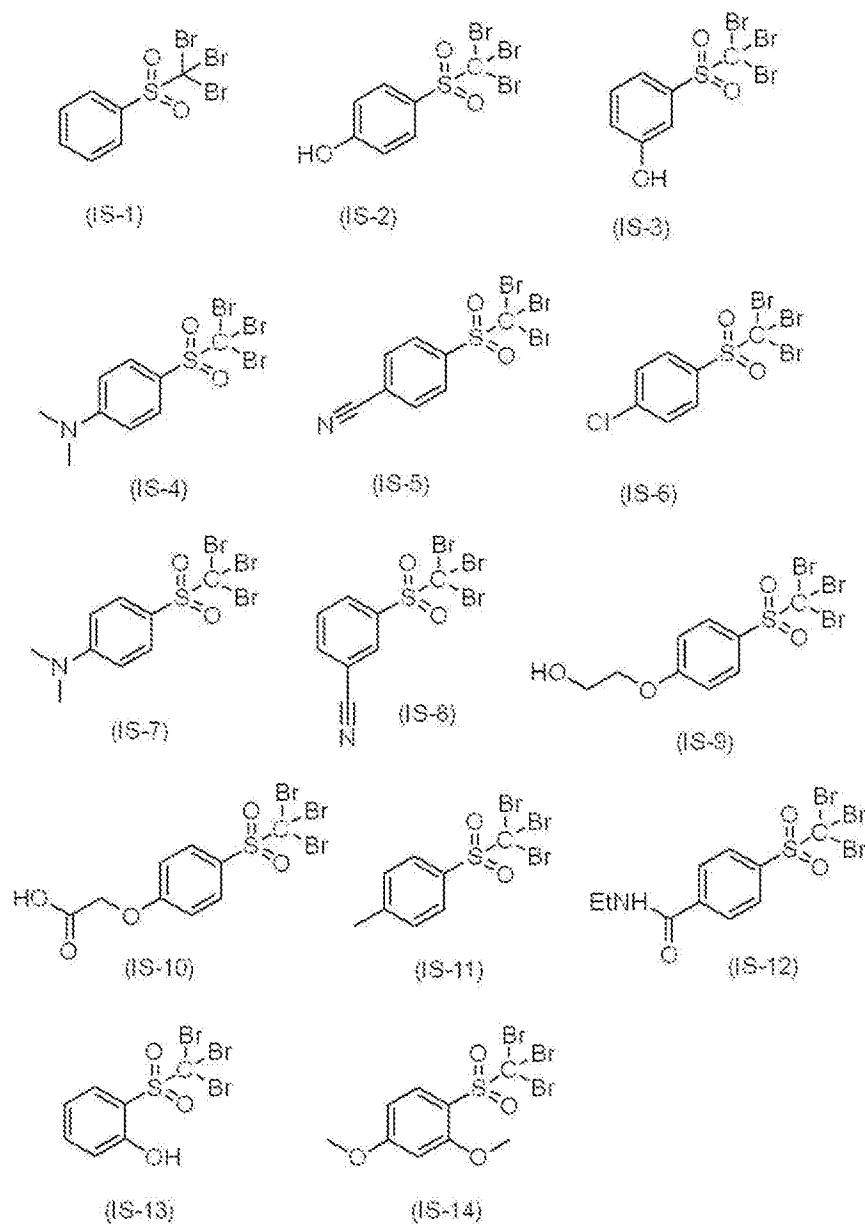
[0082]

[化14]



[0083]

[化15]



[0084] 電子受容型重合開始剤の最低空軌道（LUMO）は、感度の向上の観点から、 -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、 -3.50 eV 以上であることがより好ましい。

[0085] 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。

[0086] 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、0.1質量%～50質量%であることが好ましく、0.5質量%～30質量%であることがより好ましく、0.8質量%～20質量%であることが特に好ましい。

[0087] 本開示における画像記録層は、赤外線吸収剤及び電子受容型重合開始剤を含み、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値が、感度の向上及び耐刷性の観点から、1.00eV以下であることが好ましく、0.80eV以下であることがより好ましく、0.70eV以下であることが更に好ましく、0.70eV～0.10eV以下であることが特に好ましく、0.70eV～0.30eVであることが最も好ましい。

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。

[0088] 本開示における画像記録層は、既述の電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び塩化合物Aに加え、平版印刷版原版の画像記録層に含まれ得る各種成分をさらに含むことができる。

[0089] [重合性化合物]

本開示における画像記録層は、重合性化合物を含むことができる。画像記録層が重合性化合物を含むことで、画像記録層をネガ型画像記録層とすることができる。

本開示において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物をいう。

重合性基としては、特に限定されず公知の重合性基であればよいが、エチレン性不飽和基であることが好ましい。また、重合性基としては、ラジカル重合性基であってもカチオン重合性基であってもよいが、ラジカル重合性基であることが好ましい。

ラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニルフェニル基、ビニル基等が挙げられ、反応性の観点から(メタ)アクリロイル基が好ましい。

重合性化合物の分子量(分子量分布を有する場合には、重量平均分子量)

は、50以上2,500未満であることが好ましい。

[0090] 本開示に用いられる重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物（エチレン性不飽和化合物）であることが好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であることがより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

中でも、上記重合性化合物としては、UV耐刷性の観点から、3官能以上の重合性化合物を含むことが好ましく、7官能以上の重合性化合物を含むことがより好ましく、10官能以上の重合性化合物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。

[0091] また、上記重合性化合物としては、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、2官能以下の重合性化合物を含むことが好ましく、2官能重合性化合物を含むことがより好ましく、2官能（メタ）アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

2官能以下の重合性化合物（好ましくは2官能重合性化合物）の含有量は、耐刷性、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、上記画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、5質量%～100質量%であることが好ましく、10質量%～100質量%であることがより好ましく、50質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0092] <<オリゴマー>>

画像記録層に含まれる重合性化合物としては、オリゴマーである重合性化合物（以下、単に「オリゴマー」ともいう。）を含有することが好ましい。

本開示においてオリゴマーとは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が600以上10,000以下であり、かつ、重合性基を少なくとも1つ含む重合性化合物を表す。

耐薬品性、UV耐刷性に優れる観点から、オリゴマーの分子量としては、1,000以上5,000以下であることが好ましい。

[0093] また、UV耐刷性を向上させる観点から、1分子のオリゴマーにおける重合性基数は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、6以上であることが更に好ましく、10以上であることが特に好ましい。

また、オリゴマーにおける重合性基の上限値は、特に制限はないが、重合性基の数は20以下であることが好ましい。

[0094] UV耐刷性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーとしては、重合性基の数が7以上であり、かつ、分子量が1,000以上10,000以下であることが好ましく、重合性基の数が7以上20以下であり、かつ、分子量が1,000以上5,000以下であることがより好ましい。

なお、オリゴマーを製造する過程で生じる可能性のある、ポリマー成分を含有していてもよい。

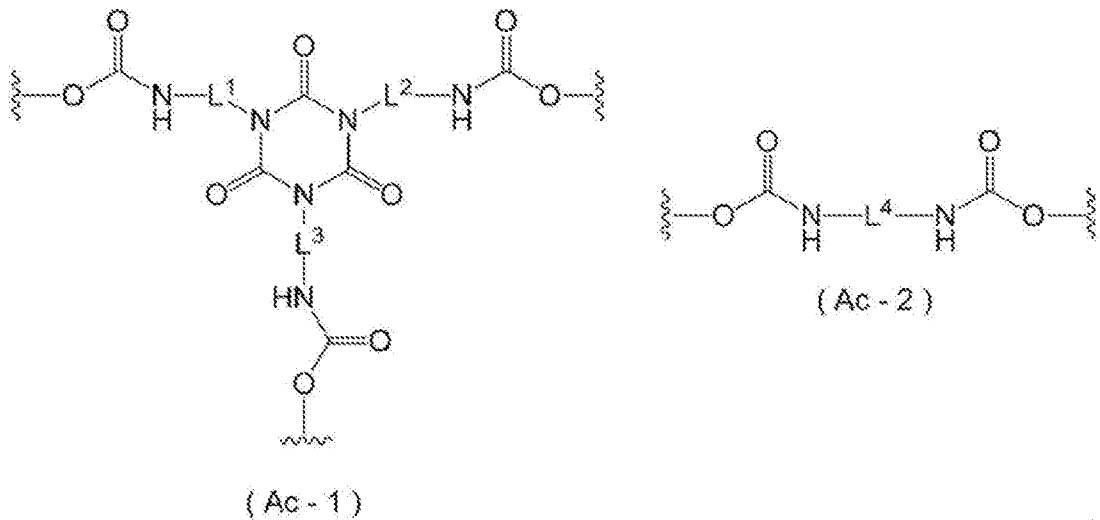
[0095] UV耐刷性、視認性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、ウレタン結合を有する化合物を有することがより好ましい。

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

[0096] オリゴマーの例であるウレタン結合を有する化合物としては、例えば、下記式（A c - 1）又は式（A c - 2）で表される基を少なくとも有する化合

物であることが好ましく、下記式（Ac-1）で表される基を少なくともも有する化合物であることがより好ましい。

[0097] [化16]



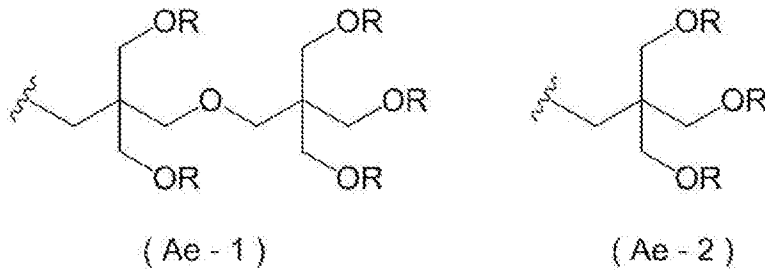
[0098] 式（Ac-1）及び式（Ac-2）中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に、炭素数2～20の二価の炭化水素基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

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

[0099] 式（Ac-1）又は式（Ac-2）における波線部はそれぞれ独立に、下記式（Ae-1）又は式（Ae-2）で表される基における波線部と直接結合することが好ましい。

[0100]

[化17]



[0101] 式 (Ae - 1) 及び式 (Ae - 2) 中、R はそれぞれ独立に、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表し、波線部分は式 (Ac - 1) 及び式 (Ac - 2) における波線部との結合位置を表す。

[0102] また、ウレタン結合を有する化合物として、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、の反応により得られるポリウレタンに、高分子反応により重合性基を導入した化合物を用いてもよい。

例えば、酸基を有するポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリウレタンオリゴマーに、エポキシ基及び重合性基を有する化合物を反応させることにより、ウレタン結合を有する化合物を得てもよい。

[0103] オリゴマーの例であるエステル結合を有する化合物における重合性基の数は、3 以上であることが好ましく、6 以上であることがより好ましい。

[0104] オリゴマーの例であるエポキシ残基を有する化合物としては、化合物内にヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。

また、エポキシ残基を有する化合物における重合性基の数は、2 ～ 6 であることが好ましく、2 ～ 3 であることがより好ましい。

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

[0105] オリゴマーの具体例を下記表に示すが、本開示において用いられるオリゴマーはこれに限定されるものではない。

オリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、UA510H、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学（株）製）、

UV-1700B、UV-6300B、UV7620EA（いずれも日本合成化学工業（株）製）、U-15HA（新中村化学工業（株）製）、EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL885、EBECRYL800、EBECRYL3416、EBECRYL860（いずれもダイセルオルネクス（株）製）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0106] オリゴマーの含有量は、耐薬品性、UV耐刷性、及び機上現像カスの抑制性を向上させる観点から、画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、30質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0107] <<低分子重合性化合物>>

重合性化合物は、上記オリゴマー以外の重合性化合物を更に含んでいてもよい。

オリゴマー以外の重合性化合物としては、耐薬品性の観点から、低分子重合性化合物であることが好ましい。低分子重合性化合物としては、単量体、2量体、3量体又は、それらの混合物などの化学的形態であってもよい。

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

[0108] 本開示において低分子重合性化合物とは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）50以上600未満の重合性化合物を表す。

低分子重合性化合物の分子量としては、耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性に優れる観点から、100以上600未満であることが好ましく、300以上600未満であることがより好ましく、400以上600未満であることが更に好ましい。

[0109] 重合性化合物が、オリゴマー以外の重合性化合物として低分子重合性化合

物を含む場合（２種以上の低分子重合性化合物を含む場合はその合計量）、耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性の観点から、上記オリゴマーと低分子重合性化合物との比（オリゴマー／低分子重合性化合物）は、質量基準で、 $10/1 \sim 1/10$ であることが好ましく、 $10/1 \sim 3/7$ であることがより好ましく、 $10/1 \sim 7/3$ であることが更に好ましい。

[0110] また、低分子重合性化合物としては、国際公開第2019/013268号の段落0082～0086に記載の重合性化合物も好適に用いることができる。

[0111] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、任意に設定できる。

なかでも、画像記録層は、UV耐刷性の観点から、２種以上の重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物の含有量（重合性化合物を２種以上含む場合は、重合性化合物の総含有量）は、画像記録層の全質量に対して、５質量％～７５質量％であることが好ましく、１０質量％～７０質量％であることがより好ましく、１５質量％～６０質量％であることが更に好ましい。

[0112] 〔粒子〕

本開示における画像記録層は、現像性、及び、UV耐刷性の観点から、粒子を更に含むことが好ましい。粒子としては、無機粒子であってもよいし、有機粒子であってもよい。

中でも、粒子として、有機粒子を含むことが好ましく、樹脂粒子（ポリマー粒子）を含むことがより好ましい。

無機粒子としては、公知の無機粒子を用いることができ、シリカ粒子、チタニア粒子等の金属酸化物粒子を好適に用いることができる。

[0113] <<樹脂粒子>>

樹脂粒子としては、例えば、付加重合型樹脂を含む粒子（即ち、付加重合型樹脂粒子）、重付加型樹脂を含む粒子（即ち、重付加型樹脂粒子）、重縮合型樹脂を含む粒子（即ち、重縮合型樹脂粒子）等が挙げられるが、中でも

、付加重合型樹脂粒子、又は重付加型樹脂粒子が好ましい。

また、樹脂粒子としては、熱融着が可能となる観点から、熱可塑性樹脂を含む粒子（即ち、熱可塑性樹脂粒子）であってもよい。

[0114] また、樹脂粒子は、マイクロカプセル、ミクログル（即ち、架橋樹脂粒子）等の形態であってもよい。

[0115] 樹脂粒子としては、熱可塑性樹脂粒子、熱反応性樹脂粒子、重合性基を有する樹脂粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクログル（架橋樹脂粒子）よりなる群から選ばれることが好ましい。中でも、重合性基を有する樹脂粒子が好ましい。

特に好ましい実施形態では、樹脂粒子は少なくとも1つのエチレン性不飽和基を含む。このような樹脂粒子の存在により、露光部の耐刷性及び未露光部の機上現像性を高める効果が得られる。

[0116] 熱可塑性樹脂粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性樹脂粒子が好ましい。

[0117] 熱可塑性樹脂粒子を構成する樹脂の具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。

[0118] 熱可塑性樹脂粒子としては、インク着肉性及びUV耐刷性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位、及び、ニトリル基を有する構成単位を有する樹脂を含むことが好ましい。

[0119] 上記芳香族ビニル化合物としては、芳香環にビニル基が結合した構造を有する化合物であればよいが、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等が

挙げられ、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

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

[0120] 芳香族ビニル化合物により形成される構成単位の含有量は、インク着肉性の観点から、後述するニトリル基を有する構成単位の含有量よりも多いことが好ましく、樹脂の全質量に対し、15質量%～85質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることが更に好ましい。

[0121] ニトリル基を有する構成単位は、ニトリル基を有するモノマーを用いて導入されることが好ましい。

ニトリル基を有するモノマーとしては、アクリロニトリル化合物が挙げられ、(メタ)アクリロニトリルが好適に挙げられる。

ニトリル基を有する構成単位としては、(メタ)アクリロニトリルにより形成される構成単位が好ましい。

[0122] ニトリル基を有する構成単位の含有量は、インク着肉性の観点から、上記芳香族ビニル化合物により形成される構成単位の含有量よりも少ないことが好ましく、樹脂の全質量に対し、55質量%～90質量%であることがより好ましく、60質量%～85質量%であることがより好ましい。

[0123] また、熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂が芳香族ビニル化合物により形成される構成単位及びニトリル基を有する構成単位を含む場合、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位及びニトリル基を有する構成単位の含有量比(芳香族ビニル化合物により形成される構成単位：ニトリル基を有する構成単位)としては、質量基準で5：5～9：1であることが好ましく、より好ましくは、6：4～8：2である。

[0124] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、*N*-ビニル複素環化合物により形成される構成単位を更に有することが好ましい。

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

[0125] N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位の含有量は、熱可塑性樹脂の全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましい。

[0126] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、酸性基を有する構成単位を含有してもよいが、機上現像性及びインク着肉性の観点からは、酸性基を有する構成単位を含有しないことが好ましい。

具体的には、熱可塑性樹脂における酸性基を有する構成単位の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

また、熱可塑性樹脂の酸価は、 160 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 80 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 40 mg KOH/g 以下であることが更に好ましい。上記酸価の下限は特に限定されず、 0 mg KOH/g であってもよい。

本開示において、酸価はJIS K0070：1992に準拠した測定法により求められる。

[0127] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、インク着肉性の観点から、疎水性基を含む構成単位を含有してもよい。

上記疎水性基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

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

リレート化合物により形成される構成単位がより好ましい。

[0128] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂における、疎水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂の全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0129] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂は、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましい。

親水性基としては、親水性を有する構造であれば、特に制限はないが、カルボキシ基等の酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトリル基、ポリアルキレンオキシド構造等が挙げられる。

上記親水性基としては、UV耐刷性及び機上現像性の観点から、ポリアルキレンオキシド構造を有する基、ポリエステル構造を有する基、又は、スルホン酸基であることが好ましく、ポリアルキレンオキシド構造を有する基、又は、スルホン酸基であることがより好ましく、ポリアルキレンオキシド構造を有する基であることが更に好ましい。

[0130] 上記ポリアルキレンオキシド構造としては、機上現像性の観点から、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリ（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）構造であることが好ましい。

また、機上現像性の観点からは、上記親水性基の中でもポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を有することが好ましく、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有することがより好ましい。

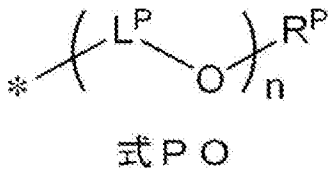
上記ポリアルキレンオキシド構造におけるアルキレンオキシド構造の数は、機上現像性の観点から、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、5～200であることが更に好ましく、8～150であることが特に好ましい。

[0131] また、機上現像性の観点から、上記親水性基として、後述する式Zで表される基が好ましい。

熱可塑性樹脂が有する親水性基の中でも、下記式POにより表される基が

好ましい。

[0132] [化18]



[0133] 式PO中、L^Pはそれぞれ独立に、アルキレン基を表し、R^Pは水素原子又はアルキル基を表し、nは1～100の整数を表す。

式PO中、L^Pはそれぞれ独立に、エチレン基、1-メチルエチレン基又は2-メチルエチレン基であることが好ましく、エチレン基であることがより好ましい。

式PO中、R^Pは水素原子又は炭素数1～18のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

式PO中、nは1～10の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

[0134] 親水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂の全質量に対し、5質量%～60質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0135] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、その他の構成単位を更に含有してもよい。その他の構成単位としては、上述の各構成単位以外の構成単位を特に限定なく含有することができ、例えば、アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物等により形成される構成単位が挙げられる。

[0136] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂における、その他の構成単位の含有量は、樹脂の全質量に対し、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0137] 熱反応性樹脂粒子としては、熱反応性基を有する樹脂粒子が挙げられる。熱反応性樹脂粒子は熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化

領域を形成する。

[0138] 熱反応性基を有する樹脂粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。

上記熱反応性基を有する樹脂としては、付加重合型樹脂、重付加型樹脂、又は重縮合型樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。

[0139] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の少なくとも一部（好ましくは疎水性化合物）を内包したものが好ましい。樹脂粒子としてマイクロカプセルを含有する画像記録層は、画像記録層の構成成分のうち疎水性成分（即ち、疎水性化合物）をマイクロカプセルに内包し、親水性成分（即ち、親水性化合物）をマイクロカプセル外に含有する構成が好ましい態様である。

マイクロゲル（架橋樹脂粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、重合性基をその表面に有する反応性マイクロゲルは、平版印刷版原版の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。

画像記録層の構成成分を含むマイクロカプセルを得るためには、公知の合成法が適用できる。

[0140] ミクロゲル（架橋樹脂粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、

画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、重合性基をその表面に有する反応性マイクロゲルは、平版印刷版原版の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。

画像記録層の構成成分を含むマイクロゲルを得るためには、公知の合成法が適用できる。

[0141] 樹脂粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性、耐汚れ性及び保存安定性の観点から、分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られる重付加型樹脂粒子が好ましい。

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

上記活性水素を有する化合物としては、ポリオール化合物、又は、ポリアミン化合物が好ましく、ポリオール化合物がより好ましく、プロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が更に好ましい。また、上記活性水素化合物としては、水を用いることができる。水を用いた場合、イソシアナト基と水との反応によって生じたアミンがウレア結合を形成し、粒子を形成することができる。

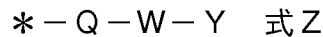
分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られる樹脂の粒子としては、国際公開第2018043259号の段落0230～0234に記載の樹脂粒子が好ましく挙げられる。

[0142] 更に、樹脂粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性及び耐溶剤性の観点から、疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたニトリル基を有する構成単位、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成単位の両方を含む付加重合型樹脂粒子

が好ましい。具体的には、特開 2019-64269 号公報の段落 0156 に記載の粒子が好ましい。

[0143] <<式 Z で表される基>>

本開示における樹脂粒子は、親水性基として、下記式 Z で表される基を有することが好ましい。



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

また、式 Z 中に含まれる親水性構造のいずれかが、ポリアルキレンオキシド構造を含むことが好ましい。

[0144] 上記式 Z における Q は、炭素数 1 ~ 20 の二価の連結基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の二価の連結基であることがより好ましい。

また、上記式 Z における Q は、アルキレン基、アリーレン基、エステル結合、アミド結合、又は、これらを 2 以上組み合わせた基であることが好ましく、フェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であることがより好ましい。

[0145] 上記式 Z の W における親水性構造を有する二価の基は、ポリアルキレンオキシド構造を含む基であることが好ましく、ポリアルキレンオキシ基、又は、ポリアルキレンオキシ基の一方の末端に $-CH_2CH_2NR^W-$ が結合した基であることが好ましい。なお、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

上記式 Z の W における疎水性構造を有する二価の基は、 $-R^{WA}-$ 、 $-O-R^{WA}-O-$ 、 $-R^WN-R^{WA}-NR^W-$ 、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ 、又は、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ であることが好ましい。なお、 R^{WA} はそれぞれ独立に、炭素数 6 ~ 120 の直鎖、分岐若しくは環状アルキレン基、炭素数 6 ~ 120 のハロアルキレン基、炭素数 6 ~ 120 のアリーレン基、炭素数 6 ~ 120 のアルカーリレン基（アルキルアリール基から水素原子を 1 つ

除いた二価の基)、又は、炭素数6~120のアラルキレン基を表す。

[0146] 上記式ZのYにおける親水性構造を有する一価の基は、 $-OH$ 、 $-C(=O)OH$ 、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基、又は、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基の他方の末端に $-CH_2CH_2N(R^W)-$ が結合した基であることが好ましい。中でも、親水性構造を有する一価の基としては、ポリアルキレンオキシド構造を含む基であることが好ましく、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基、又は、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基の他方の末端に $-CH_2CH_2N(R^W)-$ が結合した基が好ましい。

上記式ZのYにおける疎水性構造を有する一価の基は、炭素数6~120の直鎖、分岐若しくは環状アルキル基、炭素数6~120のハロアルキル基、炭素数6~120のアリール基、炭素数6~120のアルカーリル基(アルキルアリール基)、炭素数6~120のアラルキル基、 $-OR^{WB}$ 、 $-C(=O)OR^{WB}$ 、又は、 $-OC(=O)R^{WB}$ であることが好ましい。 R^{WB} は、炭素数6~20を有するアルキル基を表す。

[0147] 上記式Zで表される基を有する樹脂粒子は、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、Wが親水性構造を有する二価の基であることがより好ましく、Qがフェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であり、Wは、ポリアルキレンオキシ基であり、Yが、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

なお、式Zで表される基は、樹脂粒子の分散性を高める分散性基として機能してもよい。

[0148] 本開示における樹脂粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、重合性基(好ましくはエチレン性不飽和基)を有することが好ましく、特に、表面に重合性基を有する樹脂粒子を含むことがより好ましい。重合性基を有する樹脂粒子を用いることで、耐刷性(好ましくはUV耐刷性)が高められる。

[0149] 本開示における樹脂粒子は、耐刷性の観点から、親水性基及び重合性基を有する樹脂粒子であることが好ましい。

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

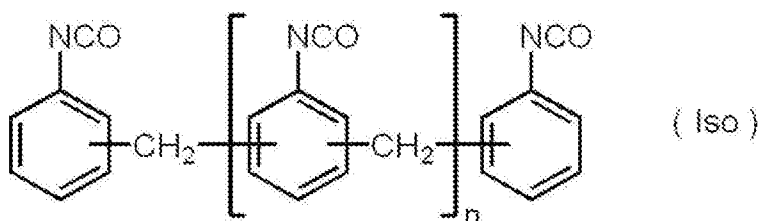
上記重合性基としては、重合可能な基であれば特に制限はないが、反応性の観点から、エチレン性不飽和基が好ましく、ビニルフェニル基、スチリル基（フェニルビニル基）、（メタ）アクリロキシ基、又は、（メタ）アクリルアミド基がより好ましく、（メタ）アクリロキシ基が特に好ましい。

また、重合性基を有する樹脂粒子を構成する樹脂は、重合性基を有する構成単位を有することが好ましい。

なお、高分子反応により樹脂粒子の表面に重合性基を導入してもよい。

[0150] また、樹脂粒子は、耐刷性、着肉性、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点から、ウレア結合を有する重付加型樹脂を含むことが好ましく、下記式（Iso）で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を有する重付加型樹脂を含むことがより好ましく、下記式（Iso）で表されるイソシアネート化合物と水とを少なくとも反応させて得られる構造を有し、かつ、ポリオキシアルキレン構造として、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有する重付加型樹脂を含むことが特に好ましい。また、上記ウレア結合を有する重付加型樹脂を含む粒子は、ミクロゲルであることが好ましい。

[0151] [化19]



[0152] 式（Iso）中、 n は0～10の整数を表す。

[0153] 上記式（Iso）で表されるイソシアネート化合物と水との反応の一例と

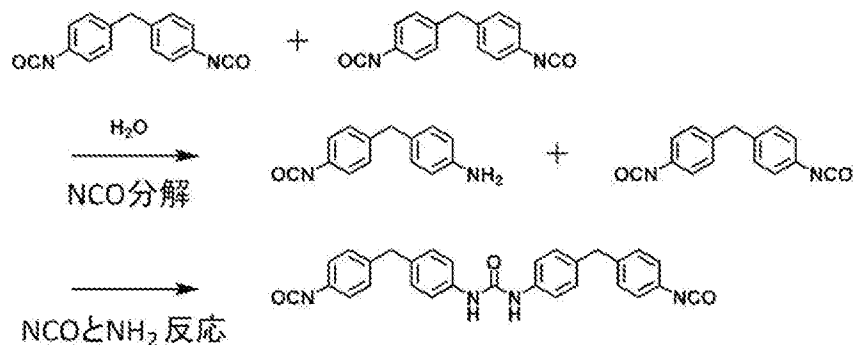
しては、下記に示す反応が挙げられる。なお、下記の例は、 $n = 0, 4, 4$ -異性体を使用した例である。

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

[0154] また、下記反応において、アルコール化合物、アミン化合物等のイソシアネート基と反応性を有する化合物（活性水素を有する化合物）を添加することにより、アルコール化合物、アミン化合物等の構造を、ウレア結合を有する重付加型樹脂に導入することもできる。

上記活性水素を有する化合物としては、既述の活性水素を有する化合物が好ましく挙げられる。

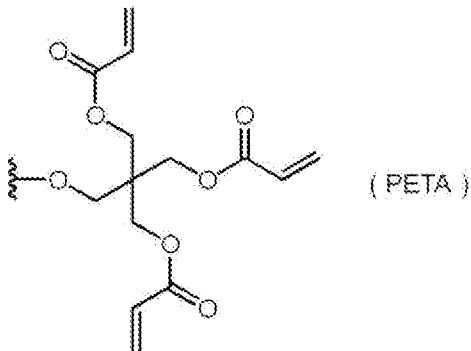
[0155] [化20]



[0156] また、上記ウレア結合を有する重付加型樹脂は、エチレン性不飽和基を有することが好ましく、下記式 (P E T A) で表される基を有することがより好ましい。

[0157]

[化21]



[0158] 式（PETA）中、波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

[0159] <<樹脂粒子の合成>>

樹脂粒子の合成法としては、特に制限はなく、既述した各種の樹脂にて粒子を合成しうる方法であればよい。樹脂粒子の合成法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー重合法、マイクロエマルション重合法等の、公知の樹脂粒子の合成法が挙げられる。

その他、樹脂粒子の合成には、公知のマイクロカプセルの合成法、ミクログル（架橋樹脂粒子）の合成法等を用いてもよい。

[0160] <<粒子の平均粒径>>

画像記録層に含まれる粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ が更に好ましい。粒子の平均粒径が上記範囲であることで、良好な解像度と経時安定性が得られる。

粒子の平均粒径は、光散乱法により測定するか、又は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、平均値を算出するものとする。なお、非球形粒子については写真上の粒子の円相当径とする。

なお、本開示における粒子の平均粒径は、特に断りのない限り、体積平均粒径であるものとする。

[0161] 粒子（好ましくは樹脂粒子）は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0162] 粒子（好ましくは樹脂粒子）の含有量は、現像性、及び、耐刷性の観点から、画像記録層の全質量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましく、20質量%～90質量%であることが更に好ましく、50質量%～90質量%であることが特に好ましい。

[0163] 〔その他の成分〕

本開示における画像記録層は、既述の成分以外のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、バインダーポリマー、発色剤、呈色性化合物、連鎖移動剤、低分子親水性化合物、感脂化剤、その他の添加剤等が挙げられる。

[0164] その他の成分としては、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、国際公開第2022/163777号の段落0029～0034に記載のオイル剤、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）、及び、連鎖移動剤も挙げられる。

[0165] バインダーポリマー

画像記録層は、必要に応じて、バインダーポリマーを含んでもよい。

ここで、バインダーポリマーは、樹脂粒子以外のポリマー、すなわち、粒子形状でないポリマーを指す。

また、バインダーポリマーは、感脂化剤におけるアンモニウム塩含有ポリマー及び界面活性剤として用いるポリマーを除く。

[0166] バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマー（例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール

、ポリウレタン樹脂等）を好適に使用することができる。

一例として、機上現像型平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー（以下、機上現像用バインダーポリマーともいう）について、詳細に記載する。

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

ポリ（アルキレンオキシド）部位を主鎖に有する場合は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

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

[0167] また、バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、上記ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう。）が挙げられる。

星型高分子化合物としては、例えば、特開2012-148555号公報に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0168] 星型高分子化合物は、特開2008-195018号公報に記載のような画像部の皮膜強度を向上するためのエチレン性不飽和結合等の重合性基を、主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。星型高分子化合物が有する重合性基によって星型高分子化合物の分子間に架橋が形成さ

れ、画像部の硬化が促進する。

重合性基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、スチリル基などのエチレン性不飽和基、エポキシ基等が好ましく、（メタ）アクリル基、ビニル基、ビニルフェニル基、スチリル基が重合反応性の観点でより好ましく、（メタ）アクリル基が特に好ましい。これらの基は、高分子反応、又は、共重合によってポリマーに導入することができる。具体的には、重合性基のポリマーへの導入には、例えば、カルボキシ基を側鎖に有するポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

[0169] バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量（M_w）が、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000～300,000であることが更に好ましい。

[0170] バインダーポリマーとしては、必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

中でも、画像記録層は、機上現像性の観点から、ポリビニルアセタールを含むことが好ましい。ポリビニルアセタールとしては、例えば、ポリビニルブチラール等が好適に挙げられる。

[0171] バインダーポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0172] バインダーポリマーは、画像記録層中に任意な量で含有させることができるが、バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～80質量%であることがより好ましい。

[0173] 一発色剤一

本開示における画像記録層は、発色剤を更に含むことが好ましく、酸発色剤を更に含むことがより好ましい。また、画像記録層は、発色剤として、ロイコ化合物を含むことが好ましい。

本開示で用いられる「発色剤」とは、光や酸等の刺激により発色又は消色し画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味し、また、「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、発色又は消色し画像記録層の色を変化させる性質を有する化合物を意味する。酸発色剤としては、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物が好ましい。

[0174] このような酸発色剤の例としては、特開 2019-18412 号公報の段落 0184～0191 段落に記載された化合物が挙げられる。

[0175] 中でも、本開示に用いられる発色剤は、視認性の観点から、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物、及び、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

発色後の色素の色相としては、可視性の観点から、450～650 nm の範囲に極大吸収を有することが好ましい。色味としては、赤、紫、青又は黒緑であることが好ましい。

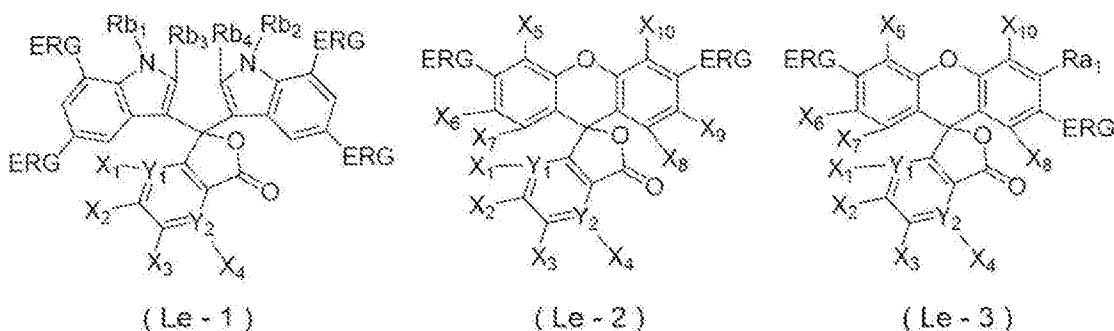
[0176] また、上記酸発色剤は、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、ロイコ色素であることが好ましい。

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

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

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

[0177] [化22]



[0178] 式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 3) 中、E R G 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、R a₁ は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R b₁ ~ R b₄ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0179] 式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 3) の E R G 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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテ

ロアリールアミノ基、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、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基又はモノアリールモノヘテロ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。

また、上記E R G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、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基又は少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基を有する二置換アミノ基であることが好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基を有する二置換アミノ基であることがより好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基とアリール基又はヘテロアリール基とを有するアミノ基であることが更に好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基と電子供与性基を有するアリール基又は電子供与性基を有するヘテロアリール基とを有するアミノ基であることが特に好ましい。

なお、本開示において、フェニル基以外のアリール基又はヘテロアリール基におけるオルト位は、アリール基又はヘテロアリール基の他の構造との結合位置を1位とした場合の上記1位の隣の結合位置（例えば、2位等）を言うものとする。

更に、上記アリール基又はヘテロアリール基が有す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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることがより好ましく

、アルコキシ基であることが特に好ましい。

[0180] 式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 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 (L e - 2) 又は式 (L e - 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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリーロシカルボニル基、ヘテロアリーロシカルボニル基又はシアノ基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又は、アリーロキシ基であることがより好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アリール基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

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

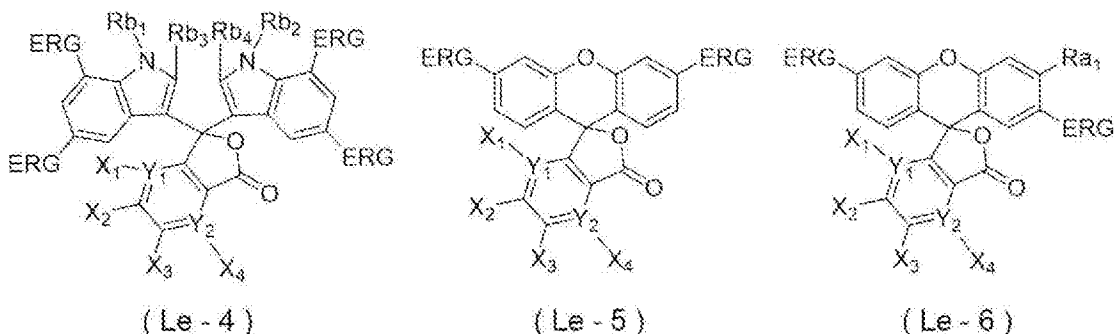
式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 3) における $R a_1$ は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。

式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 3) における $R b_1 \sim R b_4$ 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。

[0181] また、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、発色

性、及び、露光部の視認性の観点から、下記式（L e - 4）～式（L e - 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（L e - 5）で表される化合物であることが更に好ましい。

[0182] [化23]



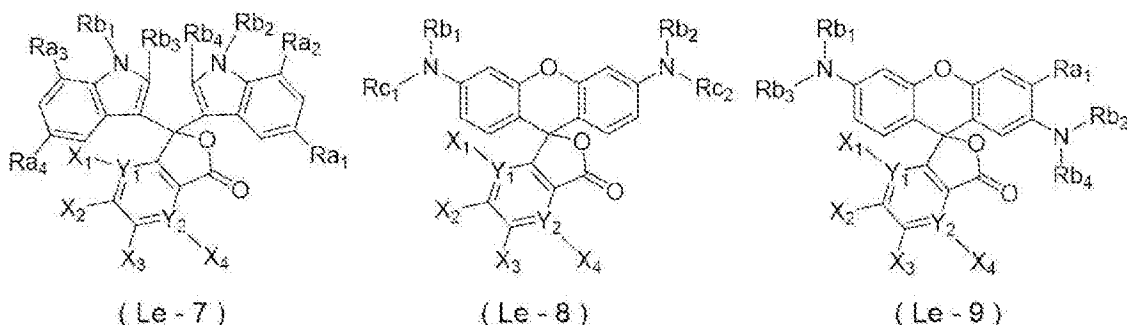
[0183] 式（L e - 4）～式（L e - 6）中、E R Gはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、X₁～X₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、C又はNを表し、Y₁がNである場合は、X₁は存在せず、Y₂がNである場合は、X₄は存在せず、R a₁は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R b₁～R b₄はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0184] 式（L e - 4）～式（L e - 6）におけるE R G、X₁～X₄、Y₁、Y₂、R a₁、及び、R b₁～R b₄はそれぞれ、式（L e - 1）～式（L e - 3）におけるE R G、X₁～X₄、Y₁、Y₂、R a₁、及び、R b₁～R b₄と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0185] 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（L e - 7）～式（L e - 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（L e - 8）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0186]

[化24]



[0187] 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、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 Rc_1 及び Rc_2 はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0188] 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。

式 (Le-7) 又は式 (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-8) 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。

また、式 (Le-8) 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、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基、又は、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基であることが好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基であることがより好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するフェニル基であることが更に好ましく、少なくとも1つのオルト位に置換基を有し、かつパラ位に電子供与性基を有するフェニル基であることが特に好ましい。R c₁及びR c₂における上記置換基としては、後述する置換基が挙げられる。

また、式(L e-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、X₁～X₄が水素原子であり、Y₁及びY₂がCであることが好ましい。

更に、式(L e-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、R b₁及びR b₂がそれぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましい。

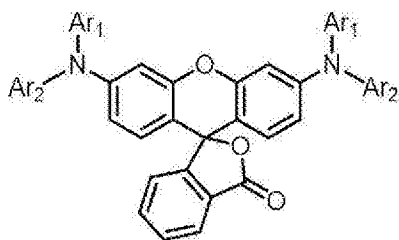
更にまた、式(L e-8)において、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、R b₁及びR b₂がそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましく、電子供与性基を有するアリール基であることが更に好ましく、パラ位に電子供与性基を有するフェニル基であることが特に好ましい。

また、R b₁、R b₂、R c₁及びR c₂における上記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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又はアルキル基であることがより好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

[0189] また、酸発色剤としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、下

記式 (Le-10) で表される化合物を含むことが好ましい。

[0190] [化25]



(Le-10)

[0191] 式 (Le-10) 中、 Ar_1 はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 Ar_2 はそれぞれ独立に、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するアリール基、又は、少なくとも1つのオルト位に置換基を有するヘテロアリール基を表す。

[0192] 式 (Le-10) における Ar_1 は、式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) における Rb_1 及び Rb_2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (Le-10) における Ar_2 は、式 (Le-7) ~ 式 (Le-9) における Rc_1 及び Rc_2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0193] 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。

式 (Le-1) ~ 式 (Le-10) 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。

式 (Le-1) ~ 式 (Le-10) におけるアリール基として具体的には、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、及び、フェナントレニル基等が挙げられる。

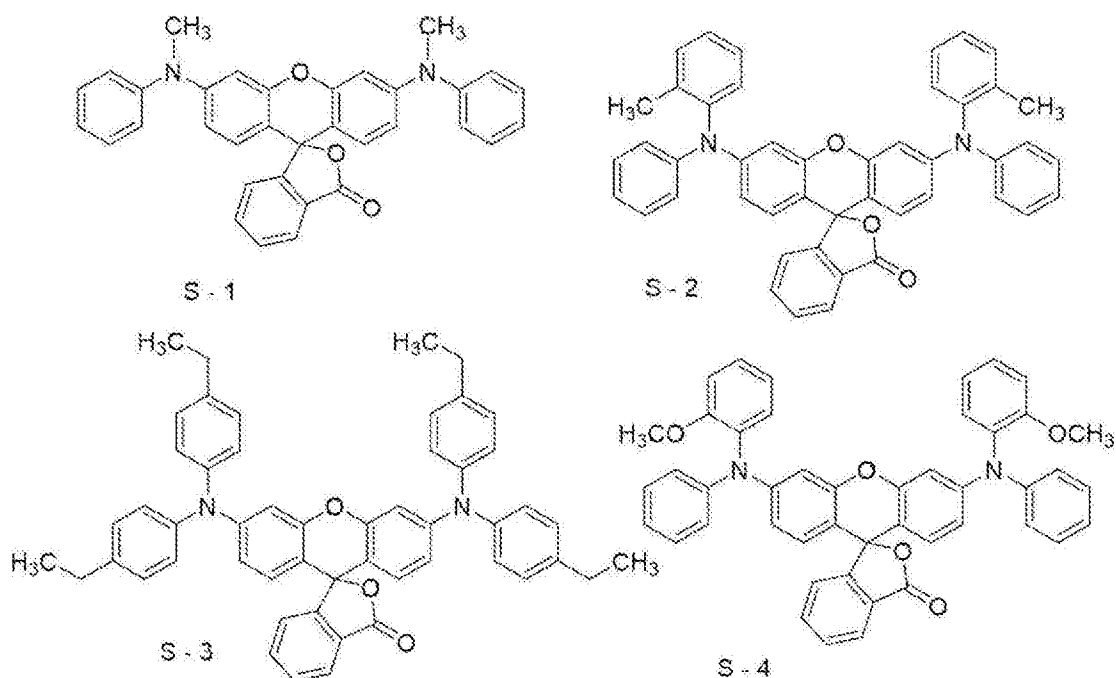
式 (Le-1) ~ 式 (Le-10) におけるヘテロアリール基として具体的には、置換基を有していてもよい、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基

、ピラゾイル基、及び、チオフェニル基等が挙げられる。

[0194] また、式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 10) における一価の有機基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、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、ヘテロアリール基、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、ヘテロアリールアミノ基、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、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、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、ヘテロ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。

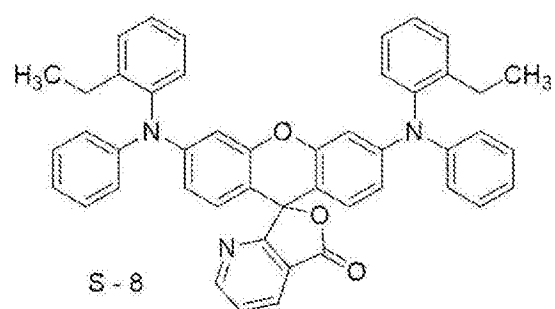
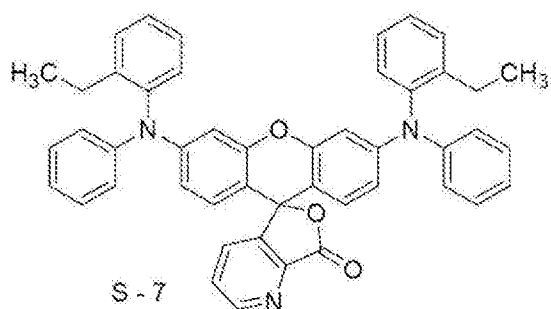
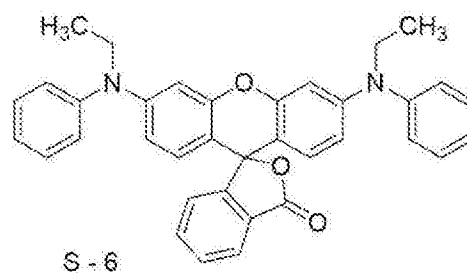
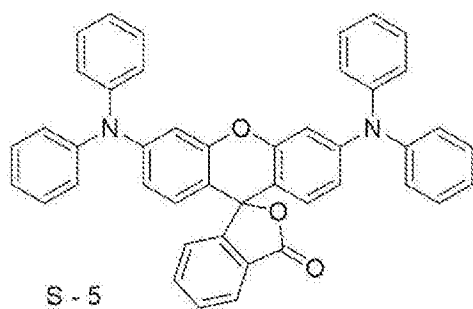
[0195] 好適に用いられる上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素としては、以下の化合物が挙げられる。

[0196] [化26]

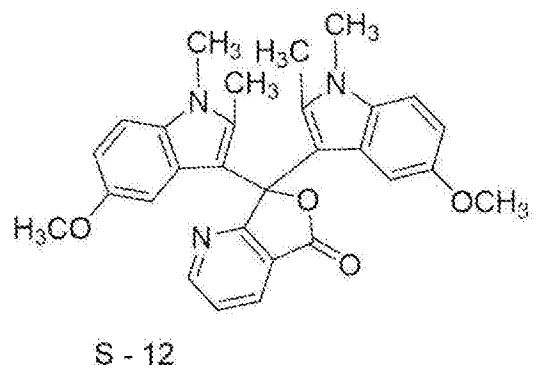
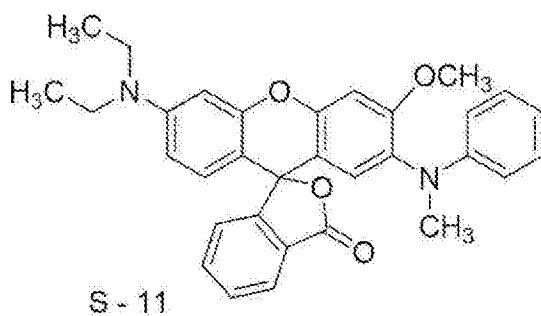
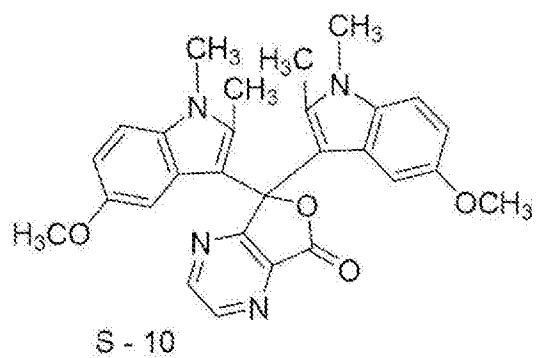
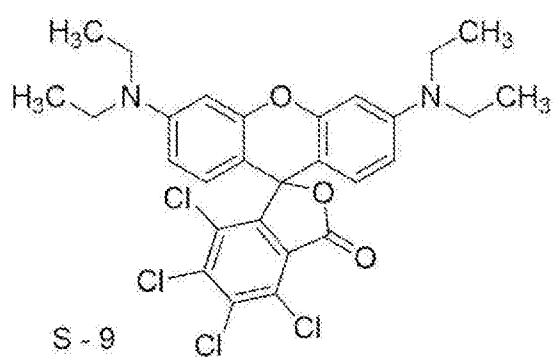


[0197]

[化27]

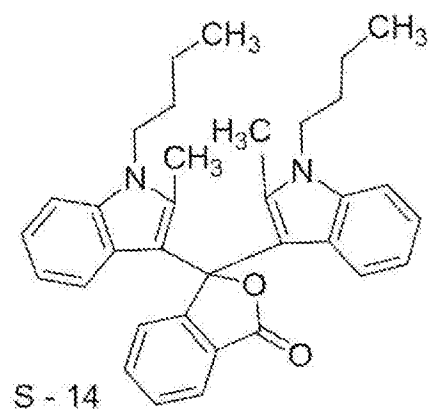
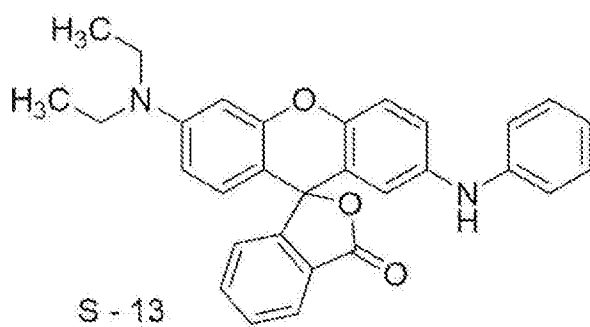


[0198] [化28]

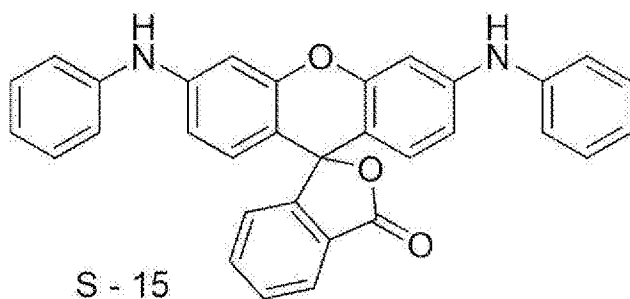


[0199]

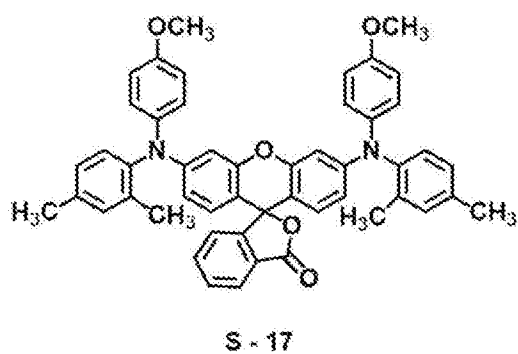
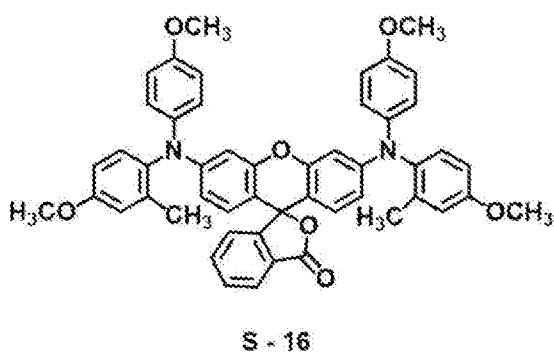
[化29]



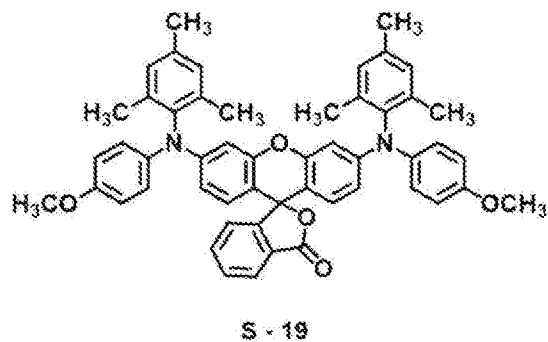
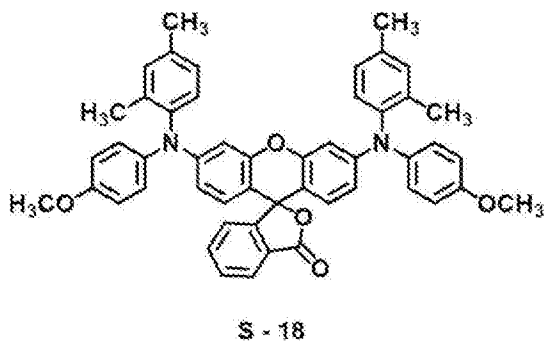
[0200] [化30]



[0201] [化31]

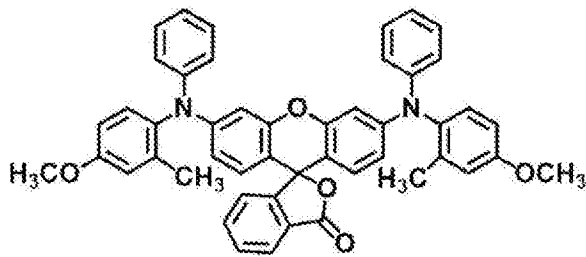


[0202] [化32]

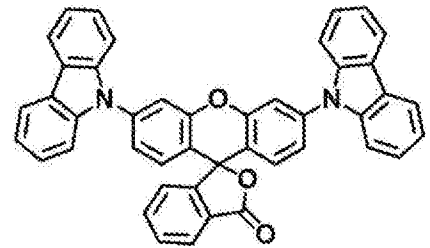


[0203]

[化33]



S - 20



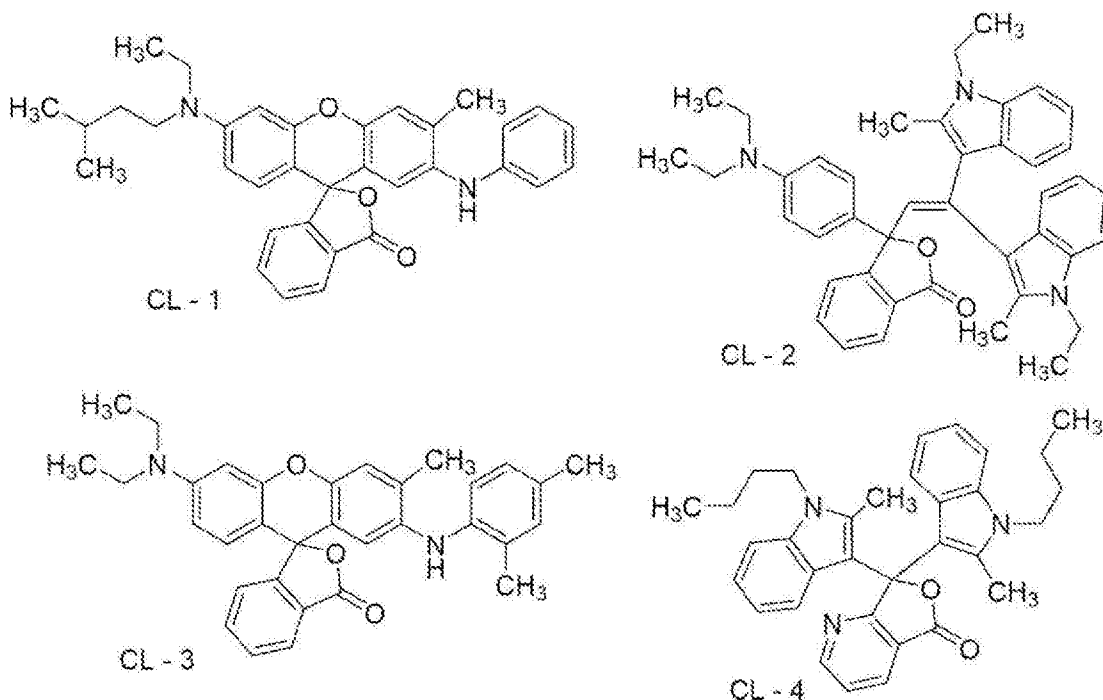
S - 21

[0204] 酸発色剤としては上市されている製品を使用することも可能であり、ETAC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

[0205] 好適に用いられるロイコ色素としては、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、以下の化合物が挙げられる。

[0206]

[化34]



[0207] これらの発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせ使用することもできる。

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

[0208] ー呈色性化合物ー

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記画像記録層が、上記画像記録層の露光により生じる分解物と呈色反応が可能な呈色性化合物を含むことが好ましい。

本開示における「呈色反応」とは、発色又は変色の現象を伴う化学反応とする。

上記画像記録層の露光により生じる分解物としては、特に制限はないが、露光部の視認性の観点から、重合開始剤の露光による分解物又は赤外線吸収剤の露光による分解物であることが好ましく、重合開始剤の露光による分解物であることがより好ましく、電子供与型重合開始剤の露光による分解物であることが特に好ましい。

また、上記画像記録層の露光により生じる分解物としては、上記画像記録

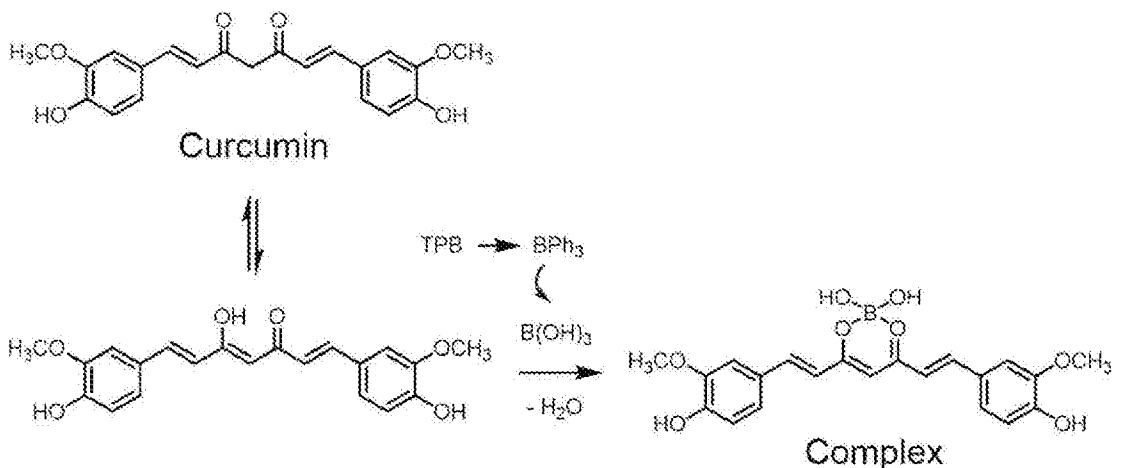
層の露光により分解した分解物だけでなく、上記分解物が更に分解又は変性して生じた化合物も含まれる。

また、上記呈色反応は、露光部の視認性の観点から、錯形成反応であることが好ましく、ホウ素錯体形成反応であることがより好ましい。

[0209] 以下に上記呈色反応の一例を示す。下記は、呈色性化合物としてクルクミン (Curcumin) を使用し、画像記録層の露光により生じる分解物として、ナトリウムテトラフェニルボレートが分解してホウ酸が生じる場合の呈色反応を示したものである。クルクミンは、ケト-エノール互変異性により、エノール型が平衡として生じる。上記エノール型とホウ酸とが反応することにより、下記ホウ素錯体 (Complex) が生じ、クルクミン (黄色) から下記ホウ素錯体 (赤色) への呈色反応が生じる。

また、下記はホウ酸まで加水分解した例を示しているが、例えば、ジフェニルモノヒドロキシホウ素、モノフェニルジヒドロキシホウ素等とクルクミンとが錯体を形成してもよいし、トリフェニルホウ素が0価の配位子としてエノール型のクルクミンに配位し、錯体を形成してもよい。

[0210] [化35]



[0211] 上記呈色性化合物としては、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、ケトン構造を1つ以上有する化合物であることが好ましく、1, 3-ジケトン構造、 β -ヒドロキシケトン構造、又は、 β -アミノケトン構造を1つ以上有する化合物であることがより好ましく、1, 3-ジケトン構造、又

は、 β -ヒドロキシケトン構造を1つ以上有する化合物であることが更に好ましく、1,3-ジケトン構造を1つ以上有する化合物であることが特に好ましい。

また、上記呈色性化合物としては、1-ヒドロキシ-3-アミノ構造、又は、1-ヒドロキシ-3-イミノ構造を1つ以上有する化合物も挙げられる。

また、上記呈色性化合物としては、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、芳香環構造を有する化合物であることが好ましく、2つ以上の芳香環構造を有する化合物であることがより好ましく、2つ～4つの芳香環構造を有する化合物であることが更に好ましく、2つの芳香環構造を有する化合物であることが特に好ましい。

上記芳香環構造としては、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、ベンゼン環構造、及び、ナフタレン環構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられ、ベンゼン環構造がより好ましく挙げられる。

また、上記呈色性化合物は、塩であってもよいし、水和物であってもよい。

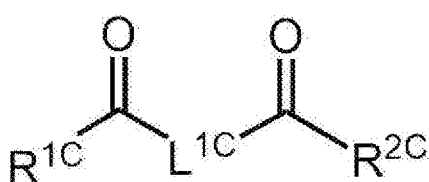
更に、上記呈色性化合物は、上記画像記録層の露光により生じる分解物と反応し、錯体を形成する場合、上記錯体において、単座配位子であっても、多座配位子であってもよいが、錯体形成性、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、多座配位子であることが好ましく、二座～六座配位子であることがより好ましく、二座～四座配位子であることが更に好ましく、二座又は三座配位子であることが特に好ましく、二座配位子であることが最も好ましい。

[0212] 本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、上記呈色性化合物として、下記式1 C又は式2 Cで表される化合物を含むことが好ましく、下記式1 Cで表される化合物を含むことがより好ましい。

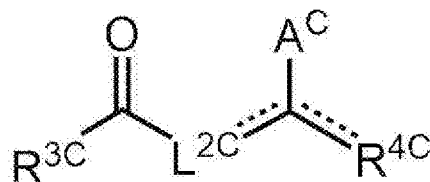
また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、露光後において、下記

式 1 C 又は式 2 C で表される化合物が、上記画像記録層の露光により生じる分解物と反応し、下記式 1 C 又は式 2 C で表される化合物を 0 価の配位子として又は下記式 1 C 又は式 2 C で表される化合物から水素原子を 1 つ除いたアニオンを一価の配位子として有する錯体を形成することが好ましく、下記式 1 C 又は式 2 C で表される化合物が、上記画像記録層の露光により生じる分解物と反応し、下記式 1 C 又は式 2 C で表される化合物から水素原子を 1 つ除いたアニオンを一価の配位子として有する錯体を形成することがより好ましい。

[0213] [化36]



式 1C



式 2C

[0214] 式 1 C 及び式 2 C 中、 $R^{1C} \sim R^{4C}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 L^{1C} 及び L^{2C} はそれぞれ独立に、二価の有機基を表し、 A^C は OH 又は $NR^{5C}R^{6C}$ を表し、 R^{5C} 及び R^{6C} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、点線部分は、二重結合であってもよい部分を表す。

[0215] 式 1 C においては、 R^{1C} 、 L^{1C} 、及び、 R^{2C} のうちの 2 以上が結合して環構造を形成していてもよい。

式 2 C においては、 R^{3C} 、 L^{2C} 、 R^{4C} 、 R^{5C} 、及び、 R^{6C} のうちの 2 以上が結合して環構造を形成していてもよい。

式 1 C における R^{1C} 及び R^{2C} はそれぞれ独立に、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、芳香環を有する一価の有機基であることが好ましく、アリール基、又は、アリール基を有するアルケニル基であることがより好ましく、2-アリールビニル基であることが特に好ましい。

また、上記アリール基は、置換基を有していてもよく、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、置換基として、ヒドロキシ基及びアルコキシ

基よりなる群から選ばれた基を1つ以上有するアリール基であることが好ましく、置換基として、ヒドロキシ基及びアルコキシ基よりなる群から選ばれた基を1つ以上有するフェニル基であることがより好ましく、置換基として、ヒドロキシ基及びアルコキシ基を有するフェニル基であることが特に好ましい。

更に、式1Cにおける R^{1C} 及び R^{2C} の炭素数（炭素原子数）はそれぞれ独立に、6～50であることが好ましく、6～20であることがより好ましく、8～20であることが特に好ましい。

また、式1Cにおける R^{1C} 及び R^{2C} は、同じ基であることが好ましい。

式1Cにおける L^{1C} は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、アルキレン基、又は、アシルオキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、又は、アシルオキシメチレン基であることがより好ましい。

また、上記アシルオキシ基としては、露光部の視認性の観点から、炭素数1～10のアシルオキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアシルオキシ基であることがより好ましく、アセトキシ基であることが特に好ましい。

[0216] 式2Cにおける R^{3C} は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、芳香環を有する一価の有機基であることが好ましく、アリール基、又は、アリール基を有するアルケニル基であることがより好ましい。

式2Cにおいては、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、 L^{2C} と R^{4C} とが結合して芳香環を形成していることが好ましく、 L^{2C} と R^{4C} とが結合してベンゼン環を形成していることがより好ましい。

また、式2Cにおける R^{3C} 及び R^{4C} の炭素数はそれぞれ独立に、6～50であることが好ましく、6～30であることがより好ましく、6～20であることが特に好ましい。

式2Cにおける L^{2C} は、 R^{4C} と結合しない場合、露光部の視認性、及び、調子再現

性の観点から、アルキレン基、又は、アシルオキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、又は、アシルオキシメチレン基であることがより好ましい。

また、上記アシルオキシ基としては、露光部の視認性の観点から、炭素数 1 ～ 10 のアシルオキシ基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアシルオキシ基であることがより好ましく、アセトキシ基であることが特に好ましい。

また、式 2 C における L^{2C} は、 R^{4C} と結合し、芳香環構造の環員を形成していることが好ましい。

式 2 C で表される化合物は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、1-ヒドロキシアントラキノン構造又は 1-アミノアントラキノン構造を有する化合物であることが好ましく、1-ヒドロキシアントラキノン構造を有する化合物であることがより好ましい。

式 2 C における A^C は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、OH 又は NHR^{6C} であることが好ましく、OH であることがより好ましい。

式 2 C の $NR^{5C}R^{6C}$ における R^{5C} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基であることが好ましく、水素原子、又は、アルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

式 2 C の $NR^{5C}R^{6C}$ における R^{6C} は、水素原子、アルキル基、又は、アントラキノリル基であることが好ましく、アントラキノリル基であることがより好ましく、1-アントラキノリル基であることが特に好ましい。

[0217] 上記呈色性化合物として、具体的には、例えば、クルクミン、デメトキシクルクミン、アリザリン、イミノジアントラキノン、カーミン酸、アゾメチン H、1, 3-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3-プロパンジオン、4-メトキシカルコン、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-プロパンジオン、アセトキシクルクミン等が好適に挙げられる。

[0218] 上記呈色性化合物は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

また、上記式 1 C 又は式 2 C で表される化合物は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

更に、上記錯体は、1 種のみ形成してもよいし、2 種以上を形成してもよい。

上記呈色性化合物の含有量は、露光部の視認性、及び、調子再現性の観点から、上記画像記録層の全質量に対し、0.001 質量%～5 質量%が好ましく、0.01 質量%～3 質量%がより好ましく、0.05 質量%～2.5 質量%が更に好ましく、0.05 質量%～1.0 質量%が特に好ましい。

[0219] 上記画像記録層における上記呈色性化合物（好ましくは上記式 1 又は式 2 で表される化合物）の含有量 M^C と、後述する重合開始剤の含有量 M^I とのモル比は、 $M^C/M^I = 0.001 \sim 1$ であることが好ましく、 $M^C/M^I = 0.01 \sim 0.8$ であることがより好ましく、 $M^C/M^I = 0.05 \sim 0.5$ であることが特に好ましい。

また、上記画像記録層における上記呈色性化合物（好ましくは上記式 1 又は式 2 で表される化合物）の含有量 M^C と、後述する電子供与型重合開始剤の含有量 M^{DI} とのモル比は、 $M^C/M^{DI} = 0.001 \sim 1.5$ であることが好ましく、 $M^C/M^{DI} = 0.01 \sim 1$ であることがより好ましく、 $M^C/M^{DI} = 0.05 \sim 0.8$ であることが更に好ましい。

[0220] 上記画像記録層は、オイル剤を含むことができる。

上記オイル剤としては、UV 耐刷性、着肉性、機上現像性、及び、湿し水濁り抑制性の観点から、リン原子を有するオイル剤を含むことが好ましく、リン原子を有するオイル剤であることがより好ましい。

また、上記オイル剤としては、機上現像性、及び、湿し水濁り抑制性の観点から、芳香環を有するオイル剤を含むことが好ましく、芳香環を 2 以上有するオイル剤を含むことがより好ましく、縮環していないベンゼン環を 2 以上有するオイル剤を含むことが特に好ましい。

[0221] 上記オイル剤の $\log P$ 値は、UV 耐刷性、着肉性、機上現像性、及び

、湿し水濁り抑制性の観点から、5.0以上であることが好ましく、5.50以上であることがより好ましく、5.50以上10.0以下であることが更に好ましく、5.60以上7.00以下であることが特に好ましい。

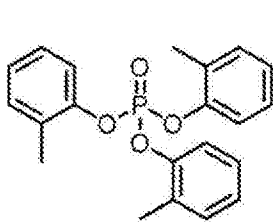
clogP値とは、1-オクタノールと水との分配係数Pの常用対数logPを計算によって求めた値である。clogP値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができるが、特に断らない限り、本開示ではCambridge soft社のChemBioDraw Ultra 12.0に組み込まれたClogPプログラムを用いることとする。

[0222] 上記オイル剤として具体的には、例えば、リン酸トリクレジル、ジメチル（1-フェニルエチル）ベンゼン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、ジシクロヘキシルフタレート、ひまし油（castor oil）、 α -リノレン酸、リン酸トリ（2-エチルヘキシル）等が挙げられる。

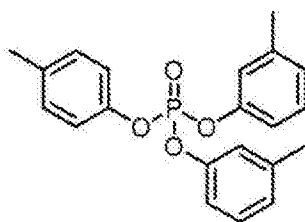
[0223] 上記オイル剤の具体例としては、下記例示化合物O-1～O-13が挙げられる。下記例示化合物の物性値等を下記表2に示す。

[0224]

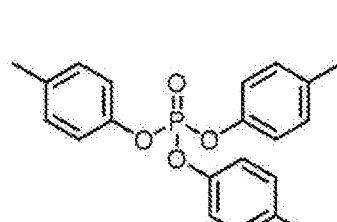
[化37]



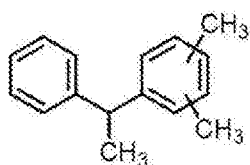
O-1



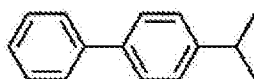
O-2



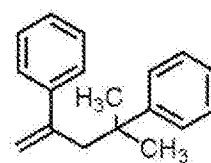
O-3



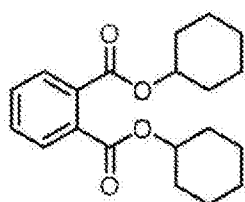
O-4



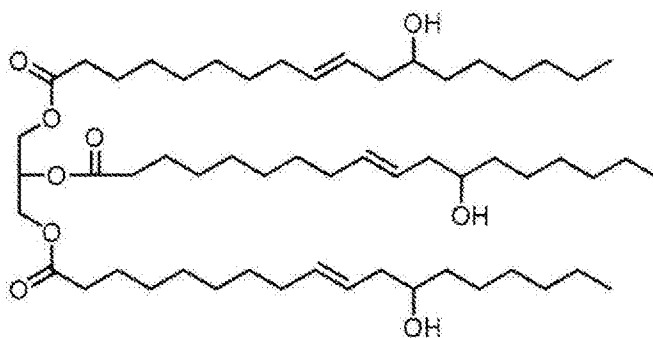
O-5



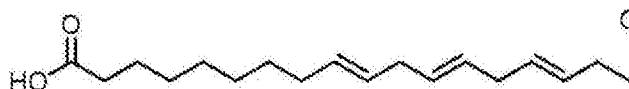
O-6



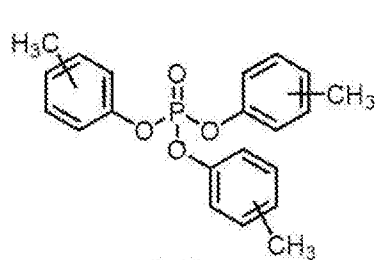
O-7



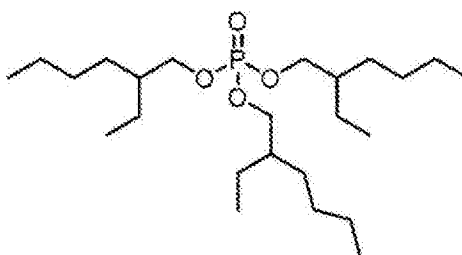
O-8(代表構造)



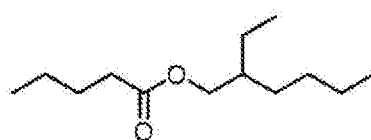
O-9



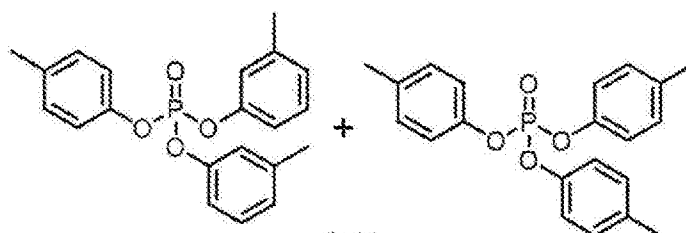
O-10



O-11



O-12



O-13

[0225]

[表2]

	化合物名	製品名	融点(°C)	沸点(°C)	ClogP	リン原子数	芳香環数	製造元
O-1	o-bisecyl phosphate(TCP)	---	常温液体	410	5.95	1	3	東京化成工業(株)
O-2	m-TCP	---	20	455	5.95	1	3	東京化成工業(株)
O-3	p-TCP	---	77	430	5.95	1	3	東京化成工業(株)
O-4	dimethyl(1-phenylethyl)benzene mixture	日石ハイジールSAS-298	常温液体	355	5.56	0	2	新日本石油(株)
O-5	4-isopropylbiphenyl	---	常温液体	291	5.46	0	2	東京化成工業(株)
O-6	2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene	---	常温液体	337	6.01	0	2	東京化成工業(株)
O-7	dicyclohexyl phthalate	---	65	439	5.62	0	1	東京化成工業(株)
O-8	castor oil	---	常温液体	313	17.77	0	0	富士フイルム和光純薬(株)
O-9	α -inolenic acid	---	常温液体	386	6.82	0	0	東京化成工業(株)
O-10	m/o/p-TCP	P0273	-33	467	5.95	1	3	東京化成工業(株)
O-11	tris(2-ethylhexyl)phosphate	---	常温液体	412	9.42	1	0	東京化成工業(株)
O-12	butyl 2-ethylhexanoate	---	常温液体	230	5.34	0	0	東京化成工業(株)
O-13	m/p-TCP	TCP	常温液体	459	5.95	1	3	大八化学工業(株)

[0226] 上記オイル剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい

が、上記画像記録層は、機上現像性、及び、湿し水濁り抑制性の観点から、異なる構造を有する2種以上のオイル剤を含むことが好ましい。

上記オイル剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.0001質量%～10.0質量%が好ましく、0.0002質量%～1.0質量%がより好ましく、0.0005質量%～0.5質量%が更に好ましく、0.001質量%～0.05質量%が特に好ましい。

[0227] 〔画像記録層の形成〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～段落0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布液を支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、0.3g/m²～3.0g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

溶剤としては、公知の溶剤を用いることができる。具体的には、例えば、水、アセトン、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

モノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。塗布液中の固形分濃度は1質量%~50質量%であることが好ましい。

塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性を得る観点から、 $0.3\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層の膜厚は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本開示において、平版印刷版原版における各層の膜厚は、平版印刷版原版の表面に対して垂直な方向に切断した切片を作製し、上記切片の断面を走査型顕微鏡（SEM）により観察することにより確認される。

[0228] <オーバーコート層>

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、支持体、画像記録層に加え、さらに、オーバーコート層を有することができる。オーバーコート層は、上記画像記録層の支持体とは反対側に有することができる。

上記オーバーコート層は、機上現像性の観点から、無機化合物を含まないか、無機化合物の含有量が、上記オーバーコート層の全質量に対し、0質量%を超え1質量%未満であることが好ましく、無機化合物を含まないことがより好ましい。

[0229] また、上記オーバーコート層は、視認性の観点から、変色性化合物を含むことが好ましい。

ここで、上記オーバーコート層は、機上現像型平版印刷版原版における支持体における画像記録層側のオーバーコート層である。

上記オーバーコート層は、酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレ

ーション防止等の機能を有していてもよい。

[0230] ー変色性化合物ー

また、上記オーバーコート層は、変色性化合物を含むことが好ましい。

上記オーバーコート層は、変色性化合物以外に、水溶性ポリマー、疎水性ポリマー、感脂化剤、酸発生剤、赤外線吸収剤等の他の成分を含んでいてもよく、変色性化合物、及び、水溶性ポリマーを含むことが好ましく、変色性化合物、水溶性ポリマー、及び、疎水性ポリマーを含むことがより好ましい。

[0231] 本開示において「変色性化合物」とは、赤外線露光に起因して、可視光領域（波長：400nm以上750nm未満）の吸収が変化する化合物をいう。つまり、本開示において「変色」とは、赤外線露光に起因して、可視光領域（波長：400nm以上750nm未満）の吸収が変化するをいう。

具体的には、本開示における変色性化合物は、（１）赤外線露光に起因して赤外線露光前より可視光領域の吸収が増加する化合物、（２）赤外線露光に起因して可視光領域の吸収を有するようになる化合物、（３）赤外線露光に起因して可視光領域に吸収を有しないようになる化合物が挙げられる。

なお、本開示における赤外線は、750nm～1mmの波長の光線であり、750nm～1,400nmの波長の光線であることが好ましい。

[0232] 変色性化合物としては、赤外線露光に起因して発色する化合物を含むことが好ましい。

また、変色性化合物としては、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含むことが好ましく、中でも、赤外線露光に起因する、熱、電子移動、又はその両方により分解する分解性化合物を含むことが好ましい。

より具体的に言えば、本開示における変色性化合物は、赤外線露光に起因して分解し（より好ましくは、赤外線露光に起因する、熱、電子移動、又はその両方により分解し）、赤外線露光前に比べて、可視光領域における吸収が増加するか、又は、吸収が短波長化し可視光領域に吸収を有するようになる化合物であることが好ましい。

ここで、「電子移動により分解する」とは、赤外線露光によって変色性化合物のHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起した電子が、分子内の電子受容基（LUMOと電位が近い基）に分子内電子移動し、それに伴って分解が生じることを意味する。

また、変色性化合物は、露光部の視認性を高める観点から、シアニン色素であることが好ましい。

[0233] 以下、変色性化合物の一例である分解性化合物について説明する。

分解性化合物は、赤外線波長域（750nm～1mmの波長域、好ましくは750nm～1,400nmの波長域）の少なくとも1部の光を吸収し、分解するものであればよいが、750nm～1,400nmの波長域に極大吸収を有する化合物であることが好ましい。

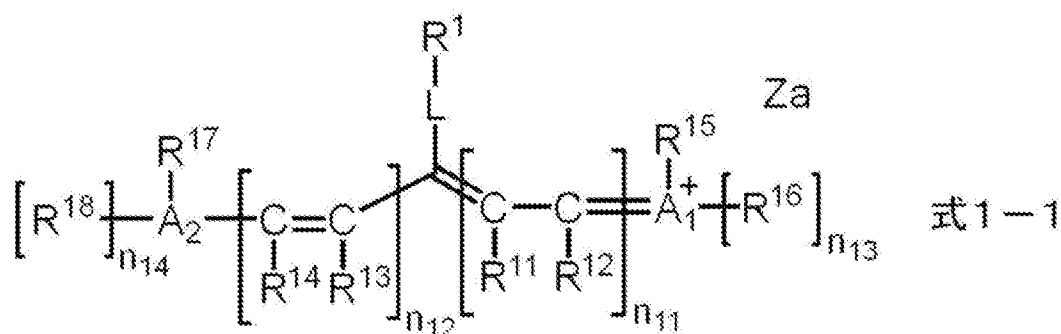
より具体的には、分解性化合物は、赤外線露光に起因して分解し、500nm～600nmの波長域に極大吸収波長を有する化合物を生成する化合物であることが好ましい。

[0234] 分解性化合物は、露光部の視認性を高める観点から、赤外線露光により分解する基（具体的には、下記式1-1～式1-7におけるR¹）を有する、シアニン色素であることが好ましい。

変色性化合物である分解性化合物としては、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-1で表される化合物であることがより好ましい。

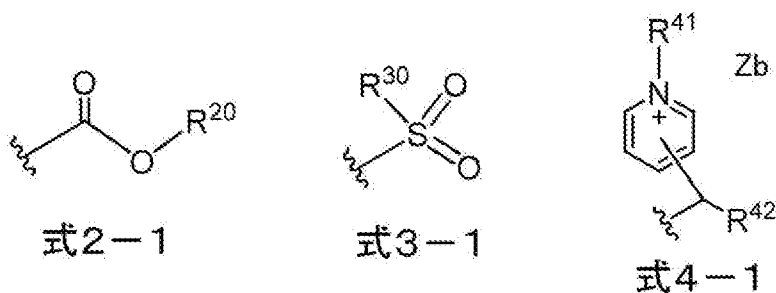
なお、下記式1-1で表される化合物は、赤外線吸収能を有するため、赤外線吸収剤として、画像記録層に含まれていてもよい。

[0235] [化38]



[0236] 式 1-1 中、 R^1 は下記式 2-1～式 4-1 のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の $R^{11} \sim R^{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

[0237] [化39]



[0238] 式 2-1～式 4-1 中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Zb は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

[0239] 式 1-1 で表される化合物は、赤外線で露光されると、 R^1-L 結合が開裂し、 L は、 $=O$ 、 $=S$ 、又は $=NR^{10}$ となって、変色する。

[0240] 式 1-1 において、 R^1 は上記式 2-1～式 4-1 のいずれかで表される基を表す。

以下、式 2-1 で表される基、式 3-1 で表される基、及び式 4-1 で表される基についてそれぞれ説明する。

[0241] 式 2-1 中、 R^{20} は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は、式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数 1～30 のアルキル基が好ま

しく、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

R^{20} で表されるアリール基としては、炭素数 6 ～ 30 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ～ 20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ～ 12 のアリール基が更に好ましい。

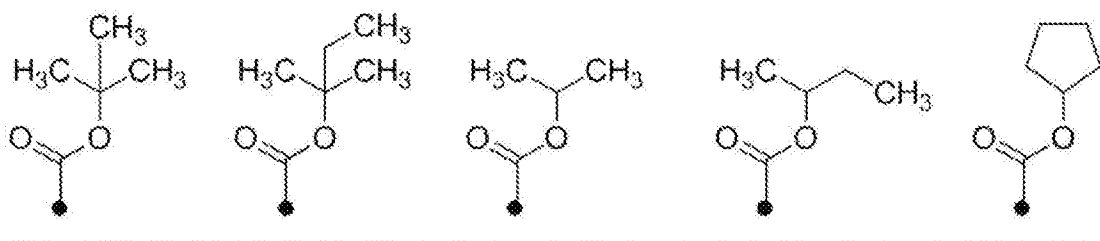
R^{20} としては、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

[0242] また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{20} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

更に、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3 ～ 10 の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 3 ～ 6 の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又は *tert*-ブチル基が特に好ましく、*tert*-ブチル基が最も好ましい。

[0243] 以下に、上記式 2-1 で表される基の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、●は式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

[0244] [化40]



[0245] 式 3-1 中、 R^{30} は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は、式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

R^{30} で表されるアルキル基及びアリール基としては、式 2-1 中の R^{20} で表されるアルキル基及びアリール基と同様であり、好ましい態様も同様であ

る。

[0246] 分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

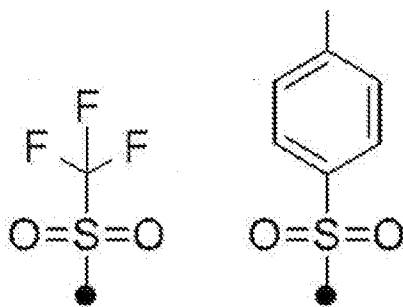
また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～10の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数3～6の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又はtert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

更に、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアルキル基は、置換アルキル基であることが好ましく、フルオロ置換アルキル基であることがより好ましく、パーフルオロアルキル基であることが更に好ましく、トリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

[0247] 分解性、及び、視認性の観点から、 R^{30} で表されるアリール基は置換アリール基であることが好ましく、置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基）等が挙げられる。

[0248] 以下に、上記式3-1で表される基の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、●は式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

[0249] [化41]



[0250] 式4-1中、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基

を表し、Z bは電荷を中和する対イオンを表し、波線部分は、式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

R⁴¹又はR⁴²で表されるアルキル基及びアリール基としては、式2中のR²⁰で表されるアルキル基及びアリール基と同様であり、好ましい態様も同様である。

R⁴¹としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

R⁴²としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

[0251] 分解性、及び、視認性の観点から、R⁴¹で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

分解性、及び、視認性の観点から、R⁴²で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

また、分解性、及び、視認性の観点から、R⁴²で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～10の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数3～6の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又は、tert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

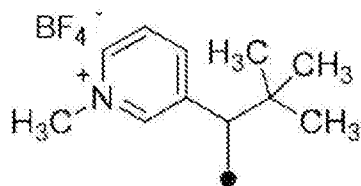
[0252] 式4-1におけるZ bは、電荷を中和するための対イオンであればよく、化合物全体として、式1-1におけるZ aに含まれてもよい。

Z bは、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、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、p-トルエンスルホネートイオン、又は過塩素酸塩イオンが好ましく、テトラフルオロボレートイオンがより好ましい。

[0253] 以下に、上記式4-1で表される基の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、●は式1-1中のLで表される

基との結合部位を表す。

[0254] [化,42]



[0255] 式1-1において、Lは、酸素原子、又は-NR¹⁰-が好ましく、酸素原子が特に好ましい。

また、 $-NR^{10}-$ における R^{10} は、アルキル基が好ましい。 R^{10} で表されるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましい。また、 R^{10} で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

アルキル基の中では、メチル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

—NR¹⁰—におけるR¹⁰がアリール基の場合、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましく、炭素数6～12のアリール基が更に好ましい。また、これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

[0256] 式1-1において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ であることが好ましい。

R^a～R^eで表される炭化水素基は、炭素数１～３０の炭化水素基が好ましく、炭素数１～１５の炭化水素基がより好ましく、炭素数１～１０の炭化水素基が更に好ましい。

上記炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

上記炭化水素基としては、アルキル基が特に好ましい。

[0257] 上記アルキル基としては、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有

していてもよい。

具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び、2-ノルボルニル基が挙げられる。

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。

[0258] 上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

[0259] 式1-1における $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は、 $-R^a$ （即ち炭化水素基）であることが好ましく、水素原子、又は、アルキル基であることがより好ましく、以下の場合を除き、水素原子であることが更に好ましい。

中でも、 L が結合する炭素原子と結合する炭素原子に結合する R^{11} 及び R^{13} は、アルキル基が好ましく、両者が連結して環を形成することがより好ましい。上記形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環、インドール環等の多環が挙げられる。

また、 A_1 が結合する炭素原子に結合する R^{12} は R^{15} 又は R^{16} （好ましくは R^{16} ）と連結して環を形成することが好ましく、 A_2 が結合する炭素原子に結合する R^{14} は R^{17} 又は R^{18} （好ましくは R^{18} ）と連結して環を形成するこ

とが好ましい。

[0260] 式 1-1 において、 n_{13} は 1 であり、 R^{16} は、 $-R^a$ (即ち炭化水素基) であることが好ましい。

また、 R^{16} は、 A_1^+ が結合する炭素原子に結合する R^{12} と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドリウム環、ピリリウム環、チオピリリウム環、ベンゾオキサゾリン環、又はベンゾイミダゾリン環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドリウム環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

式 1-1 において、 n_{14} は 1 であり、 R^{18} は、 $-R^a$ (即ち炭化水素基) であることが好ましい。

また、 R^{18} は、 A_2 が結合する炭素原子に結合する R^{14} と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドール環、ピラン環、チオピラン環、ベンゾオキサゾール環、又はベンゾイミダゾール環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドール環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

式 1-1 における R^{16} 及び R^{18} は同一の基であることが好ましく、それぞれが環を形成する場合、 A_1^+ 及び A_2 を除き、同一の構造の環を形成することが好ましい。

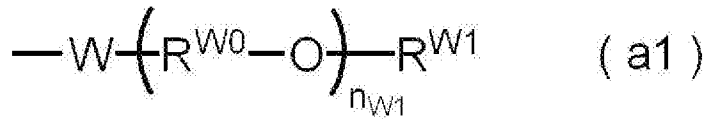
[0261] 式 1-1 における R^{15} 及び R^{17} は同一の基であることが好ましい。また、 R^{15} 及び R^{17} は、 $-R^a$ (即ち炭化水素基) であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、置換アルキル基であることが更に好ましい。

[0262] 式 1-1 により表される化合物において、水溶性を向上させる観点からは、 R^{15} 及び R^{17} は置換基アルキル基であることが好ましい。

R^{15} 又は R^{17} で表される置換アルキル基としては、下記式 (a1) ~ 式 (a4) のいずれかで表される基が挙げられる。

[0263]

[化43]



[0264] 式(a1)～式(a4)中、 R^{W0} は炭素数2～6のアルキレン基を表し、 W は単結合又は酸素原子を表し、 n_{W1} は1～45の整数を表し、 R^{W1} は炭素数1～12のアルキル基又は $-C(=O)-R^{W5}$ を表し、 R^{W5} は炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{W2} \sim R^{W4}$ はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基を表し、 M は水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、又は、オニウム基を表す。

[0265] 式(a1)において、 R^{W0} で表されるアルキレン基の具体例としては、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 n -ペンチレン基、イソペンチレン基、 n -ヘキシレン基、イソヘキシレン基等が挙げられ、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、又は n -ブチレン基が好ましく、 n -プロピレン基が特に好ましい。

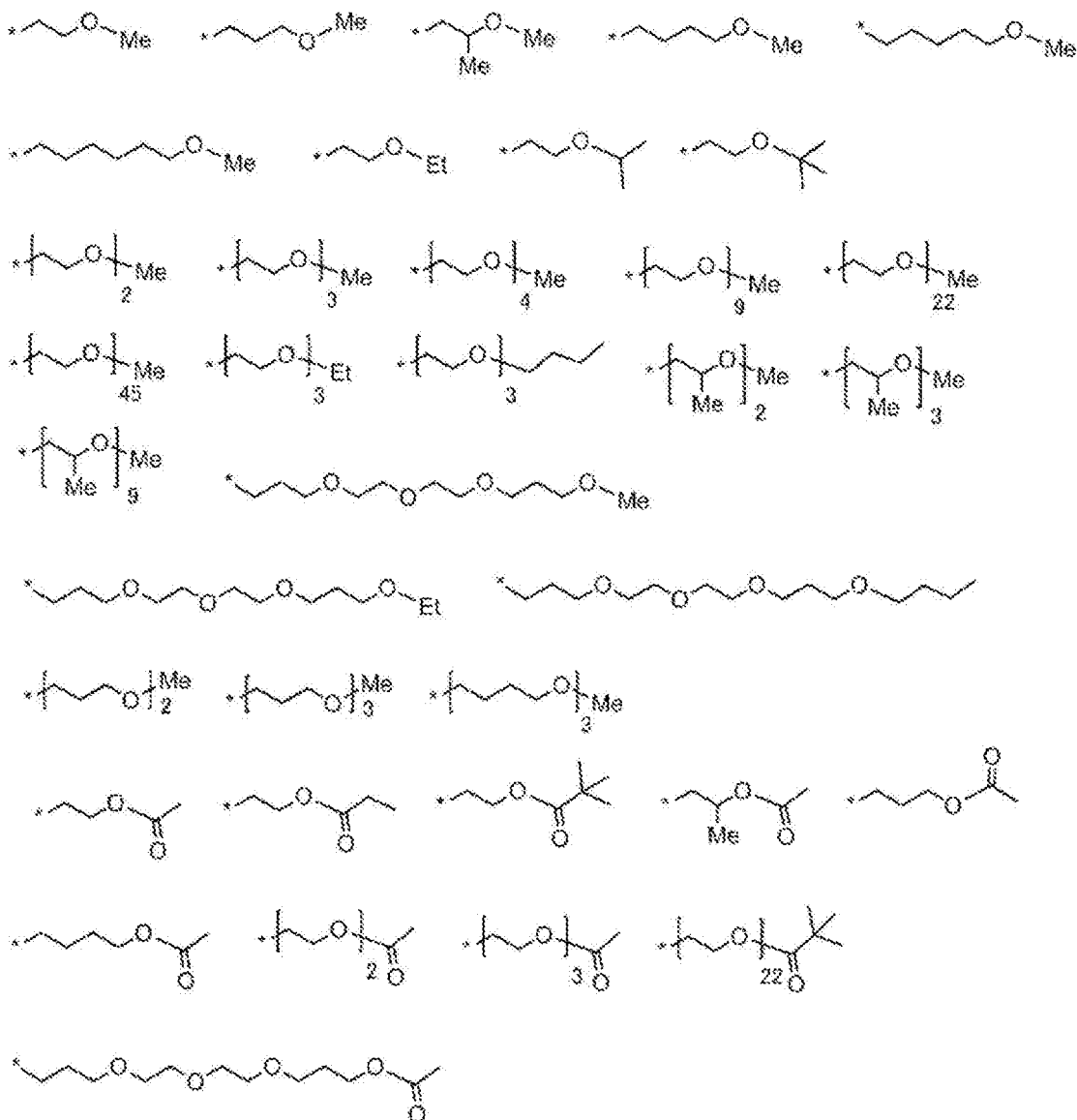
n_{W1} は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

R^{W1} で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ドデシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、又は n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基が好ましく、メチル基、又はエチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

R^{W5}で表されるアルキル基は、R^{W1}で表されるアルキル基と同様であり、好ましい態様もR^{W1}で表されるアルキル基の好ましい態様と同様である。

[0266] 式(a1)で表される基の具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、Meはメチル基、Etはエチル基を表し、*は結合部位を表す。

[0267] [化44]



[0268] 式(a2)～式(a4)において、 $R^{W2} \sim R^{W4}$ で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、イソヘキシレン基、*n*-オクチレン基、*n*-ド

デシレン基等が挙げられ、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、又は、*n*-ブチレン基が好ましく、エチレン基、又は、*n*-プロピレン基がより好ましい。

式(a 3)において、2つ存在するMは同じでも異なってもよい。

[0269] 式(a 2)～式(a 4)において、Mで表されるオニウム基としては、アンモニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。

式(a 2)における CO_2M 、式(a 2)における PO_3M_2 、及び式(a 4)における SO_3M は、いずれもMが解離したアニオン構造を有していてもよい。アニオン構造の対カチオンは、 A_1^+ であってもよいし、式1-1中の $\text{R}^{1-\text{L}}$ に含まれうるカチオンであってもよい。

[0270] 式(a 1)～式(a 4)で表される基の中で、式(a 1)、式(a 2)、又は式(a 4)で表される基が好ましい。

[0271] 式1-1における n_{11} 及び n_{12} は同一であることが好ましく、 n_{11} 及び n_{12} はいずれも、1～5の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1又は2が更に好ましく、2が特に好ましい。

[0272] 式1-1における A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表し、窒素原子が好ましい。

式1-1における A_1 及び A_2 は同一の原子であることが好ましい。

[0273] 式1-1におけるZ aは、電荷を中和する対イオンを表す。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{1-\text{L}}$ の全てが電荷的に中性の基であれば、Z aは一価の対アニオンとなる。但し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{1-\text{L}}$ は、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{1-\text{L}}$ に2以上のアニオン構造を有する場合、Z aは対カチオンにもなり得る。

なお、式1-1で表されるシアニン色素が、Z aを除き、化合物の全体において電荷的に中性な構造であれば、Z aは必要ない。

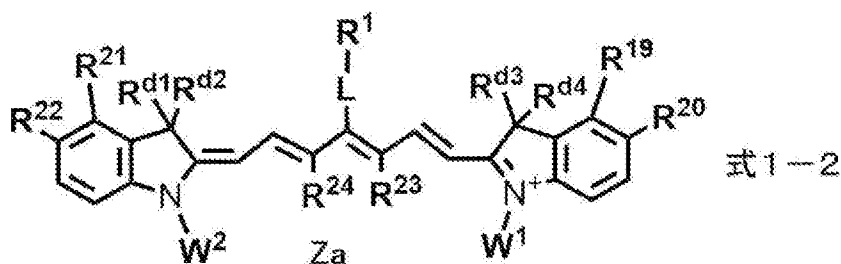
Z aが対アニオンである場合、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン

、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、テトラフルオロボレートイオンが好ましい。

Zaが対カチオンである場合、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンがより好ましい。

[0274] 分解性化合物としては、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-2で表される化合物（即ち、シアニン色素）であることがより好ましい。

[0275] [化45]



[0276] 式1-2中、R¹は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹⁹～R²²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-CN、-SR^c、又は-NR^dR^eを表し、R²³及びR²⁴はそれぞれ独立に、水素原子、又は、-R^aを表し、R^a～R^eはそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、R¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、又は、R²³とR²⁴は、連結して単環又は多環を形成してもよく、Lは、酸素原子、硫黄原子、又は、-NR¹⁰-を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R^{d1}～R^{d4}、W¹及びW²はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、Zaは電荷を中和する対イオンを表す。

[0277] 式1-2におけるR¹は、式1-1におけるR¹と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0278] 式1-2において、R¹⁹～R²²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、又は-CNであることが好ましい。

より具体的には、R¹⁹及びR²¹は、水素原子、又は-R^aであることが好ま

しい。

また、 R^{20} 及び R^{22} は、水素原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、又は $-CN$ であることが好ましい。

$R^{19} \sim R^{22}$ で表される $-R^a$ としては、アルキル基、又はアルケニル基が好ましい。

$R^{19} \sim R^{22}$ のすべてが $-R^a$ である場合、 R^{19} と R^{20} 及び R^{21} と R^{22} が連結して単環又は多環を形成することが好ましい。

R^{19} と R^{20} 又は R^{21} と R^{22} が連結して形成される環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

[0279] 式1-2において、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成していることが好ましい。

R^{23} と R^{24} が連結して形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環等の多環が挙げられる。

[0280] 式1-2において、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、無置換アルキル基であることが好ましい。また、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、いずれも同一の基であることが好ましい。

無置換アルキル基としては、炭素数1～4の無置換アルキル基が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。

[0281] 式1-2において、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、式1-2で表される化合物に水溶性を高める観点から、置換アルキル基であることが好ましい。

W^1 及び W^2 で表される置換アルキル基としては、式1-1における式(a1)～式(a4)のいずれかで表される基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

また、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、機上現像性の観点から、置換基を有するアルキ

ル基であり、かつ、上記置換基として、 $-OCH_2CH_2-$ 、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基で

あることが好ましい。

[0282] Z_a は、分子内の電荷を中和する対イオンを表す。

$R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 \sim L$ の全てが電荷的に中性の基であれば、 Z_a は一価の対アニオンとなる。但し、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 \sim L$ は、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び、 $R^1 \sim L$ に2以上のアニオン構造を有する場合、 Z_a は対カチオンにもなり得る。

なお、式1-2で表される化合物が、 Z_a を除き、化合物の全体において電荷的に中性な構造であれば、 Z_a は必要ない。

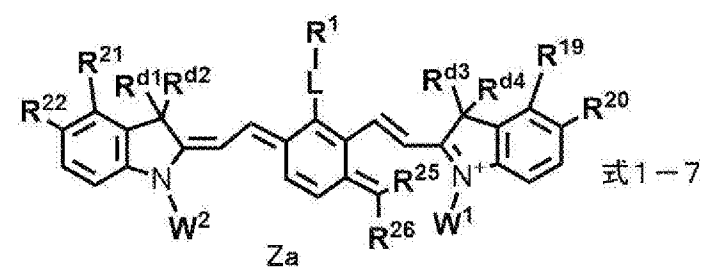
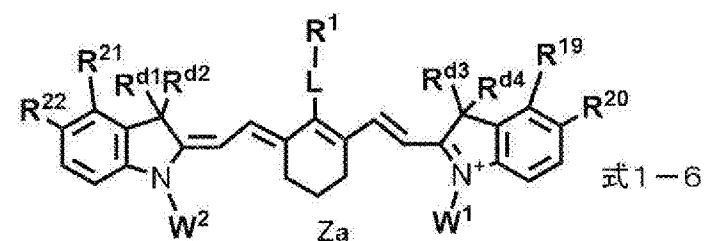
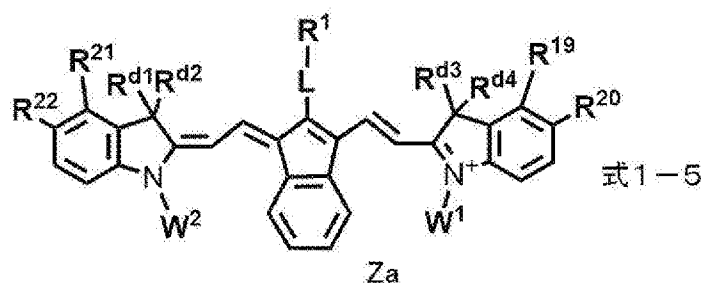
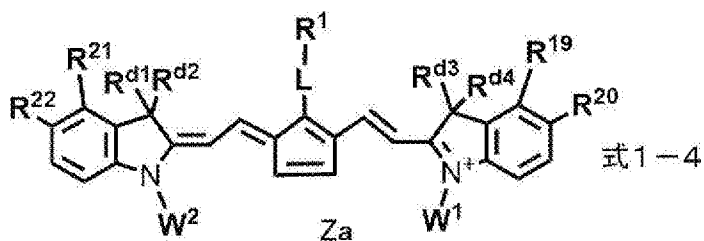
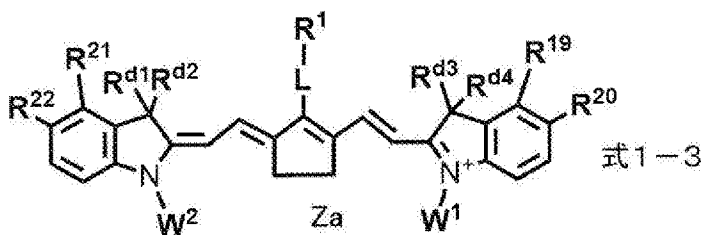
Z_a が対アニオンである場合の例は、式1-1における Z_a と同様であり、好ましい態様も同様である。また、 Z_a が対カチオンである場合の例も、式1-1における Z_a と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0283] 分解性化合物としてのシアニン色素は、分解性、及び、視認性の観点から、下記式1-3～式1-7のいずれかで表される化合物であることが更に好ましい。

特に、分解性、及び、視認性の観点から、式1-3、式1-5、及び式1-6のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0284]

[化46]



[0285] 式1-3～式1-7中、 R^1 は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 R^{25} 及び R^{26} はそ

れぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は、 $-R^a$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{25} と R^{26} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及び W^2 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、 Z^a は電荷を中和する対イオンを表す。

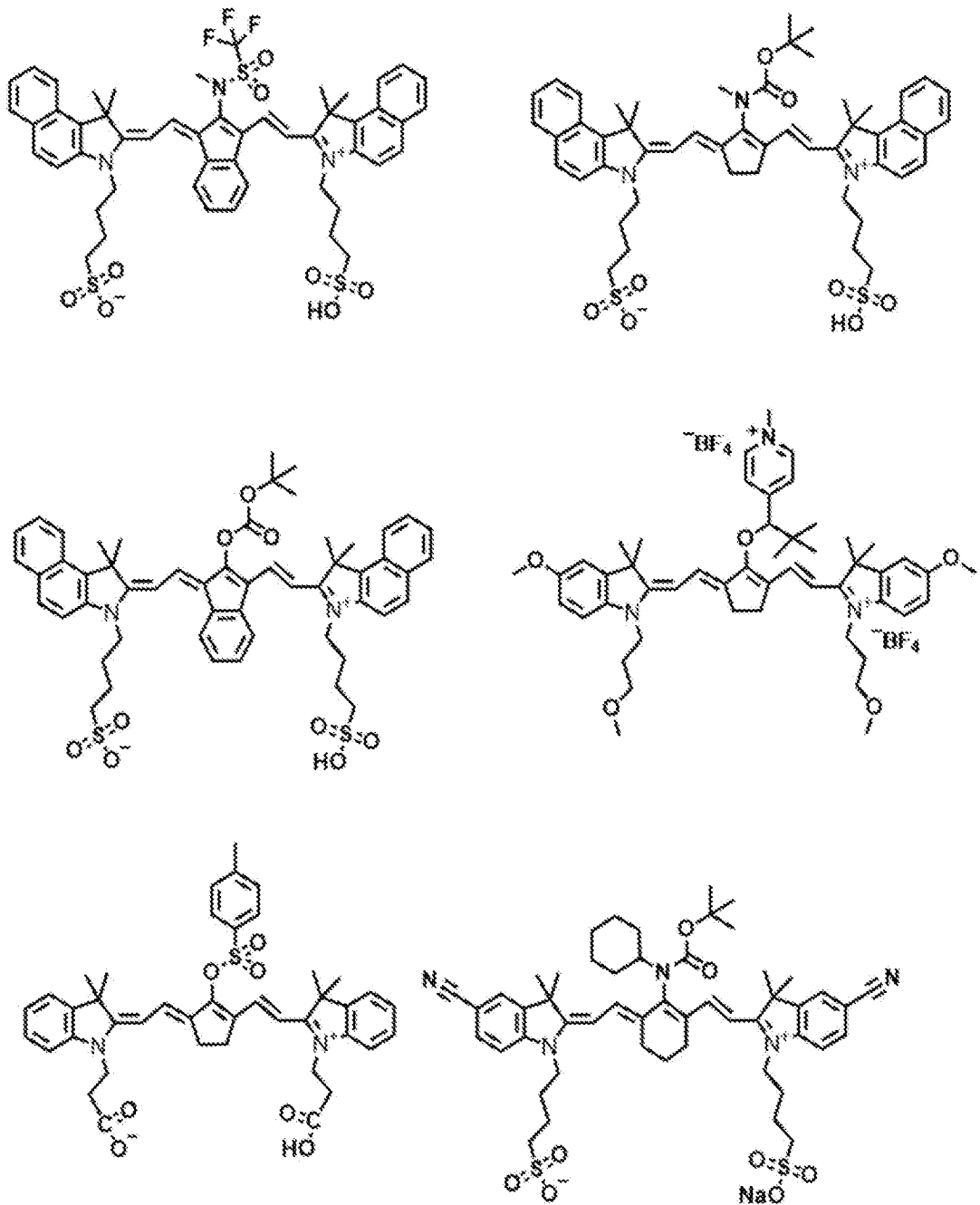
[0286] 式1-3～式1-7における R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び L は、式1-2における R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 、 W^2 、及び L と同義であり、好ましい態様も同様である。

式1-7における R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、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更に好ましい。

[0287] 以下に、分解性化合物としてのシアニン色素の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0288]

[化47]



[0289] また、分解性化合物であるシアニン色素としては、国際公開第2019/219560号に記載の赤外線吸収性化合物を好適に用いることができる。

[0290] また、上記変色性化合物は、酸発色剤を含んでもよい。

酸発色剤としては、画像記録層において酸発色剤として記載したものを用いることができ、好ましい態様も同様である。

[0291] 変色性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせ使用してもよい。

変色性化合物としては、既述の分解性化合物と後述の酸発生剤とを組み合わせ使用してもよい。

[0292] オーバーコート層中の変色性化合物の含有量は、視認性の観点から、オーバーコート層の全質量に対し、0.10質量%～50質量%が好ましく、0.50質量%～30質量%がより好ましく、1.0質量%～20質量%が更に好ましい。

[0293] 上記オーバーコート層の上記変色性化合物の含有量 M^x と上記画像記録層の上記赤外線吸収剤の含有量 M^y との比 M^x/M^y が、視認性の観点から、0.1以上であることが好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上3.0以下が更に好ましい。

[0294] ー親水性ポリマーー

上記オーバーコート層は、現像除去性（より好ましくは、機上現像性）の観点から、親水性ポリマーを含むことが好ましく、水溶性ポリマーを含むことがより好ましい。

本開示において、水溶性ポリマーとは、70℃、100gの純水に対して1g以上溶解し、かつ、70℃、100gの純水に対して1gのポリマーが溶解した溶液を25℃に冷却しても析出しないポリマーをいう。

オーバーコート層に用いられる水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

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

中でも、親水性ポリマーとしては、機上現像性の観点から、セルロース誘

導体が好ましく挙げられ、ヒドロキシアルキルセルロースがより好ましく挙げられる。

[0295] 上記水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコールが好ましいものとして挙げられる。中でも、水溶性ポリマーとしては、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールを用いることが更に好ましい。

上記けん化度は、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、85%以上が更に好ましい。けん化度の上限は特に限定されず、100%以下であればよい。

上記けん化度は、JIS K 6726:1994に記載の方法に従い測定される。

[0296] 上記水溶性ポリマーとしては、ポリビニルピロリドンも好ましいものとして挙げられる。

親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを組み合わせ使用することも好ましい。

[0297] 水溶性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0298] オーバーコート層が水溶性ポリマーを含む場合、水溶性ポリマーの含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、1質量%~99質量%であることが好ましく、3質量%~97質量%であることがより好ましく、5質量%~95質量%であることが更に好ましい。

[0299] —その他の成分—

上記オーバーコート層は、既述の変色性化合物及び水溶性ポリマー以外に、疎水性ポリマー、感脂化剤、酸発生剤、赤外線吸収剤等の他の成分を含んでいてもよい。

以下、その他の成分について説明する。

[0300] <<疎水性ポリマー>>

上記オーバーコート層は、疎水性ポリマーを含むことが好ましい。

疎水性ポリマーとは、70℃、100gの純水に対する1g未満で溶解す

るか、又は、溶解しないポリマーをいう。

疎水性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル等）、これらのポリマーの原料モノマーを組み合わせた共重合体等が挙げられる。

また、疎水性ポリマーとしては、ポリビニリデンクロライド樹脂を含むことが好ましい。

更に、疎水性ポリマーとしては、スチレンーアクリル共重合体を含むことが好ましい。

更にまた、疎水性ポリマーは、機上現像性の観点から、疎水性ポリマー粒子であることが好ましい。

[0301] 疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0302] オーバーコート層が疎水性ポリマーを含む場合、疎水性ポリマーの含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、1質量%～80質量%であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましい。

[0303] <<酸発生剤>>

上記オーバーコート層は、変色性化合物として酸発色剤を用いる場合に、酸発生剤を含むことが好ましい。

本開示における「酸発生剤」とは、光又は熱により酸を発生する化合物であり、具体的には、赤外線露光によって分解し酸を発生する化合物をいう。

発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が2以下の強酸であることが好ましい。酸発生剤から発生した酸によって、既述の酸発色剤が変色することができる。

[0304] 酸発生剤として具体的には、感度と安定性の観点から、オニウム塩化合物が好ましい。

酸発生剤として好適なオニウム塩の具体例は、国際公開第2016/04

7392号の段落0121～段落0124に記載された化合物が挙げられる。

中でも、トリアリールスルホニウム、又は、ジアリールヨードニウムの、スルホン酸塩、カルボン酸塩、 BPh_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- などが好ましい。ここで、Phはフェニル基を表す。

[0305] 酸発生剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

オーバーコート層が酸発生剤を含む場合、酸発生剤の含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましい。

[0306] 上記オーバーコート層は、既述の成分以外にも、感脂化剤、無機層状化合物、界面活性剤等の公知の添加物を含有してもよい。

[0307] オーバーコート層は、公知の方法で塗布され、乾燥することで形成される。

オーバーコート層の塗布量（固形分）は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 2.0\text{ g/m}^2$ が更に好ましい。

オーバーコート層の膜厚は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0308] 上記オーバーコート層の膜厚は、後述する画像記録層の膜厚に対し、0.1倍～5.0倍であることが好ましく、0.2倍～3.0倍であることがより好ましい。

[0309] オーバーコート層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機粒子など公知の添加物を含有してもよい。

[0310] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体を有する。

支持体としては、公知の平版印刷版原版用支持体から適宜選択して用いる

ことができる。

支持体としては、親水性表面を有する支持体（以下、「親水性支持体」ともいう。）が好ましい。

[0311] 本開示における支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。即ち、本開示における支持体は、アルミニウム板とアルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有することが好ましい。

[0312] また、上記支持体は、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 10 nm を超え 100 nm 以下であることが好ましい。

更に、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ $10\text{ nm}\sim 1,000\text{ nm}$ の位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20\text{ nm}\sim 2,000\text{ nm}$ の位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 $15\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ であり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、 13 nm 以下であることが好ましい。

[0313] 図1は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。

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

[0314] ー陽極酸化皮膜ー

以下、陽極酸化皮膜 20 a の好ましい態様について説明する。

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

[0315] 陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、10 nm を超え 100 nm 以下であることが好ましい。中でも、耐刷性、耐汚れ性、及び、画像視認性のバランスの点から、15 nm ～ 60 nm がより好ましく、20 nm ～ 50 nm が更に好ましく、25 nm ～ 40 nm が特に好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

平均径が 10 nm を超える場合、耐刷性及び画像視認性に優れる。また、平均径が 100 nm 以下である場合、耐刷性に優れる。

マイクロポア 22 a の平均径は、陽極酸化皮膜 20 a 表面を倍率 15 万倍の電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で $N=4$ 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、400 nm × 600 nm の範囲に存在するマイクロポアの径（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 22 a の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

[0316] マイクロポア 22 a の形状は特に制限されず、図 1 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 22 a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

[0317] 支持体において、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面からある深さの位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置か

らある深さの位置までのびる小径孔部とから構成されていてもよい。

例えば、図2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。

例えば、陽極酸化皮膜20b中のマイクロポア22bは、陽極酸化皮膜表面から深さ10nm～1000nm（深さD：図2参照）の位置までのびる大径孔部24と、大径孔部24の底部と連通し、連通位置から更に深さ20nm～2,000nmの位置までのびる小径孔部26とから構成される。具体的には、例えば、特開2019-162855号公報の段落0107～0114に記載の態様を使用することができる。

[0318] 一支持体の製造方法一

本開示に用いられる支持体の製造方法としては、例えば、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

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

以下、各工程の手順について詳述する。

[0319] <<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。特開2019-162855号公報の段落0086～0101に記載された方法で行うことができる。

[0320] <<陽極酸化処理工程>>

陽極酸化処理工程の手順は、上述したマイクロポアが得られれば特に制限

されず、公知の方法が挙げられる。

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、及び、シュウ酸等の水溶液を電解浴として用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、 100 g/L ～ 300 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°C ～ 70°C （好ましくは 10°C ～ 60°C ）、電流密度 0.5 A/dm^2 ～ 60 A/dm^2 （好ましくは 1 A/dm^2 ～ 60 A/dm^2 ）、電圧 1 V ～ 100 V （好ましくは 5 V ～ 50 V ）、電解時間 1 秒 ～ 100 秒 （好ましくは 5 秒 ～ 60 秒 ）、及び、皮膜量 0.1 g/m^2 ～ 5 g/m^2 （好ましくは 0.2 g/m^2 ～ 3 g/m^2 ）が挙げられる。

[0321] <<ポアワイド処理>>

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

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

[0322] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0323] <下塗り層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合

に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有する。

[0324] 下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

[0325] 下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

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

[0326] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高

分子化合物も好ましく用いられる。

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

[0327] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol～10.0mmol、より好ましくは0.2mmol～5.5mmolである。

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

[0328] ー親水性化合物ー

下塗り層は、現像性の観点から、親水性化合物を含むことが好ましい。

親水性化合物としては、特に制限はなく、下塗り層に用いられる公知の親水性化合物を用いることができる。

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

また、親水性化合物としては、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)又はその塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸又はその塩、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸又はその塩、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸又はその塩など）が好ましく挙げられる。

[0329] 親水性化合物としては、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含むことが好ましい。

また、親水性化合物、好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩は、傷汚れ抑制性の観点から、上記アルミニウム支持体上の層に含まれることが好

ましい。また、上記アルミニウム支持体上の層は、画像記録層が形成されている側の層であることが好ましく、また、上記アルミニウム支持体と接する層であることが好ましい。

上記アルミニウム支持体上の層としては、上記アルミニウム支持体と接する層として、下塗り層又は画像記録層が好ましく挙げられる。また、上記アルミニウム支持体と接する層以外の層、例えば、オーバーコート層又は画像記録層に、親水性化合物、好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩が含まれていてもよい。

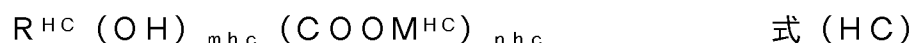
本開示に係る平版印刷版原版において、画像記録層が、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含むことが好ましい。

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

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

[0330] ヒドロキシカルボン酸とは、1分子中に1個以上のカルボキシ基と1個以上のヒドロキシ基とを有する有機化合物の総称のことであり、ヒドロキシ酸、オキシ酸、オキシカルボン酸、アルコール酸とも呼ばれる（岩波理化学辞典第5版、（株）岩波書店発行（1998）参照）。

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



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

[0331] 式 (HC) において、 R^{HC} で表される $mhc + nhc$ 価の有機基としては、 $mhc + nhc$ 価の炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基は置換基及び／又は連結基を有してもよい。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アルキレン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基、アルカンペンタイル基、アルケニレン基、アルケントリイル基、アルケンテトライル基、アルケンペンタイル基、アルキニレン基、アルキントリイル基、アルキンテトライル基、アルキンペンタイル基等、芳香族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アリーレン基、アレーントリイル基、アレーンテトライル基、アレーンペンタイル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリーール基等が挙げられる。置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチルー1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、フェニル基、

ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。また、連結基は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子により構成されるもので、その原子数は好ましくは1～50である。具体的には、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基などが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合及びエステル結合のいずれかで複数連結された構造を有していてもよい。

[0332] M^{H^C} で表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。オニウムとしてはアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム等が挙げられ、アンモニウムが特に好ましい。

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

m^{H^C} と n^{H^C} との総数は、3以上が好ましく、3～8がより好ましく、4～6が更に好ましい。

[0333] 上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩は、分子量が600以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることが特に好ましい。また、上記分子量は、76以上であることが好ましい。

上記ヒドロキシカルボン酸、又は、上記ヒドロキシカルボン酸の塩を構成するヒドロキシカルボン酸は、具体的には、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、ヒドロキシ酪酸（2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸等）、リンゴ酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、モノヒドロキシ安

息香酸誘導体（サリチル酸、クレオソート酸（ホモサリチル酸、ヒドロキシ（メチル）安息香酸）、バニリン酸、シリング酸等）、ジヒドロキシ安息香酸誘導体（ピロカテク酸、レソルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸等）、トリヒドロキシ安息香酸誘導体（没食子酸等）、フェニル酢酸誘導体（マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸等）、ヒドロケイヒ酸誘導体（メリロト酸、フロレト酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸、セレブロン酸、カルミン酸等）等が挙げられる。

[0334] これらの中でも、上記ヒドロキシカルボン酸、又は、上記ヒドロキシカルボン酸の塩を構成するヒドロキシカルボン酸としては、傷汚れ抑制性の観点から、ヒドロキシ基を2個以上有している化合物が好ましく、ヒドロキシ基を3個以上有している化合物がより好ましく、ヒドロキシ基を5個以上有している化合物が更に好ましく、ヒドロキシ基を5個～8個有している化合物が特に好ましい。

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

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

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

中でも、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グルコン酸が特に好ましい。

[0335] 親水性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

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

[0336] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤等を含有してもよい。

[0337] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $5 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

[0338] 本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上述した以外のその他の層を有していてもよい。

その他の層としては、特に制限はなく、公知の層を有することができる。例えば、支持体の画像記録層側とは反対側には、必要に応じてバックコート層が設けられていてもよい。

[0339] （機上現像型平版印刷版原版の積層体）

機上現像型平版印刷版原版は、金属を支持体とした一枚の薄い板状であるため、角や辺、内部等に折れ、傷や変形があると、感光した際に像がぼけたり、印刷した際にインクが不均一になったりする等の問題が生じやすい。

そこで、機上現像型平版印刷版原版を保護するために、複数枚の原版を積層した積層体を構成する場合には原版の所定の枚数ごとに保護材を配置して、原版を確実に保護できるようにすることが一般的である。

そして、保護材が配置された状態で、原版を包装材によって包装して包装体とし、荷扱い（運搬や保管等）を行うようにしている。保護材を配置することで、例えば荷扱い時の原版の変形（撓み等）が起き難くなるため、原版の損傷が防止される。また、外力が作用しても、その一部が保護材によって吸収されるため、原版の変形や傷が防止される。

[0340] <保護材>

積層された上記機上現像型平版印刷版原版の少なくとも最上部に保護材を有することが好ましい。

また、保護材は、積層体の最上部だけでなく、最下部にも配置することが好ましい。

上記保護材の含水率が、10質量%以下であることが好ましい。

保護材の含水率としては、現像不良故障の抑制性の観点から、10質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。また、含水率の下限値は、0質量%である。

[0341] 保護材の材質としては、厚紙、ボール紙、プラスチック等が挙げられ、中でも、現像不良故障の抑制性の観点から、ボール紙、又は、プラスチックが好ましく、プラスチックがより好ましい。

プラスチックとしては、公知のポリマーを用いることができるが、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられ、ポリエステルが好ましく挙げられる。

保護材の大きさ（縦×横）は、特に制限はなく、使用する機上現像型平版印刷版原版に応じて、適宜選択することができる。例えば、機上現像型平版印刷版原版と同じ大きさ、又は、機上現像型平版印刷版原版より少し大きい大きさ等が挙げられる。

また、保護材の厚さは、特に制限はないが、強度、透湿性、及び、現像不良故障の抑制性の観点から、10 μ m～10mmであることが好ましく、100 μ m～5mmであることがより好ましい。

[0342] <合紙>

機上現像型平版印刷版原版の積層体は、積層された2つの機上現像型平版印刷版原版の間に、合紙を有していてもよい。

また、機上現像型平版印刷版原版と保護材との間に、合紙を有していてもよい。

更に、積層体の最下部に、合紙を有していてもよい。

[0343] 本開示に用いられる合紙の材質としては、材料コストを抑制するために、低コストの原料が選択されることが好ましく、例えば、木材パルプを100質量%使用した紙や、木材パルプ及び合成パルプを混合使用した紙、及び、これらの表面に低密度又は高密度ポリエチレン層を設けた紙等を使用することができる。

具体的には、漂白クラフトパルプを叩解し、4質量%の濃度に希釈した紙

料にサイズ剤を原紙質量の0.1質量%、紙力剤を0.2質量%になるように加え、更に硫酸アルミニウムをpHが5.0になるまで加えた紙料を用いて抄造した酸性紙が挙げられるが、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー（AKD）やアルケニル無水コハク酸（ASA）などの中性サイズ剤を使用し、硫酸アルミニウムの代わりに炭酸カルシウムを填料として用いpHが7～8の中性紙が好ましく用いられる。

中でも、合紙としては、紙であることが好ましく、硫酸アルミニウム又は炭酸カルシウムを含む紙であることがより好ましく、炭酸カルシウムを含む紙であることが特に好ましい。

また、合紙の材質としては、パルプを50質量%以上含む紙であることが好ましく、パルプを70質量%以上含む紙であることがより好ましく、パルプを80質量%以上含む紙であることが特に好ましい。

[0344] 合紙としては、カルシウム含有量が合紙全体に対して、0.15質量%～0.5質量%であることが好ましく、0.2質量%～0.45質量%であることがより好ましく、0.25質量%～0.4質量%であることが特に好ましい。

合紙のカルシウム含有量は、合紙を蛍光X線測定することにより得られる。

紙に含まれるカルシウムは主として、中性紙の填料として広く用いられている炭酸カルシウムであり、紙の白色度を上げる作用がある。

[0345] 合紙の坪量（JIS P8124（2011）に規定された測定方法による）は、特に制限はないが、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、29g/m²～80g/m²であることが好ましく、35g/m²～70g/m²であることがより好ましく、51g/m²～65g/m²であることが更に好ましい。

また、上記合紙の坪量は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、51g/m²以上であることが好ましい。

合紙の厚み（JIS P8118（2014）に規定された測定方法によ

る)は、特に制限はないが、 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $42\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $45\mu\text{m}\sim 65\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $45\mu\text{m}\sim 55\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0346] また、合紙の水分量（合紙を $25^{\circ}\text{C}/50\%\text{RH}$ において保管し合紙の水分量が安定した際の水分量）は、現像不良故障抑制性の観点から、合紙の全質量に対し、 $0\text{質量}\%\sim 20\text{質量}\%$ であることが好ましく、 $0\text{質量}\%\sim 15\text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $0\text{質量}\%\sim 10\text{質量}\%$ であることが特に好ましい。

[0347] また、合紙としては、特開 $2010-76336$ 号公報に記載されている合紙を好適に用いることができる。

[0348] 合紙の形状は、特に制限はないが、平版印刷版原版の面方向の形状と同じ形状、又は、それより大きい形状が挙げられる。

[0349] 機上現像型平版印刷版原版の積層体は、公知の方法により、全体を包装されていてもよい。

[0350] （平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法）

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（露光工程）、及び、露光後の平版印刷版原版を印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程（機上現像工程）を含むことが好ましい。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（露光工程）と、印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程（機上現像工程）と、得られた平版印刷版により印刷する工程（以下、「印刷工程」ともいう）と、を含むことが好ましい。

[0351] <露光工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程を含むことが好まし

い。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は $750\text{ nm} \sim 1,400\text{ nm}$ が好ましく用いられる。波長 $750\text{ nm} \sim 1,400\text{ nm}$ の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 300\text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

[0352] <機上現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、印刷機上で印刷インク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

以下に、機上現像方式について説明する。

[0353] [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、印刷機上で油性インクと水性成分とを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製されることが好ましい。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、何らの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インクと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インク及び水性成分のいずれか又は両方によって、未硬化の画像記録層が

溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インク受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インクでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層の成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インクを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インク及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インク及び湿し水が好適に用いられる。

[0354] 本開示に係る平版印刷版原版を画像露光するレーザーとしては、光源の波長は750nm～1,400nmが好ましく用いられる。波長750nm～1,400nmの光源は上述したものが好ましく用いられる。

[0355] <印刷工程>

本開示に係る平版印刷方法は、平版印刷版に印刷インクを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インクとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインクを用いることができる。また、印刷インクとしては、油性インク又は紫外線硬化型インク（UVインキ）が好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

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

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

[0356] 本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の

問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、 100°C ～ 500°C の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

実施例

[0357] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（ M_w ）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

[0358] （実施例1～実施例23、及び、比較例1～比較例2）

<支持体A及びBの作製>

<<処理A及びB>>

（A－a）アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。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、 $5\text{ g}/\text{m}^2$ であった。

[0359] （A－b）酸性水溶液を用いたデスマット処理（第1デスマット処理）

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

[0360] （A－c）電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 $14\text{ g}/\text{L}$ 、アルミニウムイオン濃度 $13\text{ g}/\text{L}$ 、及び、

硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30°C であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz 、交流電流 1 周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は $1:1$ 、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 112.5 C/dm^2 ずつ 4 秒間の通電間隔を開けて 4 回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0361] (A-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量% 及びアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

[0362] (A-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。

[0363] (A-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 3 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。表 2 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0364] (A-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40°C 、カセイソーダ濃度

5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に表2に示す時間条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0365] (A-h) 第2段階の陽極酸化処理

図3に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表3に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。なお、表3に示すように、表面処理Bでは第2段階の陽極酸化処理を行わなかった。

[0366]

[表3]

		第1 陽極酸化処理						ポアホワイト処理			
支持体	表面 処理	液種	液成分	成分濃 度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)	液成分	温度 (℃)	時間 (s)
支持体 A	A	リン酸	H ₃ PO ₄	15	35	4.5	12	1.0	NaOH 5%/Al 0.5%	40	3
支持体 B	B	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	30	18	2.4	NaOH 5%/Al 0.5%	40	3

		第2 陽極酸化処理						
支持体	表面 処理	液種	液成分	成分濃 度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)
支持体 A	A	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	15	10.5	1.4
支持体 B	B	--	--	--	--	--	--	--

[0367] <支持体C～Eの作製>

<<表面処理C>>

(C-a) 機械的粗面化処理 (ブラシグレイン法)

機械的粗面化処理としては、ローラ状ブラシ (例えば、束植ブラシ)、及び支持ローラを備える粗面化装置を使って、研磨スラリー液をアルミニウム板上に供給しながら、ローラ状ブラシで研磨する処理を行った。パミスの懸濁液 (比重 1.1 g/cm^3) を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

機械的粗面化処理は、研磨材のメジアン径 (μm) を $30 \mu\text{m}$ 、ブラシ本数を 4 本、ブラシの回転数 (rpm: 1 分間当たりの回転数、以下同様) を 250 rpm とした。束植ブラシの材質は $6 \cdot 10$ ナイロンで、ブラシ毛の直径 0.3 mm 、毛長 50 mm であった。ブラシは、 $\phi 300 \text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($\phi 200 \text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 10 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じとした。

[0368] (C-b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 $26 \text{ 質量\%}$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5 \text{ 質量\%}$ のカセイソーダ水溶液を、温度 70°C でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 10 g/m^2 であった。

[0369] (C-c) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硝酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的な粗面化に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は 35°C であった。デスマット液は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。

[0370] (C-d) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度 35°C 、硝酸 10.4 g/L の水溶液に

硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 185 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0371] (C-e) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 $5 \text{ 質量}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $0.5 \text{ 質量}\%$ のカセイソーダ水溶液を、温度 50°C でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.5 g/m^2 であった。

[0372] (C-f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、硫酸濃度 170 g/L 、アルミニウムイオン濃度 5 g/L の液を用いた。その液温は、 30°C であった。デスマット液は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。

[0373] (C-g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温 35°C 、塩酸 6.2 g/L の水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。

交流電源は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は汎用のものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気

量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $6.3C/dm^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0374] (C-h) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 $0.1g/m^2$ であった。

[0375] (C-i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。具体的には、陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸 170g/L 水溶液中にアルミニウムイオン 5g/L を溶解）を用い、液温 35℃で 4 秒間デスマット処理を行った。デスマット液は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。

[0376] (C-j) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 3 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。表 3 に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

なお、陽極酸化処理装置 610 において、アルミニウム板 616 は、図 3 中矢印で示すように搬送される。電解液 618 が貯溜された給電槽 612 にてアルミニウム板 616 は給電電極 620 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 においてローラ 622 によって垂直方向上方に搬送され、ニップローラ 624 によって下方に方向変換された後、電解液 626 が貯溜された電解処理槽 614 に向けて搬送され、ローラ 628 によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板 616 は、電解電極 630 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化処理装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624 及びローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部におい

て、上記ローラ 622、624 及び 628 により、山型及び逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

[0377] (C-k) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 35℃、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液に表 3 に示す条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0378] (C-l) 第 2 段階の陽極酸化処理

図 3 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。表 3 に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

[0379] <<表面処理 D>> :

[大径孔部及び小径孔部を有する支持体]

(D-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ（水酸化ナトリウム）濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 1.0 g/m^2 であった。

[0380] (D-b) 酸性水溶液中でのデスマット処理（第 1 デスマット処理）

次に、酸性水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30℃であった。デスマット液はスプレーにより吹き付けて、3 秒間デスマット処理した。その後、水洗処理を行った。

[0381] (D-c) 塩酸水溶液中での電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L、アルミニウムイオン濃度 13 g/L、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電解粗面化処理を行った。電

解液の液温は30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で75A/dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で450C/dm²であり、電解処理は125C/dm²ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0382] (D-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度45℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は0.2g/m²であった。その後、水洗処理を行った。

[0383] (D-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、酸性水溶液中でのデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸170g/L水溶液中にアルミニウムイオン5.0g/L溶解）を用いた。液温は30℃であった。デスマット液はスプレーに吹き付けて3秒間デスマット処理を行った。

[0384] (D-f) 第1段階の陽極酸化処理

図3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。表3に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

[0385] (D-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度35℃、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に表4に示す条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによ

る水洗を行った。

[0386] (D-h) 第2段階の陽極酸化処理

図3に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表3に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

[0387] 以上の表面処理C又はDから、表4及び表5に記載の支持体C～支持体Eを得た。

[0388] 上記で得られた第2陽極酸化処理工程後のマイクロポアを有する陽極酸化皮膜中の大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径 (nm)、小径孔部の連通位置における平均径 (nm)、大径孔部及び小径孔部の深さ (nm)、ピット密度 (マイクロポアの密度、単位 ; 個 / μm^2)、並びに、小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の厚み (nm) を、表4にまとめて示す。

なお、マイクロポアの平均径 (大径孔部及び小径孔部の平均径) は、大径孔部表面及び小径孔部表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400nm×600nmの範囲に存在するマイクロポア (大径孔部及び小径孔部) の径を測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深く、小径孔部の径が測定しづらい場合、及び、小径孔部中の拡径孔部の測定を行う場合は、陽極酸化皮膜上部を切削し、その後各種径を求めた。

マイクロポアの深さ (大径孔部及び小径孔部の深さ) は、支持体 (陽極酸化皮膜) の断面をFE-SEMで観察し (大径孔部深さ観察 : 15万倍、小径孔部深さ観察 : 5万倍)、得られた画像において、任意のマイクロポア25個の深さを測定し、平均した値である。

なお、表5中、第1陽極酸化処理欄の皮膜量 (AD) 量と第2陽極酸化処理欄の皮膜量 (AD) とは、各処理で得られた皮膜量を表す。なお、使用される電解液は、表4中の成分を含む水溶液である。

[0389]

[表4]

支持体	表面 処理	第一陽極酸化処理							ポアフィロ処理			第二陽極酸化処理						
		液種	液成分	成分 濃度	温度	電流 密度	時間	皮膜量 (AD)	液成分	温度	時間	液種	液成分	成分 濃度	温度	電流 密度	時間	皮膜量 (AD)
支持体 C	C	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	30	1.6	0.25	NaOH5%/Al0.5%	35	5	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	17	2.25
支持体 D	D	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	8	4	0.25	NaOH5%/Al0.5%	35	3	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	25	3.35
支持体 E	C	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	5	5	0.25	NaOH5%/Al0.5%	35	3	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	17	2.25

[0390]

[表5]

支持体	大径孔部				小径孔部			陽極酸化 皮膜の 厚さ (nm)
	平均径 (nm)	形状	マイクロ ポア密度 (個/ μm^2)	深さ (nm)	連結位置 ポア径 (nm)	形状	深さ (nm)	
支持体C	35	直管状	500	100	10	直管状	900	1,000
支持体D	26	直管状	1,080	100	10	直管状	1,400	1,500
支持体E	26	直管状	1,150	150	10	直管状	850	1,000

[0391] <下塗り層Cの形成方法>

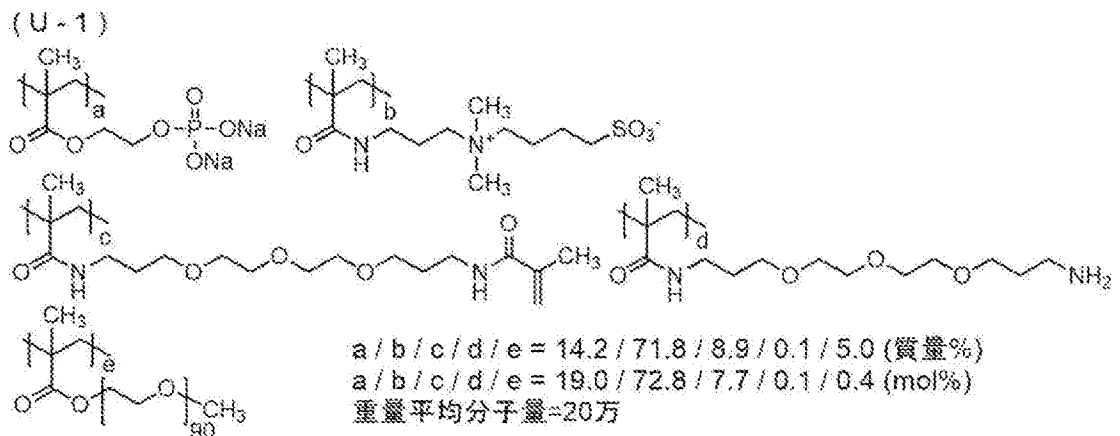
表6～表9に記載の支持体上に、表6～表9に記載の下記組成の下塗り層塗布液Cを乾燥塗布量が20mg/m²になるよう塗布して100℃のオーブ

ンで30秒間乾燥し、下塗り層を形成した。

[0392] ー下塗り層塗布液Cの組成ー

- ・ポリマー（U-1）：0.14部
- ・キレスト400（キレート剤；キレスト（株）製）：0.035部
- ・キレスト3EAF（キレート剤；キレスト（株）製）：0.035部
- ・界面活性剤（エマレックス710、日本エマルジョン（株）製）：0.0016部
- ・防腐剤（バイオホープL、ケイ・アイ化成（株）製）：0.0015部
- ・水：3.29部

[0393] [化48]



[0394] ーポリマー（U-1）の合成ー

<<モノマーM-1の精製>>

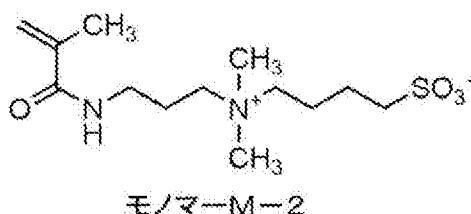
ライトエステル P-1M（2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、共栄社化学（株）製）420部、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部及び蒸留水1,050部を分液ロートに加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄した後、ジエチレングリコールジブチルエーテル1,050部を加え、激しく攪拌した後静置した。上層を廃棄してモノマーM-1の水溶液（固形分換算10.5質量%）を1,300部得た。

[0395] <<ポリマー（U-1）の合成>>

三口フラスコに、蒸留水を53.73部、以下に示すモノマーM-2を3

・ 66部加え、窒素雰囲気下で55℃に昇温した。次に、以下に示す滴下液1を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B（富士フィルム和光純薬（株）製）0.386部を加え、80℃に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温（25℃）に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（4-OH-TEMPO）を0.005部加えた。以上の操作により、ポリマー（U-1）の水溶液を180部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平均分子量（M_w）は20万であった。

[0396] [化49]



[0397] <<滴下液1の組成>>

- ・ 上記モノマーM-1水溶液：87.59部
- ・ 上記モノマーM-2：14.63部
- ・ VA-046B（2,2'-アゾビス[2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン]ジスルフェートジハイドレート、富士フィルム和光純薬（株）製）：0.386部
- ・ 蒸留水：20.95部

[0398] <画像記録層の形成>

表6～表9に記載の組成の画像記録層塗布液（ただし、上記画像記録層塗布液は、表6～表9に記載の各成分を含み、かつ1-メトキシ-2-プロパノール（MFG）：メチルエチルケトン（MEK）：メタノール＝4：4：1（質量比）の混合溶媒で固形分が6質量%になるように調製した。なお、表6～表9に記載の添加量は、無機層状化合物分散液を除き、固形量を示す。）を支持体又は下塗り層上にバー塗布し、120℃で40秒間オーブン乾

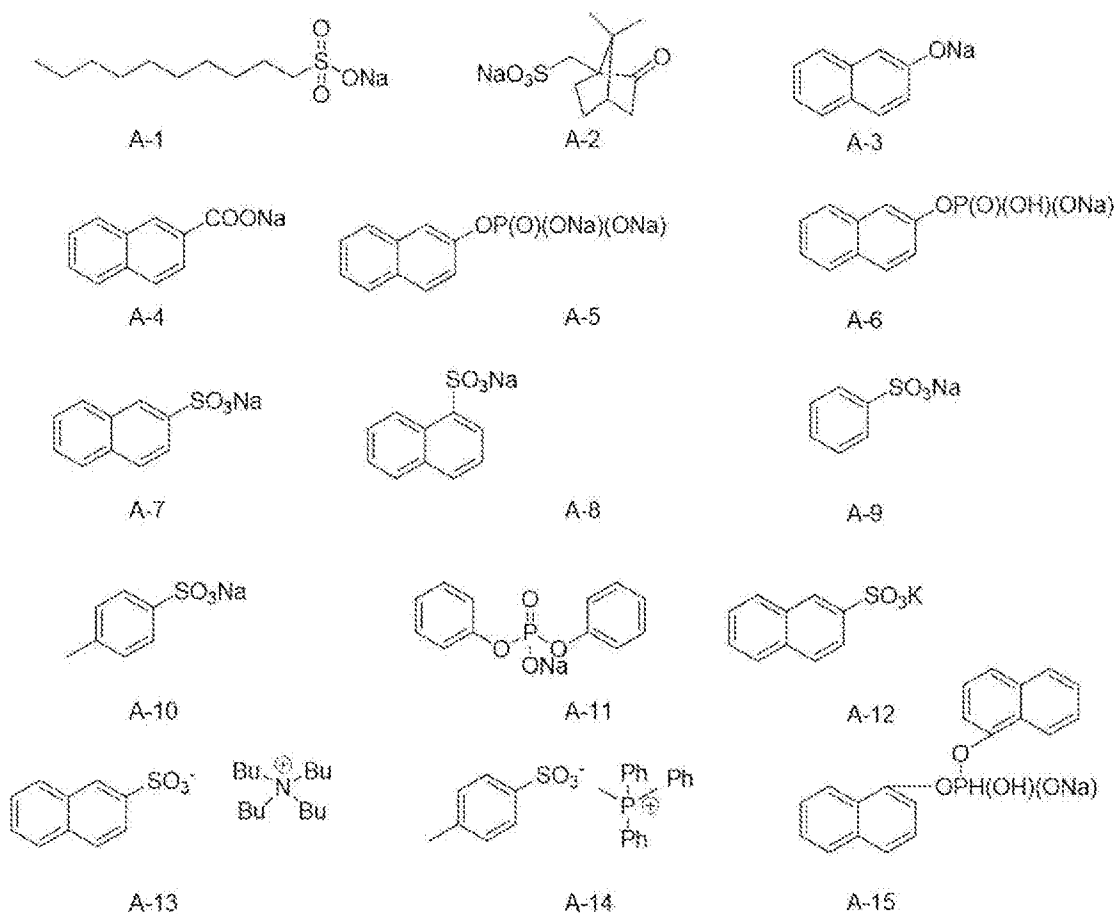
燥して、表6及～表9に記載の乾燥塗布量の画像記録層を形成した。

画像記録層に使用した各成分を以下に示す。

[0399] [塩化合物A]

例示化合物：A-1～A-15：及び、比較化合物：AR-1

[0400] [化50]



NaBF₄

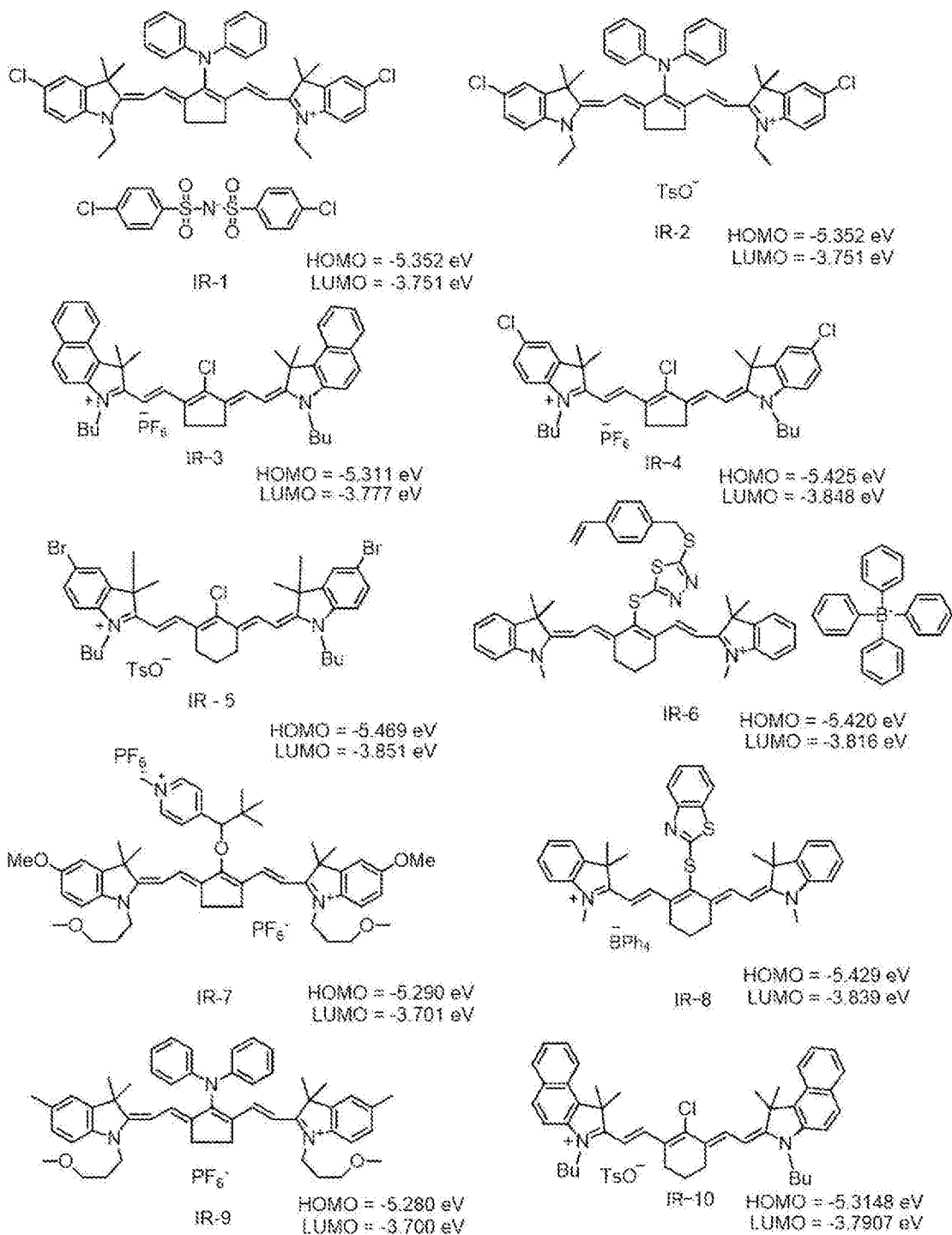
AR-1

[0401] [赤外線吸収剤]

IR-1～IR-11：下記構造の化合物

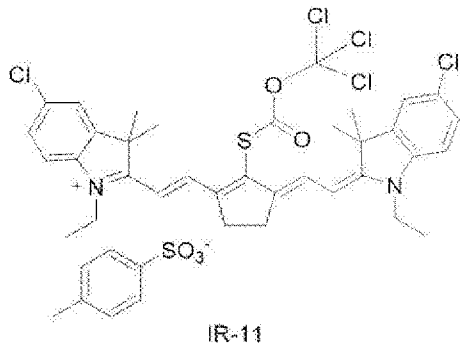
[0402]

[化51]



[0403]

[化52]

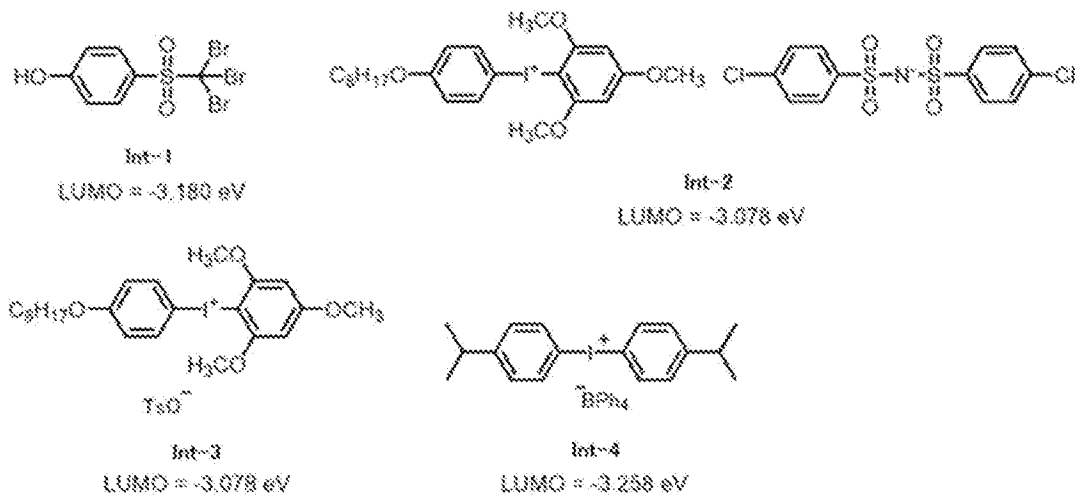


[0404] なお、Buはn-ブチル基を表し、Phはフェニル基を表し、TsO⁻はトシレートアニオンを表す。

[0405] [電子受容型重合開始剤]

Int-1～Int-4：下記構造の化合物、なお、TsO⁻は、トシレートアニオンを表し、Phはフェニル基を表す。

[0406] [化53]

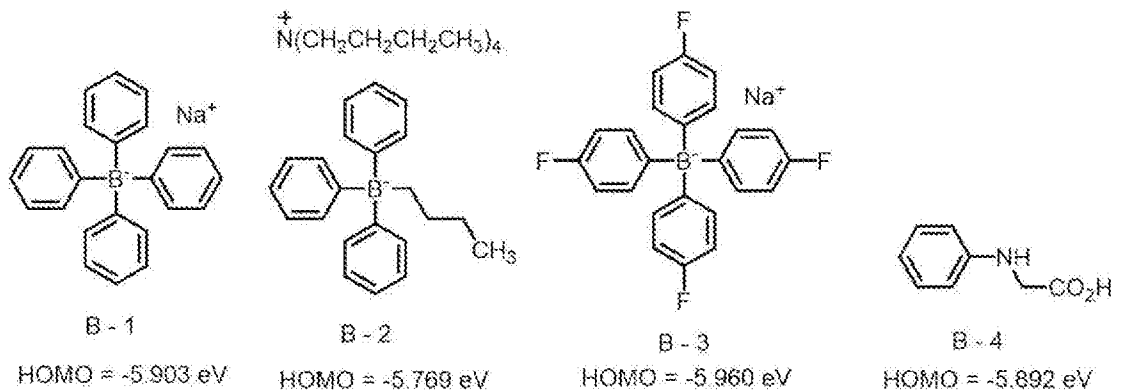


[0407] [電子供与型重合開始剤]

B-1～B-4：下記構造の化合物

[0408]

[化54]



[0409] [重合性化合物]

M-1 : 下記化合物

M-2 : 下記化合物

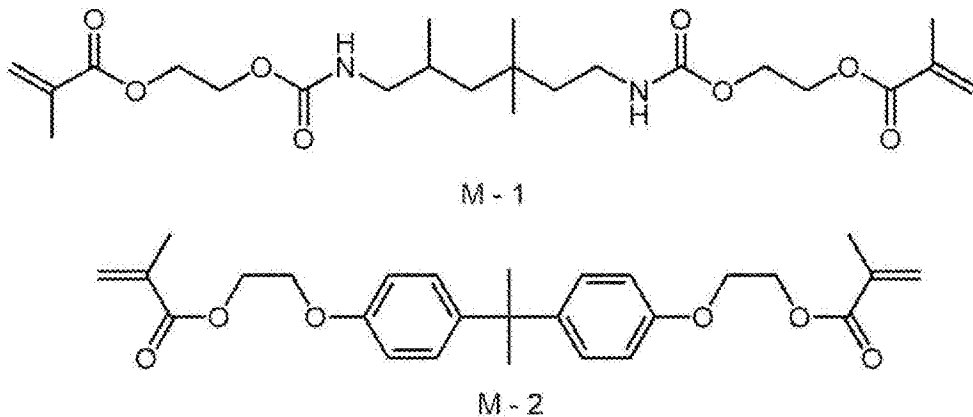
M-3 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、サートマー社製 S

R-399

M-4 : ウレタンアクリレート、新中村化学工業（株）製 U-15HA

M-5 : 下記合成方法により合成したモノマー

[0410] [化55]



[0411] <M-5の合成>

タケネート D-160N（ポリイソシアネート トリメチロールプロパン
 アダクト体、三井化学株式会社製、4.7部）、アロニックス M-403（
 東亜合成（株）製、タケネート D-160N の NCO 価とアロニックス M-
 403 の水酸基価が 1 : 1 となる量）、*t*-ブチルベンゾキノン（0.02
 部）、及びメチルエチルケトン（11.5部）の混合溶液を 65℃ に加熱し

た。反応溶液に、ネオスタンU-600（ビスマス系重縮合触媒、日東化成（株）製、0.11部）を加え、65℃で4時間加熱した。反応溶液を室温（25℃）まで冷却し、メチルエチルケトンを加えることで、固形分が50質量%のウレタンアクリレート溶液を合成した。リサイクル型GPC（機器：LC908-C60、カラム：JAGEL-1H-40及び2H-40（日本分析工業（株）製））を用いて、テトラヒドロフラン（THF）の分離液にて、ウレタンアクリレート（M-5）溶液の分子量分画を実施した。重量平均分子量は20,000であった。

[0412] [バインダーポリマー]

P-1：ポリビニルアルコール、積水化学工業（株）製エスレックBX-5Z

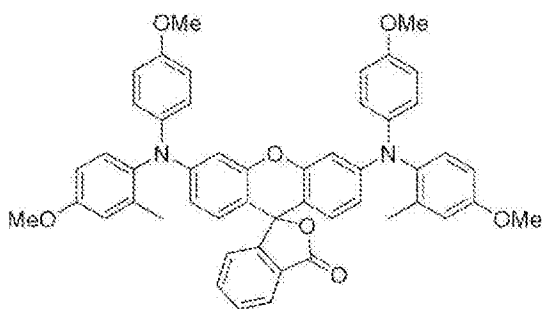
P-2：ポリビニルアルコール、積水化学工業（株）製エスレックBL10

[0413] [酸発色剤]（表中には「発色剤」と記載）

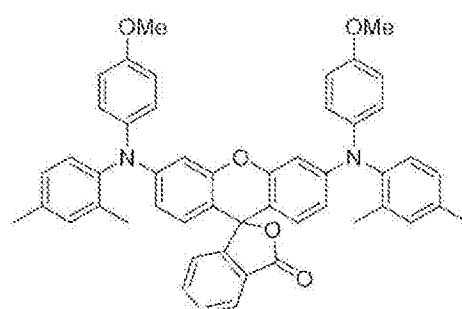
S-1～S-8：下記化合物

[0414]

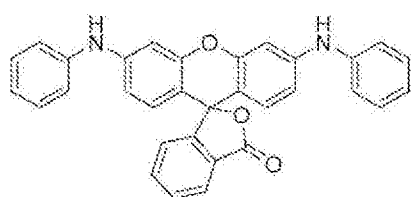
[化56]



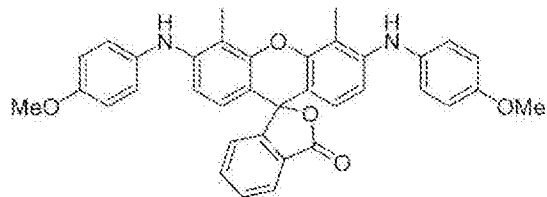
S-1



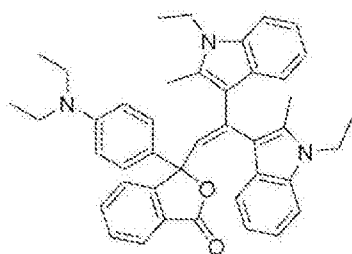
S-2



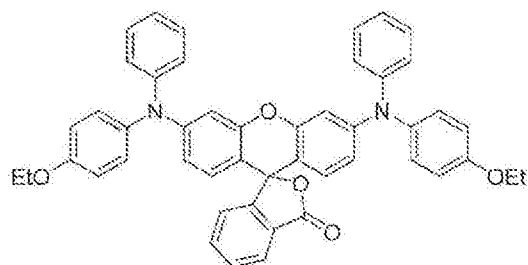
S-3



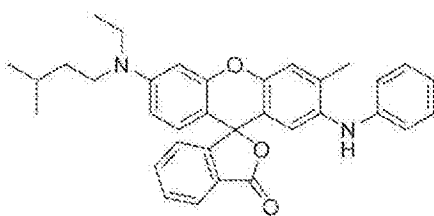
S-4



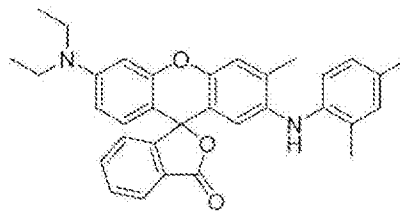
S-5



S-6



S-7



S-8

[0415] なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0416] [親水性化合物]

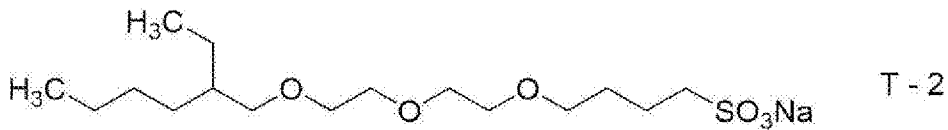
T-1: トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート

T-2: 下記構造の化合物

T-3: ヒドロキシプロピルセルロース、Klucel M、Hercu

I e s 社製

[0417] [化57]



[0418] [界面活性剤]

F-1 : アニオン性界面活性剤、ラピゾール（登録商標）A-80、日油（株）製

F-2 : フッ素系界面活性剤、メガファック（登録商標） F-781F（DIC（株）製）

[0419] [ポリマー粒子]

<ポリマー粒子R-1の調製>

- ・ミクロゲル（ポリマー粒子R-1）：2.640部
- ・蒸留水：2.425部

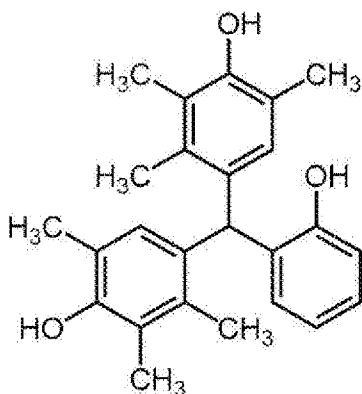
上記ミクロゲルの調製法を以下に示す。

[0420] ー多価イソシアネート化合物の調製ー

イソホロンジイソシアネート17.78部（80モル当量）と下記多価フェノール化合物（1）7.35部（20モル当量）との酢酸エチル（25.31部）懸濁溶液に、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）（ネオスタン U-600、日東化成（株）製）0.043部を加えて攪拌した。発熱が収まった時点で反応温度を50℃に設定し、3時間攪拌して多価イソシアネート化合物（1）の酢酸エチル溶液（50質量%）を得た。

[0421]

[化58]



多価フェノール化合物(1)

[0422] ミクロゲルの調製

下記油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を45℃で4時間攪拌後、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン-オクチル酸塩(U-CAT SA102、サンアップロ(株)製)の10質量%水溶液5.20gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、ミクロゲルの水分散液が得られた。光散乱法により平均粒径を測定したところ、0.20μmであった。

[0423] ～油相成分～

(成分1) 酢酸エチル：12.0部

(成分2) トリメチロールプロパン(6モル当量)とキシレンジイソシアネート(18モル当量)を付加させ、これに片末端メチル化ポリオキシエチレン(1モル当量、オキシエチレン単位の繰返し数：90)を付加させた付加体(50質量%酢酸エチル溶液、三井化学(株)製)：3.76部

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

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

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

[0424] ～水相成分～

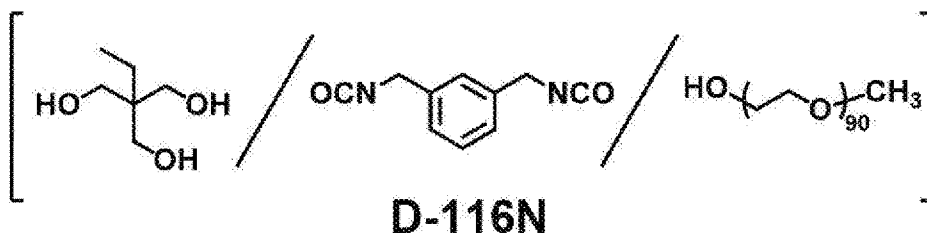
蒸留水：46.87部

[0425] ＜ポリマー粒子R-2の作製＞

ー油相成分の調製ー

多官能イソシアネート化合物（PM-200：万華化学社製）：6.66gと、三井化学（株）製の「タケネート（登録商標）D-116N（トリメチロールプロパン（TMP）とm-キシリレンジイソシアネート（XDI）とポリエチレングリコールモノメチルエーテル（EO90）との付加物（下記構造）」の50質量%酢酸エチル溶液：5.46gと、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（SR-399、サートマー社製）の65質量%酢酸エチル溶液：11.24gと、酢酸エチル：14.47gと、竹本油脂（株）製のパイオニン（登録商標）A-41-C：0.45gを混合し、室温（25℃）で15分攪拌して油相成分を得た。

[0426] [化59]



[0427] ー水相成分の準備ー

水相成分として、蒸留水47.2gを準備した。

[0428] ーマイクロカプセル形成工程ー

油相成分に水相成分を添加して混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12,000rpmで16分間乳化させて乳化物を得た。

得られた乳化物に蒸留水16.8gを添加し、得られた液体を室温で10分攪拌した。

次いで、攪拌後の液体を45℃に加熱し、液温を45℃に保持した状態で4時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。次いで、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン-9-オクタール酸塩

(U-CAT SA102、サンアプロ(株)製)の10質量%水溶液5.12gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、ポリマー粒子R-2の水分散液が得られた。R-2の体積平均粒径はレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-920((株)堀場製作所製)により測定したところ、165nmであった。

[0429] <ポリマー粒子R-3の調製>

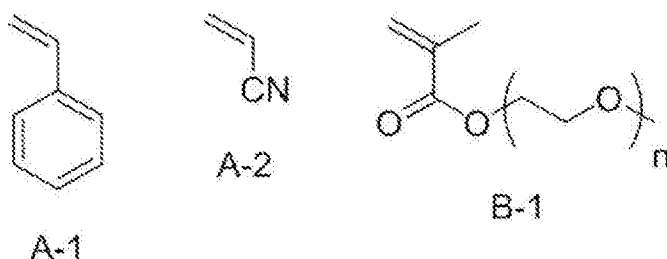
4つ口フラスコに、分散ユニット：下記化合物B-1($n=45$):10.0部、蒸留水85.0部、及びn-プロパノール240.0部を加えて、窒素雰囲気下70℃で加熱攪拌した。

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R-3の分散液(固形分23%)を得た。

[0430] [化60]



[0431] ポリマー粒子R-3のメジアン径は150nmであって、変動係数は23%であった。

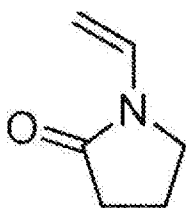
また、ポリマー粒子R-3の分散性について、既述の方法で確認したところ、樹脂粒子R-3は、水分散性を有する粒子であって、有機溶媒分散性を

有する粒子であった。

[0432] <ポリマー粒子 R-4 の調製>

3つ口フラスコに蒸留水 350 部、化合物 A-1 50 部、化合物 A-2 20 部、化合物 A-3 20 部、化合物 B-1 ($n=45$) 10 部を加え、窒素雰囲気下で 70℃ に昇温した。次に過硫酸カリウム (KPS) を 1.0 部添加し 3 時間加熱攪拌した後に、95℃ に昇温し 4 時間反応させた。反応液を室温 (25℃) に放冷し、ポリマー粒子 R-4 の水分散液 (固形分 22%) を得た。ポリマー粒子 R-4 の平均粒径は 142 nm であった。

[0433] [化61]



A-3

[0434] <ポリマー粒子 R-5 の調製>

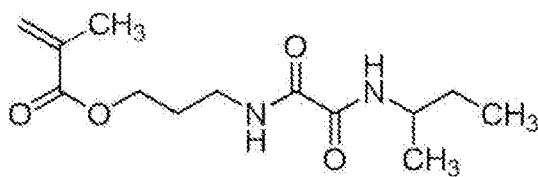
3つ口フラスコにイオン交換水 288 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.6 部、A-1 0.5 部、及び、A-2 0.2 部添加し、窒素雰囲気下、75℃、200 rpm で 15 分間攪拌及び乳化した。

過硫酸カリウム (KPS) 0.15 部、イオン交換水 7 部を添加し 80℃ で 30 分加熱攪拌した。

A-1 24.7 部、A-2 12.8 部、及び、A-4 6.7 部を 3 時間かけて滴下した後、1 時間加熱攪拌を継続した。反応液を室温 (25℃) に放冷し、ポリマー粒子 R-5 の水分散液 (固形分 13%) を得た。ポリマー粒子 R-5 の平均粒径は 40 nm であった。

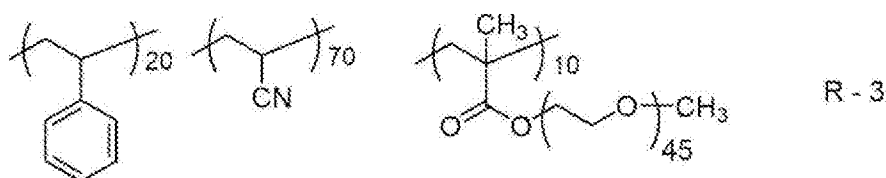
[0435]

[化62]

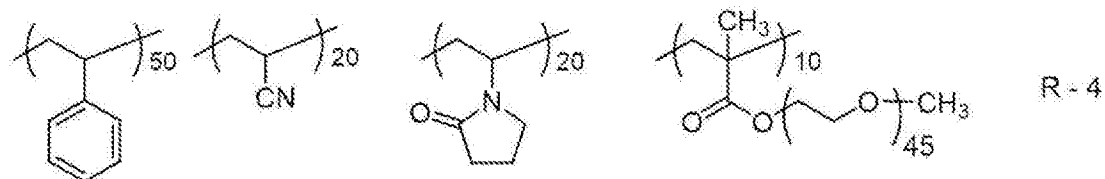


A-4

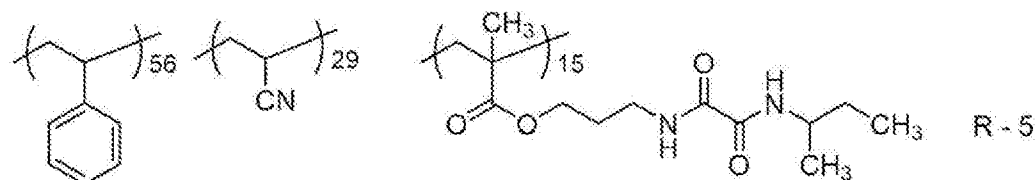
[0436] [化63]



R-3



R-4



R-5

[0437] [オイル剤]

- ・ O-1 (上記例示化合物 O-1 : o-tricresyl phosphate(TCP)、東京化成工業 (株) 製)
- ・ O-3 (上記例示化合物 O-3 : p-TCP、東京化成工業 (株) 製)
- ・ O-10 (上記例示化合物 O-10 : PO273 (商品名)、東京化成工業 (株) 製)
- ・ O-13 (上記例示化合物 O-13 : TCP (商品名)、大八化学工業 (株) 製)

[0438] <オーバーコート層の形成>

下記オーバーコート層塗布液 (1) (ただし、オーバーコート層塗布液 (

1) は、表 6～表 9 に記載の各成分を含み、かつイオン交換水で固形分が 6 質量%になるように調製した。) を画像記録層上にバー塗布し、120℃で 60 秒間オープンにて乾燥して、表 6～表 9 に記載の乾燥塗布量のオーバーコート層を形成した。

[0439] オーバーコート層塗布液 (1) に使用した無機層状化合物分散液の調製法を以下に記載する。

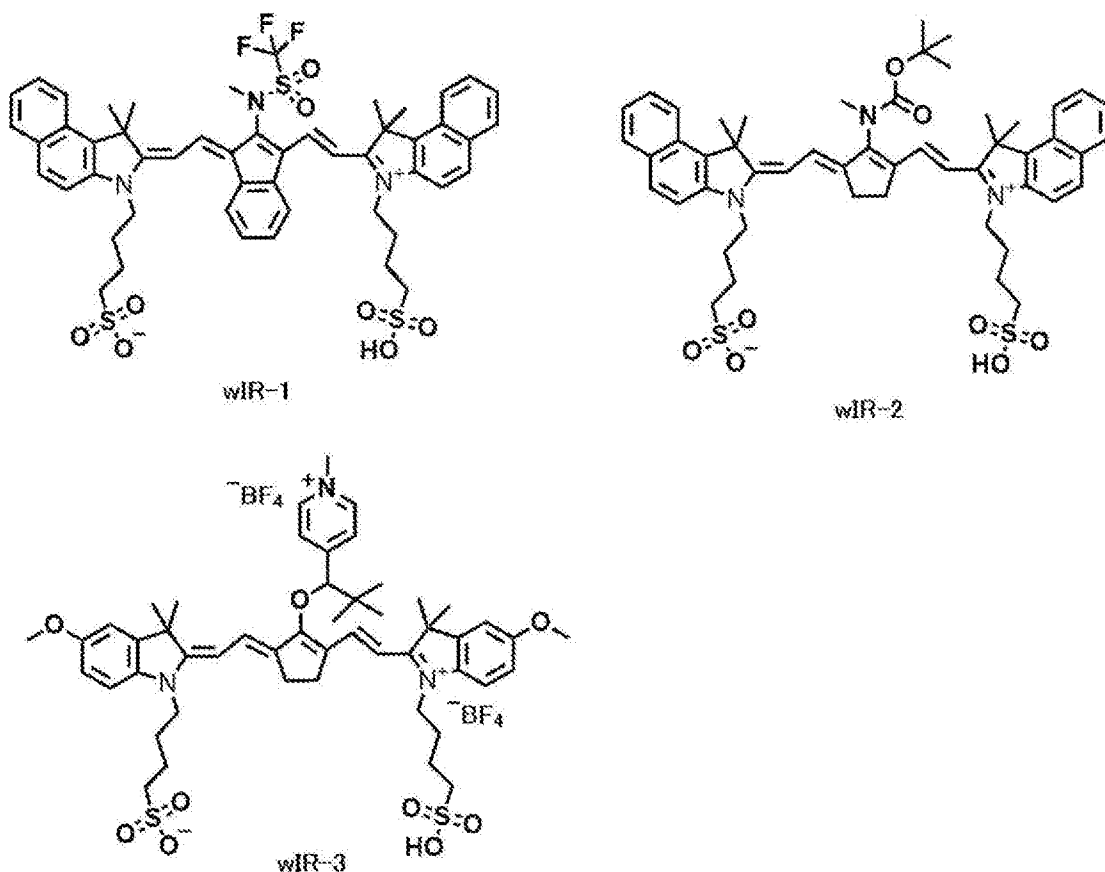
〔無機層状化合物分散液の調製〕

イオン交換水 193.6 部に合成雲母 (ソマシフ ME-100、コープケミカル (株) 製) 6.4 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。

[0440] 〔変色性化合物〕

wIR-1～wIR-3：下記化合物 (式 1-1 で表される化合物)

[0441] [化64]



[0442] [親水性ポリマー]

WP-1 : ポリビニルアルコール、シグマアルドリッチ社製Mowiol
4-88

WP-2 : ポリビニルアルコール、シグマアルドリッチ社製Mowiol
8-88

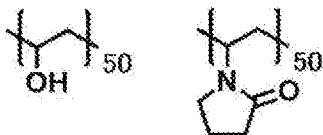
WP-3 : 下記樹脂

WP-4 : セルロース、信越化学工業（株）製メトロース60SH-15

WP-5 : ポリビニルアルコール、三菱ケミカル（株）製ゴーセノールL-3266、けん化度86%~89%以上

WP-6 : セルロース、信越化学工業（株）製メトロースSM04

[0443] [化65]



WP-3 (Mw 52,000)

[0444] [疎水性ポリマー]

L-1 : ポリ塩化ビニリデン水性ディスパージョン、Solvin社製D
iofan（登録商標） A50

L-2 : スチレン-アクリル樹脂、日本ペイント・インダストリアルコー
ティングス（株）製FS-201

L-3 : スチレン-アクリル樹脂、日本ペイント・インダストリアルコー
ティングス（株）製FS-102

[0445] <平版印刷版原版の作製>

表6~表9に記載の通り、それぞれ支持体及び上記各層の形成方法に従っ
て、実施例1~23、及び、比較例1~2の平版印刷版原版をそれぞれ作製
した。

表~表9に記載の各成分の添加量の単位は、質量単位である。

[0446] <平版印刷版原版の評価>

得られた平版印刷版原版を25℃80%RHの環境下で1時間調湿した後

、合紙を挟んで30枚の積層体にして、アルミ蒸着クラフトで包装した。外気が入らないように、ガムテープで隙間を完全にふさぎ、密閉状態にした。その後、50℃に設定した恒温室中で、4日間包装状態で静置した。恒温室から取り出し、室温（25℃）まで冷却した後、包装を開封し、真ん中（15枚目）の平版印刷版原版を用いて、下記評価基準に基づいて、機上現像性、現像不良故障の抑制性、せん断による現像不良故障の抑制性、及び耐刷性の評価を実施した。

結果を、下記表6～表9に記載した。

[0447] 上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus800 Quantumにて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpi（dot per inch、1 inchは2.54cm）の条件で露光（照射エネルギー110mJ/cm²相当）した。露光画像にはベタ画像、AMスクリーン（Amplitude Modulation Screen）50%網点のチャートを含むようにした。

[0448] 〔経時機上現像性〕

得られた平版印刷版原版を25℃80%RHの環境下で1時間調湿した後、合紙を挟んで30枚の積層体にして、アルミ蒸着クラフトで包装した。外気が入らないように、ガムテープで隙間を完全にふさぎ、密閉状態にした。その後、50℃に設定した恒温室中で、4日間包装状態で静置した。恒温室から取り出し、室温（25℃）まで冷却した後、包装を開封し、真ん中（15枚目）の平版印刷版原版を用いて、下記評価基準に基づいて、経時機上現像性の評価を実施した。

[0449] 上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus800 Quantumにて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpi（dot per inch、1 inchは2.54cm）の条件で露光（照射エネルギー110mJ/cm²相当）した。露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン（Amplitude Modulation Screen）50%網点のチャートを含むようにした。

[0450] 得られた露光済み原版を現像処理することなく、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機S X - 7 4 のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量100Lの湿し水循環タンクを接続した。湿し水S - Z 1（富士フィルム（株）製）2.0%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インキとしてT & K U V O F S K - H S 墨G E - M（（株）T & K T O K A製）を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時10,000枚の印刷速度で特菱アート紙（連量：76.5kg、三菱製紙（株）製）に200枚印刷を行った。

上記機上現像において、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数（以降、機上現像枚数ともいう）を求めた。

上記機上現像において、非画像部にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。上記機上現像枚数が少ないほど、機上現像性が良好であるといえる。

[0451] [現像不良故障の抑制性]

62cm×40cmの上記平版印刷版原版をニップロールに50回通した後に、合紙と平版印刷版原版とを交互に30枚ずつ積層し、上下に更に62cm×40cm×0.65mmの保護材（当てボール：含水率10質量%）を重ねアルミクラフト紙で梱包した。上記梱包品を50℃環境で20日静置し、積層体をそれぞれ作製した。なお、上記積層体においては、上記平版印刷版原版は全て、支持体側を下にして積層した。得られた積層体の最上部の保護材と合紙を介して接している平版印刷版原版を用いて以下の評価を行った。

得られた平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製L u x e l（登録商標）P L A T E S E T T E R T - 6 0 0 0 I I Iにて、外面ドラム回転数1,000rpm、レーザー出力70%、解像度2,400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像、細線画像（4μmから30μmまで2μmおきに細線（非画像部の中の細線状画像部）の太

さを変えたテストチャート)、及び、 $20\mu\text{m}$ ドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

なお、保護材の含水率(平衡含水率)は、JIS P 8202による測定方法で測定した。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2(富士フイルム(株)製)ノ水道水=2/98(容量比)の湿し水とValues-G(N)墨インキ(DIC(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10,000枚の印刷速度で、特菱アート(三菱製紙(株)製、連量:76.5kg)紙に印刷を100枚行った。

[0452] 印刷物上の非画像部のインキが完全に払われるまでに要した印刷用紙の枚数を現像不良故障の抑制性として計測した。枚数が少ないほど、現像不良故障の抑制性が良好であるといえる

[0453] [せん断による現像不良故障の抑制性]

上述の[現像不良故障の抑制性]におけるニップロールによる加圧方法とは別に、せん断による現像不良故障を評価するために、下記の方法でせん断による評価用サンプルを作製した。

上記の平版印刷版原版を裁断して幅20mm×長さ300mmの短冊状にした。

上記短冊状のサンプルを図4のように設置した。図4は、せん断による現像不良故障の抑制性の評価に用いる装置の断面概略図である。

図4中、上記短冊状のサンプル32の画像記録層側の表面は、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)製の搬送ロール34表面に接触しており、上記搬送ロール34は起動トルクを任意に調整可能なブレーキ設備((株)椿本チェーン製、型番:MK10、不図示)に接続されている。また、上記短冊状のサンプル12の長さ300mmの両末端の内、片方の末端を、加減速が可能なエアシリンダー36(AIRTAC社製、型番:HLH10X5

OS)に固定し、もう片方の末端を、搬送張力を達成可能な錘38(500g)に固定した。

上記の起動トルクを稼働させることで、短冊状のサンプル32と搬送ロール34との間に、ロールスリップが生じる。上記起動トルクを調整し、上記ロールスリップが加速度、減速度ともに、 0.098 m/s^2 で、ストローク100mmを20回往復運動させ、せん断による評価用サンプルを作製した。上記せん断による評価用サンプルを上述の方法で包装し、50℃環境で20日静置し、積層体を作製した。

得られた積層体の最上部の保護材と合紙を介して接している平版印刷版原版を用いて、上述の現像不良故障の抑制性と同様の操作により、印刷物上の非画像部のインキが完全に払われるまでに要した印刷用紙の枚数をせん断による現像不良故障の抑制性として計測した。

[0454] [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富士フィルム(株)製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1,000rpm、レーザー出力70%、及び、解像度2,400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20 μm ドットFM(Frequency Modulation)スクリーンの50%網点チャートを含む条件で行った。

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LITHRONE26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(DIC(株)製)とを用い、LITHRONE26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、三菱製紙(株)製)紙に印刷を100枚行なった。

更に、印刷を続け、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。枚数が多いほど、耐刷性が良好

であるといえる。

[0455] [表6]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
画 像 記 録 層	支持体	種類	A	B	D	D	D
	下塗り層	種類	—	—	C	C	C
	電子受容型 重合開始剤	種類	Int-1	Int-1	Int-3	Int-3	Int-4
		添加量	60	60	109	109	140
	赤外線吸収剤	種類	IR-11	IR-10	IR-2 IR-3	IR-2 IR-3	IR-9 IR-2 IR-3
		添加量	26	26	18 1.3	17.5 1.3	17.5 18 1.3
	電子供与型 重合開始剤	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		添加量	50	50	25	25	20
	重合性 化合物	種類	M-1/M-2	M-1/M-2	M-5	M-4	M-3
		添加量	250/250	250/250	212	600	212
	ポリマー粒子 (固形量)	種類	—	—	R-1	—	R-1
		添加量	—	—	400	—	400
	バインダー ポリマー	種類	P-1	P-2	—	—	—
		添加量	150	150	—	—	—
	着色剤	種類	—	S-5	S-1	S-7	S-7
		添加量	—	30	40	40	40
	親水性 化合物	種類	—	—	T-2	T-2	T-2
		添加量	—	—	6	3	6
	オイル剤	種類	O-10	O-10	O-10	O-13	O-13
		添加量	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	塩化合物A	種類	A-7	A-7	A-7	A-7 A13	A-1
		添加量	30	30	75	30 70	80
		対電子供与型開 始剤[モル当量]	0.9	0.9	4.5	1.8	5.6
		対電子受容型開 始剤[モル当量]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		対赤外線吸収剤 [モル当量]	4.5	4.2	15.0	6.0	16.7
オ ー バ ー コ ー ト 層	界面活性剤	種類	—	—	F-2	F-2	F-2
		添加量	—	—	4.2	4.2	3
	変色性化合物	種類	wIR-1	wIR-1	—	—	—
		添加量	20	20	—	—	—
	親水性ポリマー	種類	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-6	WP-6	WP-6
		添加量	700/200	700/200	40	40	40
	疎水性ポリマー	種類	L-1	—	L-3	L-3	L-3
		添加量	200	—	40	40	40
	無機溶媒化合物分散液 界面活性剤(F-1)		5	5	5	5	3
	塩化合物AのアニオンのHOMO値		-5.91	-5.91	-5.91	-5.91 -5.91	-5.96
	塩化合物A 発受容しやすさ		0.292	0.292	0.292	0.292	0.296
評 価	経時機上現像性		20	20	20	20	30
	現像不良故障の抑制性		35	35	35	30	40
	せん断による現像不良故障の抑制性		30	30	25	30	40
	耐刮性		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5

[0456]

[表7]

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		7	8	9	10	11	12	13	14
支持体	種類	D	D	D	D	D	D	D	E
下塗り層	種類	C	C	C	C	C	—	C	C
画像記録層	電子受容型 重合開始剤	種類	Int-4	Int-4	Int-3	Int-3	Int-3	Int-3	Int-3
		添加量	140	140	100	90	100	100	100
	赤外線吸収剤	種類	IR-2	IR-3	IR-2	IR-3	IR-4	IR-6	IR-7
		添加量	17.5	1.3	20	1.3	23	15	30
	電子供与型 重合開始剤	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1
		添加量	25	50	30	25	25	25	10
	遷移性 化合物	種類	M-4	M-4	M-4	M-4	M-4	M-4	M-4
		添加量	212	400	100	300	300	300	300
	ポリマー粒子 (固形量)	種類	R-4	R-5	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1
		添加量	370	270	550	400	400	400	400
	バインダー ポリマー	種類	P-1	—	—	—	—	—	—
		添加量	70	—	—	—	—	—	—
	発色剤	種類	S-7	S-7	S-7	S-1	S-2	S-2	S-3
		添加量	20	40	40	60	60	60	45
	親水性 化合物	種類	T-1	T-2	T-3	T-2	T-2	T-3	T-2
		添加量	6	35	6	15	15	15	15
	オイル剤	種類	O-10	O-10	O-3/O-1	O-10	O-10	O-13	O-13
		添加量	12.5	12.5	70/70	8	8	12.5	12.5
	塩化合物A	種類	A-9	A-11	A-2	A-14	A-8	A-1	A-3
		添加量	100	60	40	45	70	80	55
		対電子供与型開始剤(モル当量)	7.6	1.5	1.4	1.3	4.2	7.1	11.3
		対電子受容型開始剤(モル当量)	3.0	1.0	1.0	0.7	2.0	2.0	2.0
	界面活性剤	種類	F-2	F-2	F-2	F-2	F-2	F-2	F-2
		添加量	4.2	1	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
		種類	—	—	—	—	—	—	wIR-2
		添加量	—	—	—	—	—	—	20
オーバーコート層	変色性化合物	種類	—	—	—	—	—	—	wIR-2
		添加量	—	—	—	—	—	—	20
	親水性ポリマー	種類	WP-2	WP-4	WP-5	WP-6	WP-6	WP-6	WP-6
		添加量	40	40	400	40	40	40	35
	疎水性ポリマー	種類	L-3	L-3	L-1	L-3	L-1	L-2	L-3
		添加量	60	40	20	40	20	60	40
無機溶媒化合物分散液		—	—	50	—	—	—	—	—
界面活性剤(F-1)		5	1	5	2	2	2	2	2
塩化合物AのアニオンのHOMO値		-6.05	-5.95	-5.98	-6.02	-6.00	-5.96	-4.42	-5.51
塩化合物A 感受容しやすさ		0.292	0.293	0.292	0.293	0.288	0.296	0.328	0.321
評価	経時機上現像性	20	30	30	30	10	30	50	50
	現像不良故障の抑制性	25	40	30	40	15	20	60	60
	せん断による現像不良故障の抑制性	20	45	40	40	15	30	70	70
	耐腐性	7	7.6	7.6	7.5	7.5	7.5	6.5	6.5

[0457]

[表8]

			実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
			15	16	17	18	19	20
支持体		種類	D	D	D	D	D	D
下塗り層		種類	C	C	C	C	C	C
画像記録層	電子受容型 重合開始剤	種類	Int-2	Int-2	Int-2	Int-2	Int-3	Int-3
		添加量	109	109	109	109	109	109
	赤外線吸収剤	種類	IR-1	IR-3	IR-4	IR-4	IR-4	IR-2
		添加量	17.5	1.3	23	23	23	17.5
	電子供与型 重合開始剤	種類	B-1	B-1	B-3	B-3	B-4	B-1
		添加量	25	25	25	25	25	25
	重合性 化合物	種類	M-4	M-4	M-4	M-4	M-4	M-5
		添加量	212	300	300	300	300	212
	ポリマー粒子 (固形量)	種類	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1
		添加量	400	400	400	400	400	400
	バインダー ポリマー	種類	—	—	—	—	—	—
		添加量	—	—	—	—	—	—
	発色剤	種類	S-4	S-8	S-3	S-3	S-8	S-1
		添加量	40	60	60	60	60	40
	親水性 化合物	種類	T-2	T-2	T-2	T-2	T-2	T-2
		添加量	6	15	15	15	15	6
	オイル剤	種類	O-10	O-13	O-13	O-13	O-13	O-10
		添加量	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	塩化合物A	種類	A-5	A-6	A-9	A-9	A-10	A-12
		添加量	70	62	341	5	60	80
		対電子供与型開始 剤(モル当量)	3.6	3.4	31.4	0.5	1.9	4.4
		対電子受容型開始 剤(モル当量)	2	2	15	0.2	2	2
		対赤外線吸収剤 (モル当量)	14.5	8.4	63.2	0.9	10.3	15.0
	界面活性剤	種類	F-1	F-2	F-2	F-2	F-2	F-2
		添加量	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
オーバー コート層	変色性化合物	種類	—	—	—	—	—	—
		添加量	—	—	—	—	—	—
	親水性ポリマー	種類	WP-6	WP-6	WP-6	WP-6	WP-6	WP-6
		添加量	40	40	40	40	40	40
	疎水性ポリマー	種類	L-3	L-3	L-3	L-3	L-3	L-3
		添加量	40	40	40	40	40	40
	無機層状化合物分散液		—	—	—	—	—	—
評価	界面活性剤(F-1)		5	2	2	2	2	5
	塩化合物AのアニオンのHOMO値		-4.65	-5.68	-6.05	-6.05	-6.02	-6.07
	塩化合物A 酸受容しやすさ		0.349	0.298	0.292	0.292	0.293	0.292
	経時機上現像性		40	40	30	40	20	15
	現像不良故障の抑制性		60	65	40	50	25	10
	せん断による現像不良故障の抑制性		50	65	35	55	30	15
	耐刷性		7.5	7.5	6	7.5	7.5	7.5

[0458]

[表9]

		実施例		実施例		実施例	比較例		比較例	
		21		22		23	1		2	
	支持体	D		D		D	D		D	
	下塗り層	C		C		C	C		C	
	電子受容型重合開始剤	Int-3		Int-3		Int-1	Int-3		Int-3	
		109		109		60	109		109	
	赤外線吸収剤	IR-2	IR-3	IR-2	IR-3	wIR-1	IR-2	IR-3	IR-2	IR-3
		17.5	1.3	17.5	1.3	20	17.5	1.3	17.5	1.3
	電子供与型重合開始剤	B-1		B-1		B-1	B-1		B-1	
		25		25		25	25		25	
	重合性化合物	M-5		M-5		M-4	M-4		M-4	
		212		212		300	212		212	
	ポリマー粒子(固形量)	R-1		R-1		R-1	R-3		R-3	
		400		400		400	400		400	
	バインダーポリマー	-		-		-	-		-	
		-		-		-	-		-	
	発色剤	S-1		S-1		S-8	S-7		S-7	
		40		40		60	40		40	
	親水性化合物	T-2		T-2		T-2	T-2		T-2	
		6		6		15	6		6	
	オイル剤	O-10		O-10		-	-		-	
		12.5		12.5		-	-		-	
	塩化合物A	A-9		A-15		A-8	AR-1		なし	
		25		80		70	60		-	
	対電子供与型開始剤[モル当量]	1.9		4.4		4.2	7.5		-	
	対電子受容型開始剤[モル当量]	2		2		2	3.4		-	
	対赤外線吸収剤[モル当量]	6.4		15.0		15.0	25.2		-	
	界面活性剤	F-2		F-2		-	F-2		F-2	
		4.2		4.2		-	4.2		4.2	
	変色性化合物	-		-		-	-		-	
		-		-		-	-		-	
	親水性ポリマー	WP-6		WP-6		-	-		-	
		40		40		-	-		-	
	疎水性ポリマー	L-3		L-3		-	-		-	
		40		40		-	-		-	
	無機層状化合物分散液	-		-		-	-		-	
	界面活性剤(F-1)	5		5		-	-		-	
塩化合物AのアニオンのHOMO値		-6.05		-5.69		-6.00	-12.47		-	
塩化合物Aの酸受容しやすさ		0.292		0.294		0.288	適切な構造に収束せず		-	
評価	経時機上現像性	20		30		30	80		80	
	現像不良故障の抑制性	40		45		25	100以上		100以上	
	せん断による現像不良故障の抑制性	30		40		30	100以上		100以上	
	耐刷性	7.5		7.5		7.5	5.5		5.5	

[0459] 表6～表9に記載した結果から、実施例に係る平版印刷版原版は、機上現像性、現像不良故障の抑制性、せん断による現像不良故障の抑制性、及び、耐刷性に優れた平版印刷版原版であることがわかる。

また、赤外線吸収剤として、式1-1で表される変色性化合物であるwIR-1を画像記録層に含む実施例23の平版印刷版原版は、赤外線吸収剤としてIR-1を用いた実施例1の平版印刷版原版と同等又はそれ以上の現像

不良故障の抑制性、及びせん断による現像不良故障の抑制性を発現した。

他方、塩化合物Aを含まず、塩を構成するアニオンのHOMO値が「 -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下」の範囲外である塩化合物である比較化合物AR-1を含む比較例1の平版印刷版原版、及び、塩化合物Aを含まない比較例2の平版印刷版原版は、実施例の平版印刷版原版に対し、機上現像性、現像不良故障の抑制性、及びせん断による現像不良故障の抑制性のいずれにも劣っていた。

[0460] [符号の説明]

12a, 12b : アルミニウム支持体、18 : アルミニウム板、20a, 20b : 陽極酸化皮膜、22a, 22b : マイクロポア、24 : 大径孔部、26 : 小径孔部、D : 大径孔部の深さ、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、32 : 短冊状のサンプル、34 : 搬送ロール、36 : エアシリンダー、38 : 錘

[0461] 2022年9月30日に出願された日本国特許出願2022-158790の開示は参照により本開示に取り込まれる。

本開示に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本開示中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体、及び、前記支持体上に画像記録層を有し、
前記画像記録層が、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、塩化合物Aを含み、
前記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのHOMO値が、 -6.2 eV 以上 -4.4 eV 以下である
機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記塩化合物Aの含有量が、前記電子受容型重合開始剤の含有量に対して、 0.7 モル当量 ~ 10 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記塩化合物Aの含有量が、前記電子受容型重合開始剤の含有量に対して、 0.7 モル当量 ~ 3 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記塩化合物Aの含有量が、前記電子供与型重合開始剤の含有量に対して、 0.7 モル当量 ~ 10 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記塩化合物Aの含有量が、前記電子供与型重合開始剤の含有量に対して、 4 モル当量 ~ 8 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記塩化合物Aの含有量が、前記赤外線吸収剤の含有量に対して、 6 モル当量 ~ 25 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記塩化合物Aの含有量が、前記赤外線吸収剤の含有量に対して、 10 モル当量 ~ 25 モル当量である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記塩化合物Aにおける塩を構成するカチオンが、有機カチオンである請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項9] 前記塩化合物Aにおける塩を構成するアニオンのプロトン受容エネ

ルギーが、0.294 Hartree以下である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項10] 前記塩化合物Aが、スルホン酸塩化合物である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項11] 前記塩化合物Aが、芳香族塩化合物である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項12] 前記塩化合物Aが、リン酸塩化合物である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項13] 前記塩化合物Aが、芳香環を有するリン酸塩化合物である請求項12に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項14] 前記塩化合物Aが、ナフタレンスルホン酸塩化合物である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

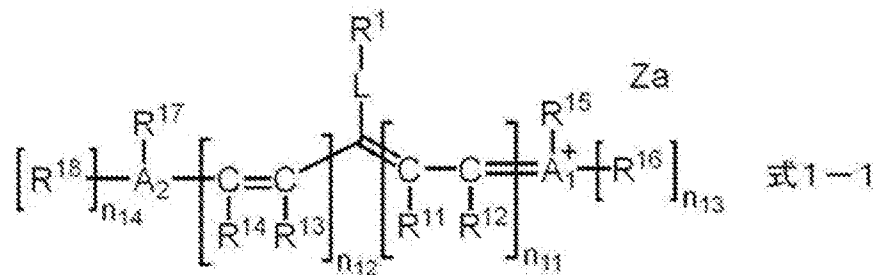
[請求項15] 前記電子受容型重合開始剤が、ヨードニウム化合物又はスルホニウム化合物である請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項16] 前記画像記録層が、酸発色剤をさらに含み、前記酸発色剤はロイコ色素を含む請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[請求項17] 前記画像記録層の、支持体側とは反対側の面に、オーバーコート層を更に有し、

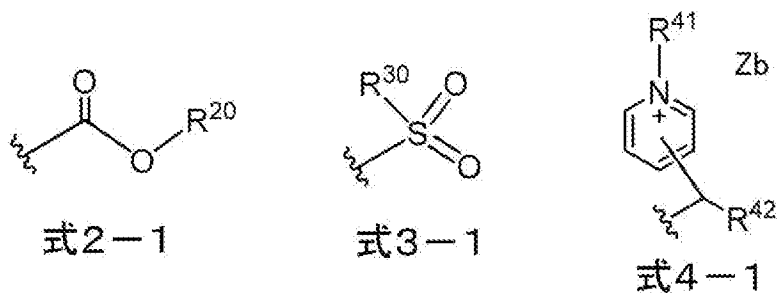
前記オーバーコート層に、下記式1-1で表される化合物を含む請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[化1]



式 1-1 中、 R^1 は下記式 2-1、式 3-1 及び式 4-1 のいずれかで表される基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Z^a は電荷を中和する対イオンを表す。

[化2]

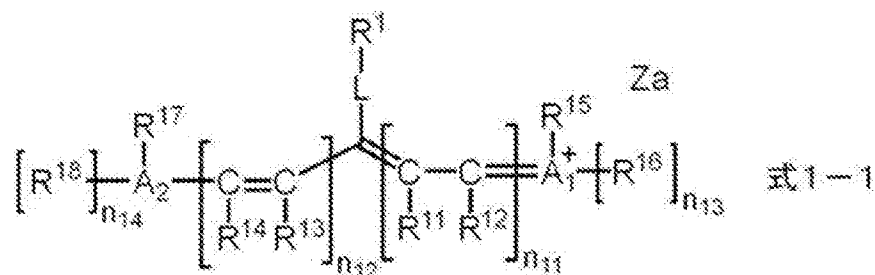


式 2-1～式 4-1 中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Z^b は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、前記式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

[請求項18]

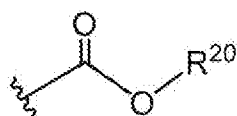
前記画像記録層における前記赤外線吸収剤が、下記式 1-1 で表される化合物を含む請求項 1 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

[化3]

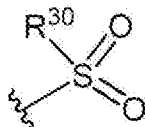


式1-1中、 R^1 は下記式2-1、式3-1及び式4-1のいずれかで表される基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{OR}^b$ 、 $-\text{SR}^c$ 、又は $-\text{NR}^d\text{R}^e$ を表し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は酸素原子、硫黄原子、又は、 $-\text{NR}^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

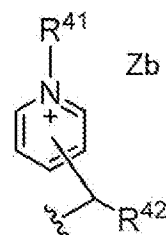
[化4]



式2-1



式3-1



式4-1

式 2-1、式 3-1 及び式 4-1 中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Zb は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、前記式 1-1 中の L で表される基との結合部位を表す。

[請求項19] 請求項 1～請求項 18 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

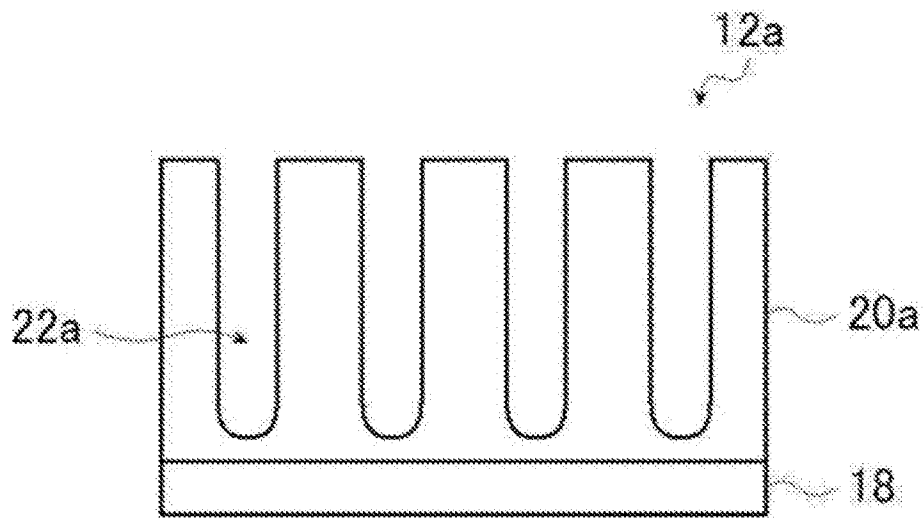
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

[請求項20] 請求項 1～請求項 18 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

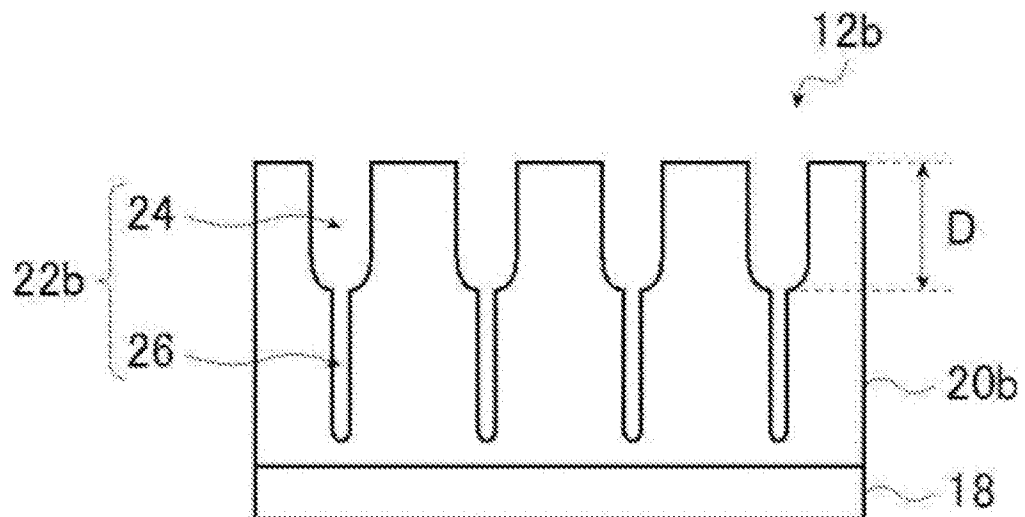
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。

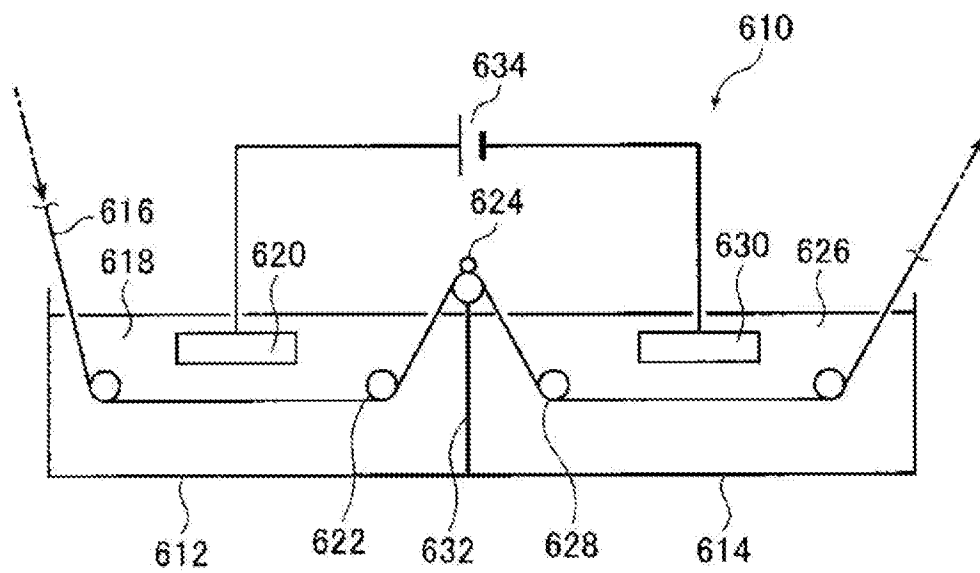
[図1]



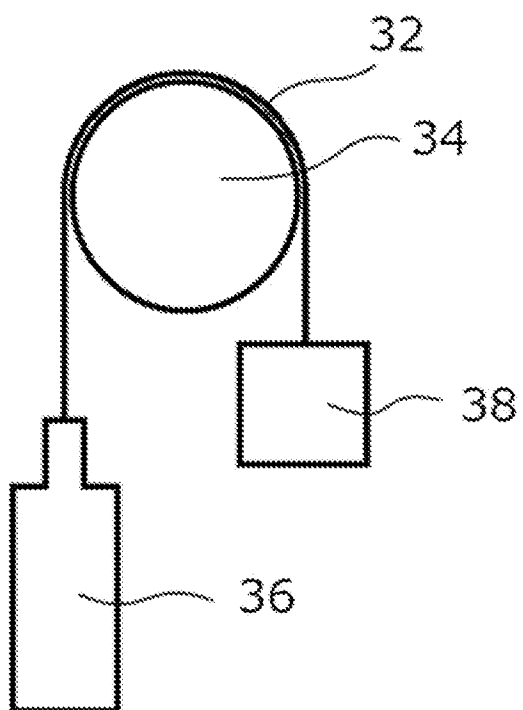
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/035529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B41N 1/14**(2006.01)i; **B41C 1/055**(2006.01)i; **B41M 1/06**(2006.01)i; **G03F 7/00**(2006.01)i; **G03F 7/11**(2006.01)i

FI: B41N1/14; B41M1/06; B41C1/055 501; G03F7/11 501; G03F7/00 503

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41N1/14; B41C1/055; B41M1/06; G03F7/00; G03F7/11

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/241688 A1 (FUJIFILM CORP) 02 December 2021 (2021-12-02) paragraphs [0099]-[0107], [0120], [0242], [0323]-[0379], [0384]	1-9, 11, 15-17, 19-20
A		10, 12-14, 18
X	WO 2022/138880 A1 (FUJIFILM CORP) 30 June 2022 (2022-06-30) paragraphs [0027]-[0240], [0323]-[0328], [0372]	1-11, 15, 19-20
Y		18
A		12-14, 16-17
Y	JP 2007-90850 A (FUJIFILM CORP) 12 April 2007 (2007-04-12) paragraphs [0034]-[0043]	18
A	US 2021/0283938 A1 (AGFA NV) 16 September 2021 (2021-09-16) entire text, all drawings	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2023

Date of mailing of the international search report

12 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/035529

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2021/241688	A1	02 December 2021	EP	4159441	A1
				paragraphs [0194]-[0202], [0236], [0454]-[0455], [0616]- [0683], [0693]-[0695]		
				CN	115666958	A

WO	2022/138880	A1	30 June 2022	(Family: none)		

JP	2007-90850	A	12 April 2007	US	2007/0056457	A1
				paragraph [0043]		
				EP	1759836	A2
				CN	1924703	A

US	2021/0283938	A1	16 September 2021	WO	2018/192932	A1
				entire text, all drawings		
				EP	3392709	A1
				CN	110546567	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41N 1/14(2006.01)i; B41C 1/055(2006.01)i; B41M 1/06(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i FI: B41N1/14; B41M1/06; B41C1/055 501; G03F7/11 501; G03F7/00 503										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B41N1/14; B41C1/055; B41M1/06; G03F7/00; G03F7/11 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X A	WO 2021/241688 A1 (富士フイルム株式会社) 02.12.2021 (2021 - 12 - 02) 段落 [0099] - [0107]、[0120]、[0242]、[0323] - [0379]、[0384]	1-9, 11, 15-17, 19-20 10, 12-14, 18								
X Y A	WO 2022/138880 A1 (富士フイルム株式会社) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 段落 [0027] - [0240]、[0323] - [0328]、[0372]	1-11, 15, 19-20 18 12-14, 16-17								
Y	JP 2007-90850 A (富士フイルム株式会社) 12.04.2007 (2007 - 04 - 12) 段落 [0034] - [0043]	18								
A	US 2021/0283938 A1 (AGFA NV) 16.09.2021 (2021 - 09 - 16) 全文、全図	1-20								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 27.11.2023		国際調査報告の発送日 12.12.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 長田 守夫 2P 1171 電話番号 03-3581-1101 内線 3261								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/035529

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/241688	A1	02.12.2021	EP 4159441 A1 段落 [0194] - [0202]、[0236]、 [0454] - [0455]、[0616] - [0683]、[0693] - [0695] CN 115666958 A	
WO	2022/138880	A1	30.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	2007-90850	A	12.04.2007	US 2007/0056457 A1 段落 [0043] EP 1759836 A2 CN 1924703 A	
US	2021/0283938	A1	16.09.2021	WO 2018/192932 A1 全文、全図 EP 3392709 A1 CN 110546567 A	