

(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
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138880 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 3/00 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048061
- (22) 国際出願日: 2021年12月23日(23.12.2021)
- (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 2020-218007 2020年12月25日(25.12.2020) 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: 渡邊 駿平 (WATANABE Shumpei); 〒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: 特許業務法人航栄特許事務所 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE OF NEGATIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE AND METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: ネガ型平版印刷版原版の積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法

(57) Abstract: The present invention provides: a laminate of a negative lithographic printing plate original plate having at least one layer including an infrared absorbent having an HOMO of -5.43 eV or less on a hydrophilic support body, wherein an outermost layer surface of at least one of the side of the at least one layer including the infrared absorbent and the side opposite to the side of the at least one layer has an arithmetic average height Sa of from 0.3 μm to 20 μm inclusive on the basis of the support body in the negative lithographic printing plate original plate; and a method for manufacturing a negative lithographic printing plate original plate.

(57) 要約: 本発明は、親水性支持体上に、HOMOが-5.43 eV以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有するネガ型平版印刷版原版の積層体であって、上記ネガ型平版印刷版原版において上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さSaが、0.3 μm以上20 μm以下である、積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法を提供する。



WO 2022/138880 A1

明 細 書

発明の名称：

ネガ型平版印刷版原版の積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型平版印刷版原版の積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法に関する。

背景技術

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

[0003] 現在、平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版工程においては、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術による画像露光が行われている。即ち、画像露光は、リスフィルムを介することなく、レーザーやレーザーダイオードを用いて直接平版印刷版原版に走査露光などにより行われる。

[0004] 一方、地球環境への関心の高まりから、平版印刷版原版の製版に関して、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境問題がクローズアップされ、これに伴い、現像処理の簡易化又は無処理化が指向されている。簡易な現像処理の一つとして、「機上現像」と呼ばれる方法が提案されている。機上現像は、平版印刷版原版を画像露光後、従来の湿式現像処理を行わず、そのまま印刷機に取り付け、画像記録層の非画像部の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

[0005] 特許文献1では、親水性支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、重合開始剤、赤外線吸収剤、重合性化合物、及び酸発色剤を含み、上記赤外線吸収剤が、特定の化合物を含む平版印刷版原版が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2019/013268号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、近年、平版印刷版原版を長期間保存し、その平版印刷版原版より得られる印刷版の耐刷性（本明細書において「平版印刷版原版の経時後の耐刷性」とも言う）のより一層の改善が求められている。

また、平版印刷版原版は、通常、複数枚重ね合わせた積層体として保管され、搬送される。そして、上記積層体が、セッターの給版トレイに収容され、露光時などに1枚の平版印刷版原版が積層体から取り出されて給版される場合においては、積層体から平版印刷版原版をよりスムーズに取り出すことが求められている。

[0008] 本発明は前述の状況に鑑みたものであり、下記の目的を達成することを課題とする。すなわち、本発明は、ネガ型平版印刷版原版の経時後の耐刷性に優れるとともに、セッター給版性に優れる積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための手段を以下に記載する。

[0010] [1]

親水性支持体上に、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有するネガ型平版印刷版原版の積層体であって、上記ネガ型平版印刷版原版において上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、積層体。

[2]

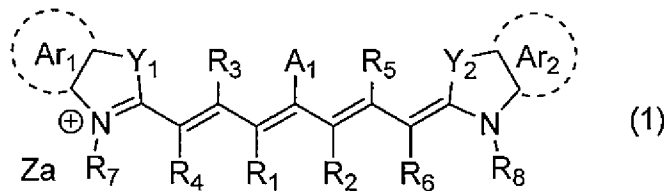
上記赤外線吸収剤のHOMOが -5.45 eV 以下である、[1]に記載

の積層体。

[0011] [3]

上記赤外線吸収剤が下記式(1)で表される化合物である、[1]又は[2]に記載の積層体。

[0012] [化1]



[0013] R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-X_{11}-L_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基又はトリハロアルキルスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 X_{11} は単結合又はアルキレン基を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

$-X$ 式2

X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{14} は、アルキル基又はアリール

基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

[0014] [4]

上記式(1)において、 A_1 が $-NR_{17}R_{18}$ 又は $-S-X_{12}-R_{19}$ である、[3]に記載の積層体であって、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、アリール基を表し、 R_{19} は炭化水素基又はヘテロアリール基を表し、 X_{12} は単結合又はアルキレン基を表す、積層体。

[5]

上記式2のXが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は $-C(=O)OR_2$ である、[3]又は[4]に記載の積層体であって、 R_{20} は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す、積層体。

[6]

上記平版印刷版原版が画像記録層を有する[1]～[5]のいずれか1項に記載の積層体。

[0015] [7]

上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層が上記画像記録層である、[6]に記載の積層体。

[8]

上記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び高分子化合物を含む、[6]又は[7]に記載の積層体。

[9]

上記高分子化合物がスチレン化合物に由来する構成単位、及びアクリロニトリル化合物に由来する構成単位の少なくとも一つを含む高分子化合物である、[8]に記載の積層体。

[0016] [10]

上記スチレン化合物に由来する構成単位及びアクリロニトリル化合物に由来する構成単位を含む高分子化合物において、スチレン化合物由来の構成単位とアクリロニトリル化合物由来の構成単位との組成比が4:1～1:4で

ある〔 9 〕に記載の積層体。

〔 1 1 〕

上記高分子化合物がポリマー粒子である、〔 8 〕～〔 1 0 〕のいずれか 1 項に記載の積層体。

〔 1 2 〕

上記高分子化合物が少なくともポリブチルビニール樹脂を含む、〔 8 〕に記載の積層体。

[0017] 〔 1 3 〕

上記画像記録層が、平均粒子径 0. 5 μ m 以上 2 0 μ m 以下の粒子を少なくとも 1 種含む、〔 6 〕～〔 1 2 〕のいずれか 1 項に記載の積層体。

〔 1 4 〕

上記画像記録層が、平均粒子径 0. 5 μ m 以上 2 0 μ m 以下の粒子で、かつ平均粒子径がそれぞれ異なる粒子を少なくとも 2 種含む、〔 6 〕～〔 1 3 〕のいずれか 1 項に記載の積層体。

〔 1 5 〕

上記平版印刷版原版が上記画像記録層の上に保護層を有する〔 6 〕～〔 1 4 〕のいずれか 1 項に記載の積層体。

[0018] 〔 1 6 〕

上記赤外線吸収剤を含む少なくとも 1 つの層が上記保護層である、〔 1 5 〕に記載の積層体。

〔 1 7 〕

上記保護層が、平均粒子径 0. 5 μ m 以上 2 0 μ m 以下の粒子を少なくとも 1 種含む、〔 1 5 〕又は〔 1 6 〕に記載の積層体。

〔 1 8 〕

支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも 1 つの層側の反対側における最外層が、平均粒子径 0. 5 μ m 以上 2 0 μ m 以下の粒子を少なくとも 1 種含む、〔 6 〕～〔 1 7 〕のいずれか一項に記載の積層体。

[0019] 〔 1 9 〕

上記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、
上記支持体の陽極酸化皮膜表面におけるマイクロポアの平均径が、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であり、陽極酸化皮膜の上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値が、 $70 \sim 100$ である、[6]～[18]のいずれか1項に記載の積層体。

[0020] [20]

上記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、
上記支持体の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアが、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、[6]～[19]のいずれか1項に記載の積層体。

[0021] [21]

上記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、
上記支持体の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアが、陽極酸化皮膜表面から深さ $10 \text{ nm} \sim 1,000 \text{ nm}$ の位置までのびる小径孔部と、上記小径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20 \text{ nm} \sim 2,000 \text{ nm}$ の位置までのびる大径孔部とから構成され、上記小径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 35 nm 以下であり、上記大径孔部の平均径が、 $40 \sim 300 \text{ nm}$ である、[6]～[19]のいずれか1項に記載の積層体。

[0022] [22]

上記積層体が、上記平版印刷版原版が合紙を介さずに直接複数重ねてなる積層体である、[6]～[21]のいずれか1項に記載の積層体。

[23]

上記平版印刷版原版の端部が、ダレ量 X が $25 \sim 150 \mu\text{m}$ 、ダレ幅 Y が $70 \sim 300 \mu\text{m}$ のダレ形状を有する、[6]～[22]のいずれか1項に

記載の積層体。

[0023] [24]

上記平版印刷版原版の対向する2辺の側面の一部または全部に撥インク剤を有する[23]に記載の積層体。

[25]

[6]～[24]のいずれか1項に記載の積層体から上記平版印刷版原版を取り出す工程、上記平版印刷版原版を画像露光する工程、並びに、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して、上記平版印刷版原版における画像記録層の未露光部を除去する工程を含むネガ型平版印刷版の作製方法。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、ネガ型平版印刷版原版の経時後の耐刷性に優れるとともに、セッター給版性に優れる積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

[図2]交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

[図3]平版印刷版原版の端部の断面形状を示す模式図である。

[図4]スリッター装置の裁断部の一例を示す概念図である。

[図5]アルミニウム支持体の作製における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

[図6]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7]撥インク剤を塗布する方法を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

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。

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。

本発明において、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。

本明細書における質量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、特に断りのない限り、TSKG μ l GMH $\times$ L、TSKG μ l G4000H $\times$ L、TSKG μ l G2000H $\times$ L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析装置により、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

以下、本発明を詳細に説明する。

[0027] [ネガ型平版印刷版原版の積層体]

本発明に係る積層体は、親水性支持体上に、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有するネガ型平版印刷版原版（以下、「平版印刷版原版」ということもある）の積層体であって、上記ネガ型平版印刷版原版において上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、積層体である

。

[0028] 本発明者が鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、平版印刷版原版の経時後での耐刷性に優れるとともに、セッター給版性に優れる積層体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。

本発明者は、平版印刷版原版の経時後での耐刷性について、平版印刷版原版における支持体上の層に含まれる赤外線吸収剤に着目した。更に検討を進めたところ、上記赤外線吸収剤が空気中における長期間保存（経時保存）により分解され、平版印刷版原版の経時後での耐刷性を悪化させることを見出した。

そこで、本発明者は、赤外線吸収剤のHOMO（最高被占軌道）に着目しHOMOエネルギー順位を -5.43 eV 以下とした赤外線吸収剤を選択したところ、驚くべきことに、平版印刷版原版の経時での耐刷性が改善される知見を得た。これは上記の支持体上の層に含まれる赤外線吸収剤の経時保存での分解が抑制され、露光工程及び現像工程を経て得られる印刷版の画像部が経時保存前に近い状態で形成されることによるものと推測される。

[0029] また、平版印刷版原版の積層体をセッターの給版トレイに設置した後、平版印刷版原版を取り出す場合には、この平版印刷版原版に隣接する平版印刷版原版からスムーズに剥離されることが求められる。本発明者らは、上記積層体を構成する各平版印刷版原版の最外層表面の形状について鋭意検討した結果、平版印刷版原版において、支持体を基準に上記赤外線吸収剤を有する少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の形状に着目した。上記最外層表面の算術平均高さ S_a を、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、積層体から1枚の平版印刷版原版を非常にスムーズに取り出すことができることを見出した。これは、平版印刷版原版間に適度な隙間を設けることで、真空密着を抑制しているためと推測される。

また、積層体は、典型的には、平版印刷版原版を多数（一般的には100

枚以上)重ねて形成されるので、上記最外層表面の算術平均高さ S_a を $20\ \mu\text{m}$ 超とすると、積層体とした際に、積層体を構成する複数の平版印刷版原版が固定し難くなる傾向となる。また、露光工程、現像工程、印刷工程において、最外層表面が接する部材にキズなどのダメージを与えてしまう懸念もある。したがって、本願明細書では、上記最外層表面の算術平均高さ S_a の上限を $20\ \mu\text{m}$ とした。

以上より、積層体から平版印刷版原版を取り出す際の、セッター給版性が向上したものと推測される。

[0030] 本発明に係る平版印刷版原版の積層体は、平版印刷版原版を合紙を介さずに直接複数（通常、 $2\sim 500$ 枚）重ねてなる積層体であることが好ましい。

[0031] [平版印刷版原版]

本発明に係る積層体を構成する平版印刷版原版は、親水性支持体上に、 HOMO が $-5.43\ \text{eV}$ 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有し、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である、平版印刷版原版である。

以下に、平版印刷版原版について詳細に説明する。

[0032] 本発明にかかる積層体を構成する平版印刷版原版における親水性支持体（以下、単に「支持体」ともいう）は、公知の平版印刷版原版用親水性支持体から適宜選択して用いることができる。親水性支持体としては、公知の方法で粗面化され、陽極酸化処理されたアルミニウム支持体（具体的には、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体）が好ましい。

[0033] [陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体]

平版印刷版原版を構成する支持体の好ましい一態様である、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体について記載する。

[0034] アルミニウム支持体に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属、即ちアルミニウムまたはアルミニウム合金か

らなる。純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板から選ばれることが好ましい。

- [0035] アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは製錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有する合金板でもよい。アルミニウム支持体に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来から公知のアルミニウム板、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。

アルミニウム板の厚さは、0.1～0.6mm程度が好ましい。

- [0036] (陽極酸化皮膜)

陽極酸化皮膜は、陽極酸化処理によってアルミニウム板の表面に形成される、極微細孔（マイクロポアともいう。）を有する陽極酸化アルミニウム皮膜を意味する。マイクロポアは、アルミニウム板とは反対側の陽極酸化皮膜表面から厚み方向（アルミニウム板側、深さ方向）に沿ってのびている。

マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、調子再現性、耐刷性及びブラン汚れ性の観点から、7nm～150nmが好ましく、10nm～100nmがより好ましく、10nm～60nmが更に好ましく、15nm～60nmが特に好ましく、18nm～40nmが最も好ましい。

マイクロポアの深さは、10nm～3,000nmが好ましく、10nm～2,000nmがより好ましく、10nm～1,000nmが更に好ましい。

- [0037] マイクロポアの形状は、通常、マイクロポアの径が深さ方向（厚み方向）に向かってほぼ変わらない略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が連続的に小さくなる円錐状であってもよい。また、深さ方向（厚み方向）に向かって径が不連続で小さくなる形状であってもよい。

。

深さ方向（厚み方向）に向かって径が不連続で小さくなる形状のマイクロポアとしては、陽極酸化皮膜表面から深さ方向に延びる大径孔部と、大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ方向に延びる小径孔部とから構成されるマイクロポアが挙げられる。

[0038] 具体的には、陽極酸化皮膜表面から深さ方向に10nm～1,000nmのびる大径孔部と、大径孔部の底部と連通し、連通位置から更に深さ方向に20～2,000nmのびる小径孔部とから構成されるマイクロポアが好ましい。

以下に、大径孔部及び小径孔部について詳述する。

[0039] ー大径孔部ー

大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、調子再現性、耐刷性及びブラン汚れ性の観点から、7nm～150nmが好ましく、10nm～100nmがより好ましく、15nm～100nmが更に好ましく、15nm～60nmが特に好ましく、18nm～40nmが最も好ましい。

大径孔部の平均径は、陽極酸化皮膜表面を倍率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、400nm×600nmの範囲に存在するマイクロポア（大径孔部）の径（直径）を測定し、径の算術平均値を求めることにより算出される。

なお、大径孔部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。

[0040] 大径孔部の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ70nm～1,000nm（以後、深さAともいう。）に位置することが好ましい。つまり、大径孔部は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に70nm～1,000nmのびる孔部であることが好ましい。中でも、平版印刷版原版の製造方法の効果がより優れる点で、深さAは、90nm～850nmがより好ましく、

90 nm～800 nmが更に好ましく、90 nm～600 nmが特に好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜の断面の写真（15万倍）をとり、25個以上の大径孔部の深さを測定し、算術平均値として算出される。

[0041] 大径孔部の形状は特に限定されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。また、大径孔部の底部の形状は特に限定されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

大径孔部の内径は特に制限されないが、開口部の径と同程度の大きさか、又は開口部の径よりも小さいことが好ましい。なお、大径孔部の内径は、開口部の径と1 nm～10 nm程度の差があってもよい。

[0042] ー小径孔部ー

小径孔部は、大径孔部の底部と連通して、連通位置より更に深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。ひとつの小径孔は、通常ひとつの大径孔部と連通するが、2つ以上の小径孔部がひとつの大径孔部の底部と連通していてもよい。

小径孔部の連通位置における平均径は、13 nm以下が好ましく、11 nm以下がより好ましく、10 nm以下が特に好ましい。下限は特に制限されないが、5 nmが好ましい。

[0043] 小径孔部の平均径は、陽極酸化皮膜表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400 nm×600 nmの範囲に存在するマイクロポア（小径孔部）の径（直径）を測定し、径の算術平均値を求めることにより算出される。なお、大径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜上部（大径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜表面を上記FE-SEMで観察して、小径孔部の平均径を求めてもよい。

なお、小径孔部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。

[0044] 小径孔部の底部は、上記の大径孔部との連通位置（上述した深さ A に該当）から更に深さ方向に $20\text{ nm} \sim 2,000\text{ nm}$ のびた場所に位置することが好ましい。言い換えると、小径孔部は、上記大径孔部との連通位置から更に深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、小径孔部の深さは $20\text{ nm} \sim 2,000\text{ nm}$ が好ましく、 $100\text{ nm} \sim 1,500\text{ nm}$ がより好ましく、 $200\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ が特に好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上の小径孔部の深さを測定し、算術平均値として算出される。

[0045] 小径孔部の形状は特に限定されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。また、小径孔部の底部の形状は特に限定されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

小径孔部の内径は特に制限されないが、連通位置における径と同程度の大きさか、又は上記径よりも小さくても大きくてもよい。なお、小径孔部の内径は、通常、開口部の径と $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ 程度の差があってもよい。

[0046] 大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径と小径孔部の連通位置における平均径の比、（大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径）／（小径孔部の連通位置における平均径）は、 $1.1 \sim 13$ が好ましく、 $2.5 \sim 6.5$ がより好ましい。

また、大径孔部の深さと小径孔部の深さの比、（大径孔部の深さ）／（小径孔部の深さ）は、 $0.005 \sim 50$ が好ましく、 $0.025 \sim 40$ がより好ましい。

[0047] また、マイクロポアの形状は、マイクロポアの径が深さ方向（厚み方向）に向かってほぼ変わらない略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が連続的に大きくなる円錐状であってもよい。また、深さ方向（厚み方向）に向かって径が不連続で大きくなる形状であってもよい。

深さ方向（厚み方向）に向かって径が不連続で大きくなる形状のマイクロポアとしては、陽極酸化皮膜表面から深さ方向に延びる小径孔部と、小径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ方向に延びる大径孔部とから構成されるマイクロポアが挙げられる。

[0048] 具体的には、陽極酸化皮膜表面から深さ方向に10nm～1,000nmのびる小径孔部と、小径孔部の底部と連通し、連通位置から更に深さ方向に20～2,000nmのびる大径孔部とから構成されるマイクロポアが好ましい。

[0049] ー小径孔部ー

小径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、特に限定されないが、35nm以下が好ましく、25nm以下がより好ましく、20nm以下が特に好ましい。下限は特に制限されないが、15nmが好ましい。

小径孔部の平均径は、陽極酸化皮膜表面を倍率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、400nm×600nmの範囲に存在するマイクロポア（大径孔部）の径（直径）を測定し、径の算術平均値を求めることにより算出される。

なお、小径孔部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。

[0050] 小径孔部の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ70nm～1,000nm（以後、深さA'ともいう。）に位置することが好ましい。つまり、小径孔部は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に70nm～1,000nmのびる孔部であることが好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜の断面の写真（15万倍）をとり、25個以上の大径孔部の深さを測定し、算術平均値として算出される。

[0051] 小径孔部の形状は特に限定されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向（厚み方向）に向かって径が大きくなる円錐状が挙げられ、略直

管状が好ましい。また、小径孔部の底部の形状は特に限定されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

小径孔部の内径は特に制限されないが、開口部の径と同程度の大きさか、又は開口部の径よりも小さいことが好ましい。なお、小径孔部の内径は、開口部の径と1 nm～10 nm程度の差があってもよい。

[0052] ー大径孔部ー

大径孔部は、小径孔部の底部と連通して、連通位置より更に深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。ひとつの大径孔は、通常、2つ以上の小径孔部がひとつの大径孔部の底部と連通していてもよい。

大径孔部の連通位置における平均径は、20 nm～400 nmが好ましく、40 nm～300 nmがより好ましく、50 nm～200 nmが更に好ましく、50 nm～100 nmが特に好ましい。

[0053] 大径孔部の平均径は、陽極酸化皮膜表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400 nm×600 nmの範囲に存在するマイクロポア（大径孔部）の径（直径）を測定し、径の算術平均値を求めることにより算出される。なお、小径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜上部（小径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜表面を上記FE-SEMで観察して、大径孔部の平均径を求めてもよい。

なお、大径孔部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。

[0054] 大径孔部の底部は、上記の小径孔部との連通位置（上述した深さA'に該当）から更に深さ方向に20 nm～2,000 nmのびた場所に位置することが好ましい。言い換えると、大径孔部は、上記小径孔部との連通位置から更に深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、大径孔部の深さは20 nm～2,000 nmが好ましく、100 nm～1,500 nmがより好ましく、200 nm～1,000 nmが特に好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜の断面の写真（15万倍）をとり、25個以上の大径孔部の深さを測定し、算術平均値として算出される。

[0055] 大径孔部の形状は特に限定されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。また、大径孔部の底部の形状は特に限定されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

大径孔部の内径は特に制限されないが、連通位置における径と同程度の大きさか、又は上記径よりも小さくても大きくてもよい。なお、大径孔部の内径は、通常、開口部の径と1nm～10nm程度の差があってもよい。

[0056] 機上現像型平版印刷版原版においては、画像視認性向上の観点から、アルミニウム支持体の陽極酸化皮膜表面（上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層が形成される側の表面）における明度が高いことが有用である。

平版印刷版の印刷工程においては、通常、印刷版を印刷機に取り付ける前に目的通りの画像記録がなされているかを確認する目的で、検版作業が行われる。機上現像型平版印刷版原版においては、画像露光された段階で画像を確認することが求められるため、画像露光部にいわゆる焼き出し画像を生じさせる手段が適用される。

画像露光された機上現像型平版印刷版原版の画像部の見易さ（画像視認性）を定量的に評価する方法として、画像露光部の明度と未露光部の明度を測定し、両者の差を求める方法が挙げられる。ここで、明度としては、CIE L*a*b*表色系における明度L*の値を用いることができ、測定は、色彩色差計（SpectroEye、エックスライト（株）製）を用いて行うことができる。測定により得られた画像露光部の明度と未露光部の明度との差が大きい程、画像部が見易いこととなる。

画像露光部の明度と未露光部の明度との差を大きくするためには、陽極酸化皮膜表面のCIE L*a*b*表色系における明度L*の値が大きいことが有効であることが判明した。即ち、明度L*の値は60～100であることが好ましく、70～100であることが好ましい。

[0057] 陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体は、必要に応じて、上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層が形成される側とは反対側の面に、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などを含むバックコート層を有していてもよい。

[0058] (陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造)

陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体は公知の方法を用いて製造することができる。陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法は、特に限定されるものではない。陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法の好ましい形態としては、アルミニウム板に粗面化処理を施す工程（粗面化処理工程）、粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程（陽極酸化処理工程）、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（ポアワイド処理工程）を含む方法が挙げられる。

[0059] 以下に、各工程を詳細に説明する。

[0060] <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。粗面化処理工程は、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、実施しなくてもよい。

[0061] 粗面化処理は、電気化学的粗面化処理のみを施してもよいが、電気化学的粗面化処理と機械的粗面化処理及び化学的粗面化処理の少なくとも一つとを組み合わせることもよい。

機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせる場合には、機械的粗面化処理の後に、電気化学的粗面化処理を施すことが好ましい。

[0062] 電気化学的粗面化処理は、硝酸や塩酸の水溶液中で施すことが好ましい。

[0063] 機械的粗面化処理は、一般的には、アルミニウム板の表面を表面粗さ R_a

: 0.35 ~ 1.0 μm とすることを目的として施される。

機械的粗面化処理の諸条件は特に限定されないが、例えば、特公昭50-40047号公報に記載されている方法に従って施すことができる。機械的粗面化処理は、パミストン懸濁液を使用したブラシグレイン処理により施したり、転写方式で施したりすることができる。

また、化学的粗面化処理も特に限定されず、公知の方法に従って施すことができる。

[0064] 機械的粗面化処理の後には、以下の化学エッチング処理を施すことが好ましい。

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

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

[0065] アルカリ溶液に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、メタケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、グルコン酸ソーダなどが好適に挙げられる。

アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含有してもよい。アルカリ溶液のアルカリ剤の濃度は、0.01質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。

更に、アルカリ溶液の温度は室温以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、また、80℃以下が好ましく、75℃以下がより好ましい。

[0066] エッチング量は、0.01 g / m^2 以上が好ましく、0.05 g / m^2 以上がより好ましく、また、30 g / m^2 以下が好ましく、20 g / m^2 以下がよ

り好ましい。

処理時間は、エッチング量に対応して2秒～5分が好ましく、生産性向上の点から2～10秒がより好ましい。

[0067] 機械的粗面化処理後にアルカリエッチング処理を施した場合、アルカリエッチング処理により生じる生成物を除去するために、低温の酸性溶液を用いて化学エッチング処理（以下、「デスマット処理」ともいう。）を施すことが好ましい。

酸性溶液に用いられる酸は、特に限定されないが、例えば、硫酸、硝酸、塩酸が挙げられる。酸性溶液の濃度は1～50質量%が好ましい。酸性溶液の温度は20～80℃が好ましい。酸性溶液の濃度および温度がこの範囲であると、アルミニウム支持体を用いた平版印刷版における耐ポツ状汚れ性能がより向上する。

[0068] 粗面化処理工程の好ましい態様を以下に例示する。

ー態様S Aー

（1）から（8）に示す処理をこの順に実施する態様。

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

（2）酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1デスマット処理）

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

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

（5）酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第2デスマット処理）

（6）塩酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理（第2電気化学的粗面化処理）

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

（8）酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第3デスマット処理）

[0069] ー 態様 S B ー

(11) から (15) に示す処理をこの順に実施する態様。

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

(12) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第4 デスマット処理)

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

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

(15) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第5 デスマット処理)

[0070] 上記態様 S A の (1) の処理前、又は、態様 S B の (11) の処理前に、必要に応じて、機械的粗面化処理を実施してもよい。

[0071] 第1 アルカリエッチング処理及び第4 アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0072] 態様 S A における第1 電気化学的粗面化処理で用いる硝酸を主体とする水溶液としては、直流又は交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、又は、硝酸アンモニウムなどを添加して得られる水溶液が挙げられる。

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

[0073] 電気化学的粗面化処理の交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、又は三角波などを用いることができる。周波数は $0.1\text{ Hz} \sim 250\text{ Hz}$ が好ましい。

図1は、電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

図1において、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p は電流が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流である。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p は $1\text{ msec} \sim 10\text{ msec}$ が好ましい。電気化学的粗面化処理に用いる交流の1サイクルの条件は、アルミニウム板のアノード反応時間 t_a とカソード反応時間 t_c の比 t_c/t_a が $1 \sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電気量 Q_c とアノード時の電気量 Q_a の比 Q_c/Q_a が $0.3 \sim 20$ 、アノード反応時間 t_a が $5\text{ msec} \sim 1,000\text{ msec}$ の範囲にあることが好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側 I_a 及びカソードサイクル側 I_c が共に $10 \sim 200\text{ A/dm}^2$ が好ましい。 I_c/I_a は $0.3 \sim 20$ が好ましい。電気化学的粗面化処理が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は $25\text{ C/dm}^2 \sim 1,000\text{ C/dm}^2$ が好ましい。

[0074] 交流を用いた電気化学的粗面化処理には図2に示した装置を用いることができる。

図2は、交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

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

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

[0075] 第2アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の平版印刷版原版が製造しやすい点で、 $1.0\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $2.0\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0076] 第3アルカリエッチング処理及び第5アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の平版印刷版原版が製造しやすい点で、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 0.8\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ g/m}^2 \sim 0.3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0077] 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1～第5デスマット処理）では、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、又は、これらの2以上の酸を含む混酸を含む酸性水溶液が好適に用いられる。

酸性水溶液における酸の濃度は $0.5\text{ 質量}\% \sim 60\text{ 質量}\%$ が好ましい。

[0078] <陽極酸化処理工程>

陽極酸化処理工程は、上記粗面化処理が施されたアルミニウム板に陽極酸化処理を施すことにより、アルミニウム板の表面にアルミニウムの酸化皮膜を形成する工程である。陽極酸化処理によりアルミニウム板の表面に、マイクロポアを有するアルミニウムの陽極酸化皮膜が形成される。

陽極酸化処理は、この分野で従来から知られている方法に従って、所望とするマイクロポアの形状などを考慮して、適宜製造条件を設定することにより行うことができる。

[0079] 陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、シュウ酸などの水溶液を主

に電解液として用いることができる。場合によっては、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸などまたはこれらの二種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液を用いることもできる。電解液中でアルミニウム板に直流または交流を流すと、アルミニウム板表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。電解液にはアルミニウムイオンが含まれていてもよい。アルミニウムイオンの含有量は特に限定されないが $1 \sim 10 \text{ g/L}$ が好ましい。

[0080] 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、一般的には、電解液の濃度が $1 \sim 80$ 質量%（好ましくは $5 \sim 20$ 質量%）、液温 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ （好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ ）、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ （好ましくは $5 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ ）、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ （好ましくは $5 \sim 50 \text{ V}$ ）、電解時間 $1 \sim 100$ 秒（好ましくは $5 \sim 60$ 秒）の範囲が適当である。

[0081] 英国特許第1, 412, 768号明細書に記載されている、硫酸中にて高電流密度で陽極酸化する方法は陽極酸化処理の好ましい一例である。

[0082] 陽極酸化処理は複数回行うこともできる。各陽極酸化処理において使用する電解液の種類、濃度、液温、電流密度、電圧、電解時間などの条件の1つ以上を変更することができる。陽極酸化処理の回数が2の場合、最初の陽極酸化処理を第1陽極酸化処理、2回目の陽極酸化処理を第2陽極酸化処理ということもある。第1陽極酸化処理と第2陽極酸化処理を行うことにより、異なる形状を有する陽極酸化皮膜を形成することができ、印刷性能に優れた平版印刷版原版を提供することが可能となる。

更に、陽極酸化処理に引き続いて下記のポアワイド処理を行い、その後再度陽極酸化処理を行うこともできる。この場合、第1陽極酸化処理、ポアワイド処理、第2陽極酸化処理を行うこととなる。

上記の第1陽極酸化処理、ポアワイド処理、第2陽極酸化処理を行う方法を利用することにより、前述の陽極酸化皮膜表面から深さ方向に延びる大径孔部と、大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ方向に延びる小径孔部とから構成されるマイクロポアを形成することができる。

[0083] ＜ポアワイド処理工程＞

ポアワイド処理工程は、上記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。このポアワイド処理により、マイクロポアの径が拡大され、より大きな平均径を有するマイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成される。

[0084] ポアワイド処理は、上記陽極酸化処理工程により得られたアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させることにより行うことができる。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、浸せき法が好ましい。

[0085] ポアワイド処理工程においてアルカリ水溶液を使用する場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.1～5質量％が好ましい。アルカリ水溶液のpHを11～13に調整し、10～70℃（好ましくは20～50℃）の条件下で、アルミニウム板をアルカリ水溶液に1～300秒（好ましくは1～50秒）接触させることが適当である。この際、アルカリ処理液中に炭酸塩、硼酸塩、燐酸塩などの多価弱酸の金属塩を含んでもよい。

[0086] ポアワイド処理工程において酸水溶液を使用する場合、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などの無機酸またはこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。酸水溶液の濃度は、1～80質量％が好ましく、5～50質量％がより好ましい。酸水溶液の液温5～70℃（好ましくは10～60℃）の条件下で、アルミニウム板を酸水溶液に1～300秒（好ましくは1～150秒）接触させることが適当である。

アルカリ水溶液又は酸水溶液中にはアルミニウムイオンが含まれていてもよい。アルミニウムイオンの含有量は特に限定されないが、1～10g/Lが好ましい。

[0087] 陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法は、上記ポアワイド処理工程の後に親水化処理を施す親水化処理工程を含んでいてもよい。親水

化処理には、特開2005-254638号公報の段落0109～0114に記載される公知の方法を使用することができる。

[0088] 親水化処理は、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリなどのアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬する方法、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成する方法などにより行うことが好ましい。

[0089] ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリなどのアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

[0090] [HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層]

平版印刷版原版を構成する、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層（以下、「特定構成層」ともいう。）について記載する。

特定構成層は、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含有する。

[0091] (HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤)

特定構成層は、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤（以下、「特定赤外線吸収剤」ともいう。）を含有する。

[0092] 赤外線吸収剤は、赤外線により励起して重合開始剤などに電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。また、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。赤外線吸収剤は $750\sim 1,400\text{ nm}$ の波長域に極大吸収を有することが好ましい。特定赤外線吸収剤としては、HOMOが -5.43 eV 以下の染料又は顔料が挙げられ、染料が好ましく用いられる。

[0093] 染料としては、市販の染料、及び、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）などの文献に記載されている公知の染料が利用できる。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などの染料が挙げられる。

染料のうち、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩が好ましく、シアニン色素がより好ましく、インドレニンシアニン色素が特に好ましい。

[0094] 本発明における化合物のHOMOの計算方法は、以下の方法により行うものとする。まず、計算対象となる化合物における対アニオンは無視する。量子化学計算ソフトウェアGaussian16を用い、構造最適化はDFT(B3LYP/6-31G(d))で行う。

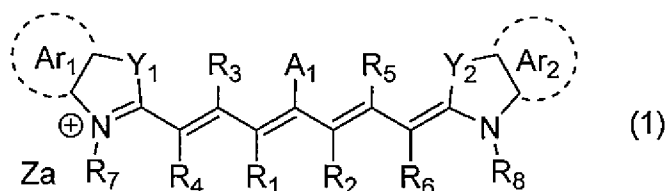
MO（分子軌道）エネルギー計算は、上記構造最適化で得た構造でDFT(B3LYP/6-31+G(d,p)/CPCM(solvent=methanol))で行う。上記MOエネルギー計算で得られたMOエネルギーE_{pre}（単位：hartree）を以下の公式で、本開示においてHOMOの値として用いるE_{aft}（単位：eV）へ変換する。

$$E_{aft} = 0.823161 \times 27.2114 \times E_{pre} - 1.07634$$

なお、27.2114は単にhartreeをeVに変換するための係数であり、0.823161と-1.07634とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOを計算が実測の値に合うように決めた。

[0095] 上記特定赤外線吸収剤は、下記式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0096] [化2]



[0097] R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₁及びR₂は互いに連結して環を形成してもよく、R₃～R₆はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-N

R_0 —又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 A_{r1} 及び A_{r2} はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-X_{11}-L_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基又はトリハロアルキルスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 X_{11} は単結合又はアルキレン基を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Z_a は電荷を中和する対イオンを表す。

—X 式2

X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{14} は、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

[0098] A_{r1} 及び A_{r2} はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。上記ベンゼン環及びナフタレン環上には、 $-X$ 以外の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、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基であることが好ましい。

A_{r1} 及び A_{r2} はそれぞれ独立に、上記の式2で表される基を有していてもよい。

また、式(1)においては、好ましい一態様として、 A_{r1} 及び A_{r2} の少なくとも一方に、上記式2で表される基を有する。好ましい一態様として、耐刷性、及び、HOMO値を下げる観点から、 A_{r1} 及び A_{r2} の両方に、上

記式 2 で表される基を有することが好ましい。

$A r_1$ 及び $A r_2$ の少なくとも一方に、上記式 2 で表される基を複数有していても良い。

[0099] 式 2 における X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、特定赤外線吸収剤の HOMO を下げ、特定赤外線吸収剤の経時での分解を抑制する観点から、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 CN 、又は、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ であることが好ましく、ハロゲン原子、 $-C(=O)-O-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、又は、 $-O-C(=O)-R_{14}$ であることが好ましく、ハロゲン原子、 $-C(=O)-O-R_{11}$ 、又は、 $-O-C(=O)-R_{14}$ であることが更に好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、 $-C(=O)OR_{20}$ であることが特に好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子等が挙げられるが、塩素原子が好ましい。

[0100] X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、酸素原子であることが好ましい。

R_{11} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基であることがより好ましい。

R_{14} は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基であることがより好ましい。

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～12 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基であることが更に好ましい。

R_{20} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、水素原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましい。

[0101] また、上記アルキル基又はアリール基は、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。

[0102] A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-X_{11}-L_1$ 又は $-X$ を表し、特定赤外線吸収剤の経時での分解抑制の観点から、 $-NR_9R_{10}$ 又は $-X_1-X_{11}-L_1$ であることが好ましく、 $-NR_{17}R_{18}$ 、又は $-S-X_{12}-R_{19}$ であることがより好ましい。

[0103] R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基又はトリハロアルキルスルホニル基を表す。

アルコキシカルボニル基におけるアルキル基としては、 R_9 及び R_{10} としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールスルホニル基におけるアリール基としては、 R_9 及び R_{10} としてのアリール基と同様のものを挙げることができる。

トリハロアルキルスルホニル基におけるアルキル基としては、 R_9 及び R_{10} としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

トリハロアルキルスルホニル基としては、例えば、トリフルオロメチルスルホニル基が挙げられる。

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、又はトリハロアルキルスルホニル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましい。

[0104] X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 が炭化水素基又はヘテロアリール

基である場合は、硫黄原子であることが好ましく、 L_1 が熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基であることが好ましい。 L_1 が熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表す場合は、 X_{11} は単結合である。

X_{11} 及び X_{12} はそれぞれ独立に、単結合又はアルキレン基を表し、単結合又は炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、単結合又は炭素数1～3のアルキレン基がより好ましい。

[0105] L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、耐刷性の観点からは、炭化水素基又はヘテロアリール基が好ましく、アリール基又はヘテロアリール基がより好ましく、ヘテロアリール基が更に好ましい。

また、 L_1 は、赤外線露光による画像コントラスト発現の観点からは、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基が好ましい。

熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基については、後述する。

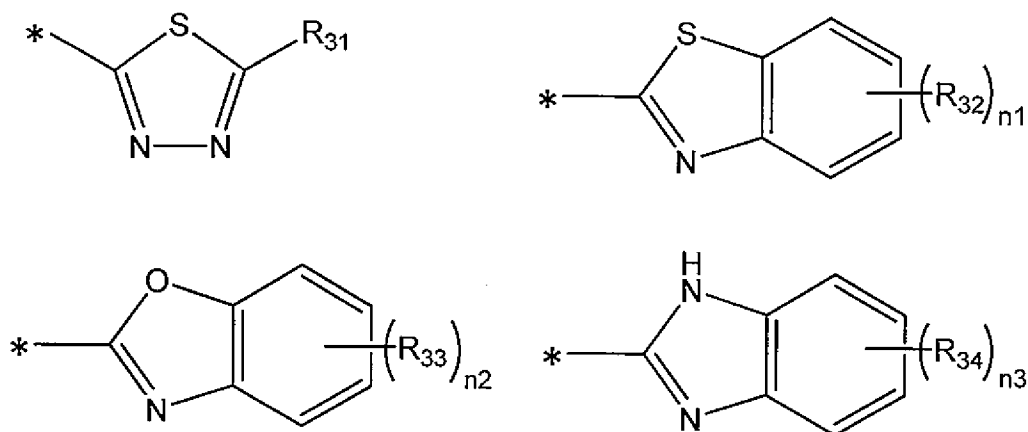
R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、アリール基を表し、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

R_{19} は炭化水素基又はヘテロアリール基を表し、アリール基又はヘテロアリール基が好ましく、ヘテロアリール基がより好ましい。

[0106] L_1 及び R_{19} におけるヘテロアリール基としては、特に限定されないが、下記の基が好ましく挙げられる。

[0107]

[化3]



[0108] R_{31} は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。

$R_{32} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。

$n1 \sim n3$ は、それぞれ独立に1～4の整数を表す。 $n1 \sim n3$ が2～4の整数の場合、複数の R_{32} 、複数の R_{33} 、複数の R_{34} は、それぞれ独立に同一であっても良く、また異なっても良い。

*は結合位置を表す。

[0109] $R_1 \sim R_{10}$ 、 R_0 、及び $R_{31} \sim R_{34}$ におけるアルキル基は、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1～12のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～10のアルキル基が特に好ましい。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、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、及び、2-ノルボルニル基を挙げられる。

これらアルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が特に好ましい。

[0110] また、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。

[0111] R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_0 、及び $R_{31} \sim R_{34}$ におけ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。

また、上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、アルキル基、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。

上記アリール基としては具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メチルチオフェニル基、p-フェニルチオフェニル基等が挙げられる。

これらアリール基の中で、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ナフチル基が好ましい。

[0112] $R_{31} \sim R_{34}$ におけるアルケニル基は、炭素数2～30のアルケニル基が好ましく、炭素数2～15のアルケニル基がより好ましく、炭素数2～10のアルケニ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。

また、上記アルケニル基は、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。

上記アルケニル基としては具体的には、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクヘキセニル基等が挙げられる。

これらアルケニル基の中で、ビニル基、プロペニル基、が好ましい。

[0113] R_1 及び R_2 は、連結して環を形成していることが好ましい。

R_1 及び R_2 が連結して環を形成する場合、好ましい環員数は 5 又は 6 員環が好ましく、6 員環がより好ましい。また、 R_1 及び R_2 が連結して環は、エチレン性不飽和結合を有していてもよい炭化水素環であることが好ましい。

[0114] Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基が好ましく、ジアルキルメチレン基がより好ましい。

R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基であることが好ましい。

[0115] R_7 及び R_8 は、同じ基であることが好ましい。

また、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、直鎖アルキル基又は末端にスルホネート基を有するアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基又は末端にスルホネート基を有するブチル基であることがより好ましい。

また、上記スルホネート基の対カチオンは、式 (1) 中の窒素原子上のカチオンであってもよいし、アルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンであってもよい。

更に、式 (1) で表される化合物の水溶性をさせる観点から、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アニオン構造を有するアルキル基であることが好ましく、カルボキシレート基又はスルホネート基を有するアルキル基であることがより好ましく、末端にスルホネート基を有するアルキル基であることが更に好ましい。

[0116] $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子であることが好ましい。

[0117] Z_a は、電荷を中和する対イオンを表し、アニオン種を示す場合は、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、テトラフェニルボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、過塩素酸塩イオン、スルホンアミドアニオン、スルホンイミドアニオン等が挙げられる。カチオン種を示す場合は、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、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より好ましく、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更に好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はトリアルキルアンモニウムイオンが特に好ましい。

中でも、 Z_a は、炭素原子を含む有機アニオンであることが好ましく、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンであることがより好ましく、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンであることが更に好ましく、スルホンイミドアニオンであることが特に好ましい。

$R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r1} 、 A_{r2} 、 Y_1 及び Y_2 は、アニオン構造やカチオン構造を有していてもよく、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r1} 、 A_{r2} 、 Y_1 及び Y_2 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であるが、例えば、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_0 、 A_1 、 A_{r1} 、 A_{r2} 、 Y_1 及び Y_2 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。

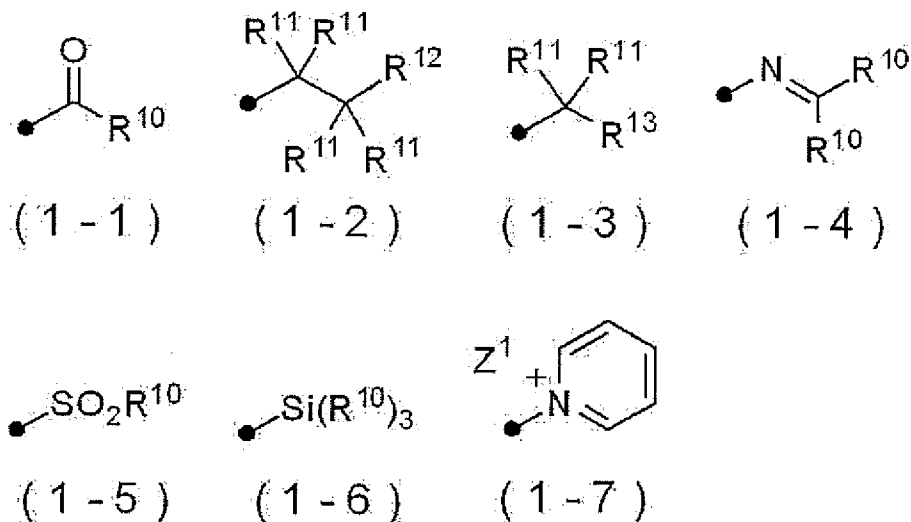
また、式(1)において、 Z_a 以外の部分が電荷的に中性であれば、 Z_a はなくともよい。

[0118] 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

び発色性の観点から、下記式 1-1～式 1-7 のいずれかで表される基であることが好ましく、下記式 1-1～式 1-3 のいずれかで表される基であることがより好ましい。

[0121] [化5]



[0122] 式 1-1～式 1-7 中、●は、式 (1) 中の X_1 との結合部位を表し、 R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ を表し、 R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{12} はアリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-SR^{17}$ 、 $-C(=O)R^{18}$ 、 $-OC(=O)R^{18}$ 又はハロゲン原子を表し、 R^{13} はアリール基、アルケニル基、アルコキシ基又はオニウム基を表し、 $R^{14} \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{18} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ を表し、 Z^1 は電荷を中和する対イオンを表す。

[0123] R^{10} 、 R^{11} 及び $R^{14} \sim R^{18}$ がアルキル基である場合の好ましい態様は、 $R_1 \sim R_{10}$ 及び R_0 におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

R^{10} 及び R^{13} におけるアルケニル基の炭素数は、1～30であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10であることが更に好ましい。

$R^{10} \sim R^{18}$ がアリール基である場合の好ましい態様は、 R_0 におけるアリー

ル基の好ましい態様と同様である。

[0124] 画像形成性、及び発色性の観点から、式 1-1 における R^{10} は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ であることが好ましく、アルキル基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ であることがより好ましく、アルキル基又は $-OR^{14}$ であることが更に好ましく、 $-OR^{14}$ であることが特に好ましい。

また、式 1-1 における R^{10} がアルキル基である場合、上記アルキル基は、 α 位にアリールチオ基又はアルキルオキシカルボニル基を有するアルキル基であることが好ましい。

式 1-1 における R^{10} が $-OR^{14}$ である場合、 R^{14} は、アルキル基であることが好ましく、炭素数 1～8 のアルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基又は t -ブチル基であることが更に好ましく、 t -ブチル基であることが特に好ましい。

[0125] 画像形成性、及び発色性の観点から、式 1-2 における R^{11} は、水素原子であることが好ましい。

また、画像形成性、及び発色性の観点から、式 1-2 における R^{12} は、 $-C(=O)OR^{14}$ 、 $-OC(=O)OR^{14}$ 又はハロゲン原子であることが好ましく、 $-C(=O)OR^{14}$ 又は $-OC(=O)OR^{14}$ であることがより好ましい。式 1-2 における R^{12} が $-C(=O)OR^{14}$ 又は $-OC(=O)OR^{14}$ である場合、 R^{14} は、アルキル基であることが好ましい。

[0126] 画像形成性、及び発色性の観点から、式 1-3 における R^{11} 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、また、式 1-3 における少なくとも 1 つの R^{11} が、アルキル基であることがより好ましい。

また、 R^{11} におけるアルキル基は、炭素数 1～10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3～10 のアルキル基であることがより好ましい。

更に、 R^{11} におけるアルキル基は、分岐を有するアルキル基、又は、シクロアルキル基であることが好ましく、第二級又は第三級アルキル基、又は、シクロアルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基、又は、*t*-ブチル基であることが更に好ましい。

また、画像形成性、及び発色性の観点から、式 1-3 における R^{13} は、アリール基、アルコキシ基又はオニウム基であることが好ましく、*p*-ジメチルアミノフェニル基又はピリジニウム基であることがより好ましく、ピリジニウム基であることが更に好ましい。

R^{13} におけるオニウム基としては、ピリジニウム基、アンモニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。オニウム基は、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、スルホ基、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が、アルキル基、アリール基及びこれらを組み合わせた基であることが好ましい。

中でも、ピリジニウム基が好ましく、*N*-アルキル-3-ピリジニウム基、*N*-ベンジル-3-ピリジニウム基、*N*-(アルコキシポリアルキレンオキシアルキル)-3-ピリジニウム基、*N*-アルコキシカルボニルメチル-3-ピリジニウム基、*N*-アルキル-4-ピリジニウム基、*N*-ベンジル-4-ピリジニウム基、*N*-(アルコキシポリアルキレンオキシアルキル)-4-ピリジニウム基、*N*-アルコキシカルボニルメチル-4-ピリジニウム基、又は、*N*-アルキル-3, 5-ジメチル-4-ピリジニウム基がより好ましく、*N*-アルキル-3-ピリジニウム基、又は、*N*-アルキル-4-ピリジニウム基が更に好ましく、*N*-メチル-3-ピリジニウム基、*N*-オクチル-3-ピリジニウム基、*N*-メチル-4-ピリジニウム基、又は、*N*-オクチル-4-ピリジニウム基が特に好ましく、*N*-オクチル-3-ピリジニウム基、又は、*N*-オクチル-4-ピリジニウム基が最も好ましい。

また、 R^{13} がピリジニウム基である場合、対アニオンとしては、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、過塩

素酸塩イオン等が挙げられ、*p*-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。

[0127] 画像形成性、及び発色性の観点から、式1-4における R^{10} は、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、2つの R^{10} のうち、一方がアルキル基、他方がアリール基であることがより好ましい。

画像形成性、及び発色性の観点から、式1-5における R^{10} は、アルキル基又は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、*p*-メチルフェニル基であることが更に好ましい。

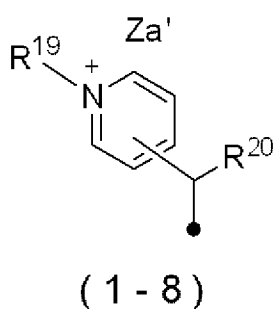
画像形成性、及び発色性の観点から、式1-6における R^{10} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、メチル基又はフェニル基であることがより好ましい。

画像形成性、及び発色性の観点から、式1-7における Z^1 は、電荷を中和する対イオンであればよく、化合物全体として、上記 Z^a に含まれてもよい。

Z^1 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、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、*p*-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

[0128] また、上記熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基は、式1-8で表される基であることが特に好ましい。

[0129] [化6]



[0130] 式1-8中、●は、式(1)中の X_1 との結合部位を表し、 R^{19} 及び R^{20} は

それぞれ独立に、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。

[0131] 式 1-8 におけるピリジニウム環と R^{20} を含む炭化水素基との結合位置は、ピリジニウム環の 3 位又は 4 位であることが好ましく、ピリジニウム環の 4 位であることがより好ましい。

R^{19} 及び R^{20} におけるアルキル基は、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。

また、上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルコキシ基、及び、末端アルコキシポリアルキレンオキシ基が好ましく挙げられる。

R^{19} は、炭素数 1～12 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数 1～8 の直鎖アルキル基であることが更に好ましく、メチル基又は n -オクチル基であることが特に好ましい。

R^{20} 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 3～8 の分岐アルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基又は t -ブチル基であることが更に好ましく、イソプロピル基であることが特に好ましい。

$Z a'$ は、電荷を中和する対イオンであればよく、化合物全体として、上記 $Z a$ に含まれてもよい。

$Z a'$ 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、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、 p -トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

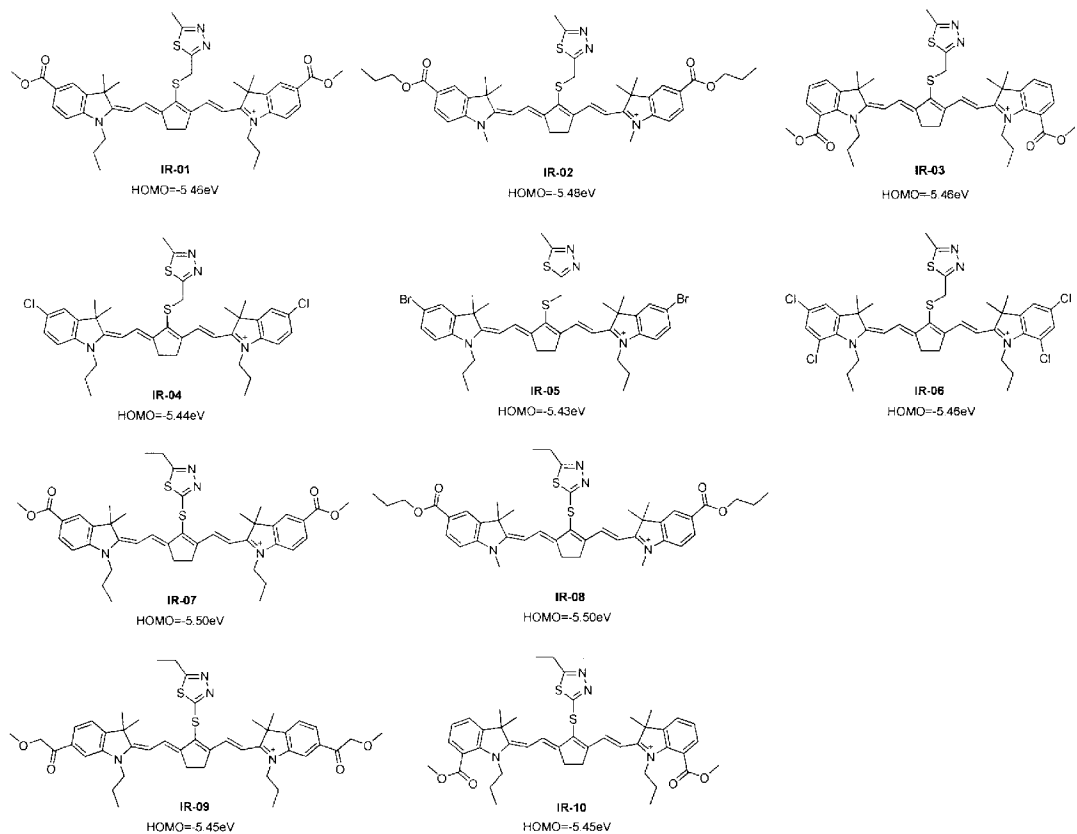
[0132] 以下に特定赤外線吸収剤の好ましい具体例として、母核構造 I R-1～I R-17、I R-20～I R-37、対アニオン A-1～A-4 及び対カチオン C-1～C-3 を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

また、母核構造について、HOMOの値を示す。

なお、特定赤外線吸収剤の具体例は、母核構造ⅠR-1～ⅠR-15、ⅠR-24～ⅠR-37と、対アニオンA-1～A-4とをそれぞれ1つずつ組み合わせた化合物、並びに、母核構造ⅠR-20～ⅠR-23と対カチオンC-1～C-3とをそれぞれ1つずつ組み合わせた化合物である。

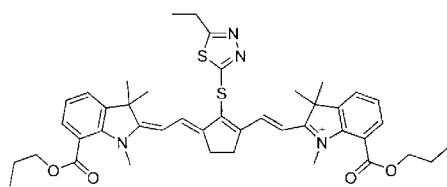
母核構造ⅠR-16、ⅠR-17は、対アニオンを有さない。

[0133] [化7]

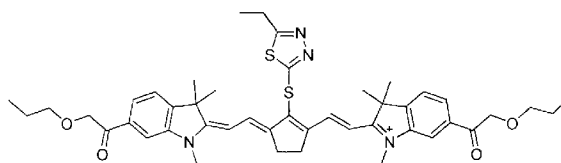


[0134]

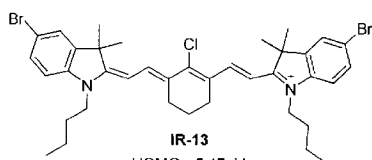
[化8]



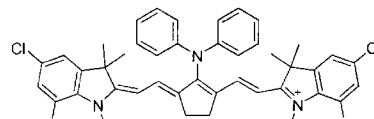
IR-11
HOMO=-5.50eV



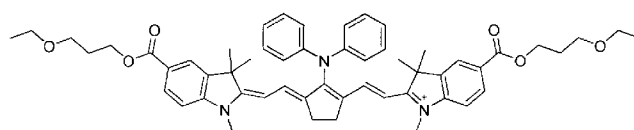
IR-12
HOMO=-5.46eV



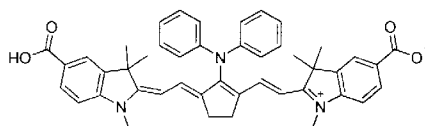
IR-13
HOMO=-5.47eV



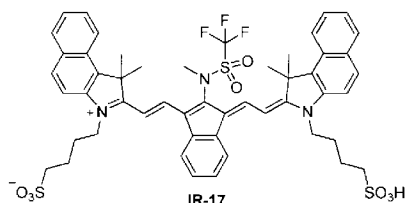
IR-14
HOMO=-5.45eV



IR-15
HOMO=-5.45eV



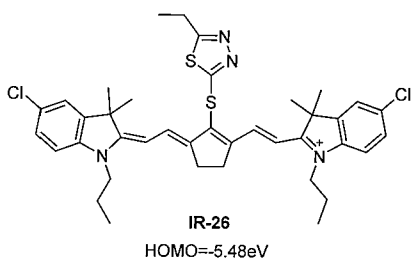
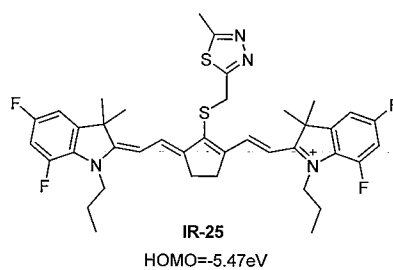
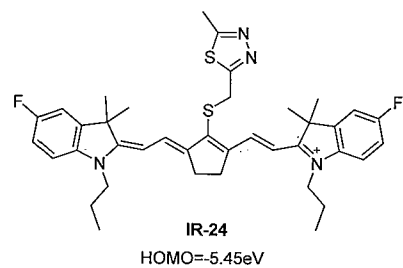
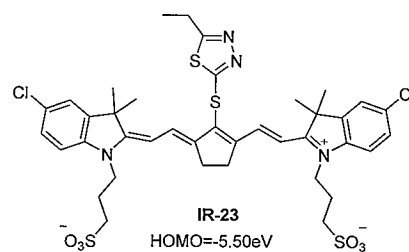
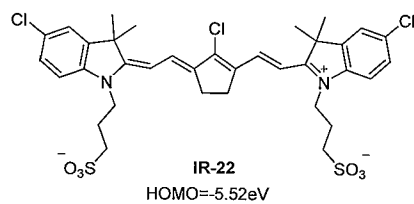
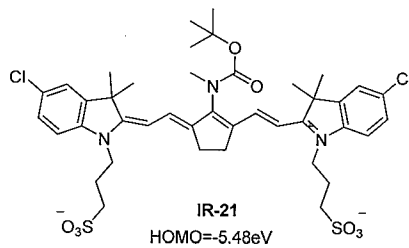
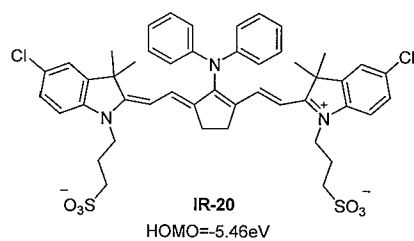
IR-16
HOMO=-5.45eV



IR-17
HOMO=-5.56eV

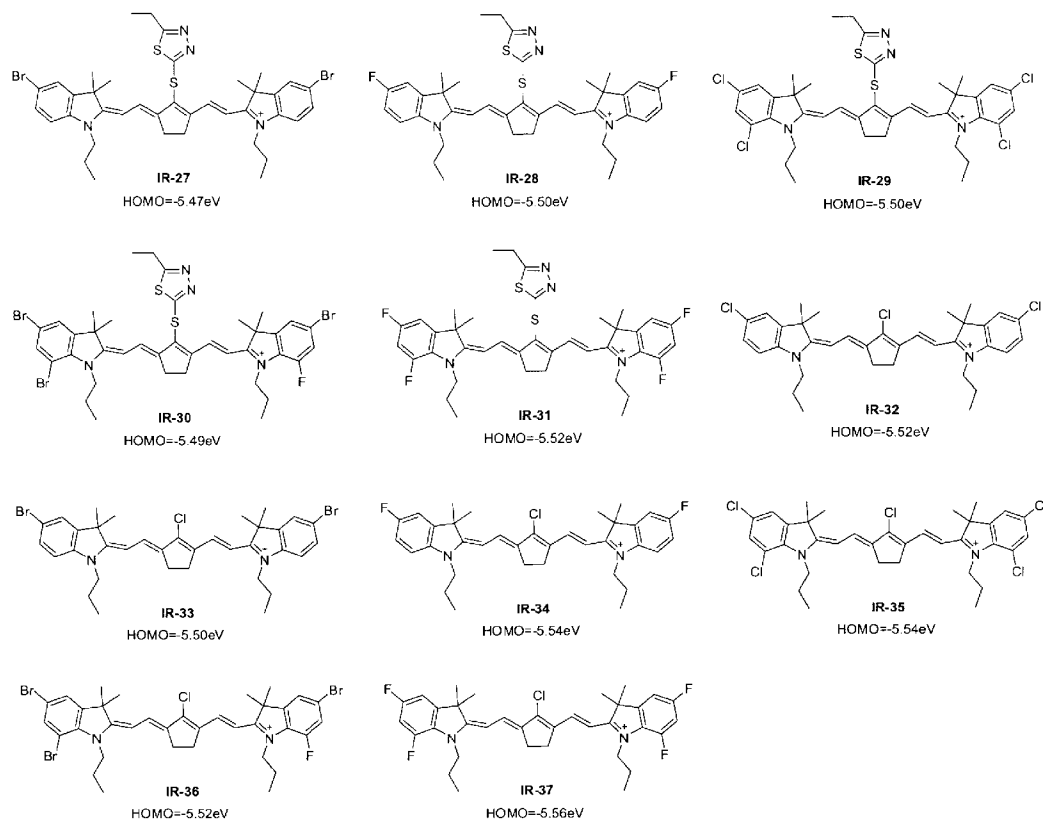
[0135]

[化9]



[0136]

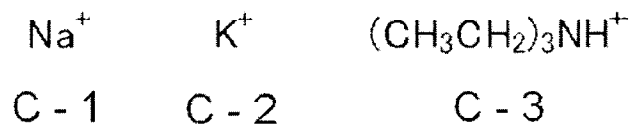
[化10]



[0137] [化11]



[0138] [化12]



[0139] 特定赤外線吸収剤のHOMOは-5.43eV以下である。特定赤外線吸収剤は、より低いHOMOエネルギー準位を有することが、特定赤外線吸収剤の経時での分解抑止の観点で好ましい。

特定赤外線吸収剤のHOMOは-5.45eV以下であることがより好ま

しく、 -5.47 eV 以下であることが更に好ましい。

特定赤外線吸収剤のHOMOの下限值は特に限定されないが、通常、 -5.60 eV である。

[0140] 特定赤外線吸収剤は、市販品でもよく、公知の作製方法を参照し、作成することができる。例えば、特定赤外線吸収剤が式(1)で表される化合物である場合、その作製方法は、特に制限はなく、公知のシアニン色素の作製方法を参照し、作製することができる。また、国際公開第2016/027886号に記載の方法も好適に用いることができる。

[0141] 特定赤外線吸収剤は、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。

特定構成層における特定赤外線吸収剤の含有量は、特定構成層の全固形分中、 $0.05\sim 30$ 質量%が好ましく、 $0.1\sim 20$ 質量%がより好ましく、 $0.2\sim 10$ 質量%が更に好ましい。

[0142] 特定構成層は、特定赤外線吸収剤を含有する少なくとも一つの層であるから、平版印刷版原版を構成する層、例えば、画像記録層、下塗り層、又は保護層が特定赤外線吸収剤を含有する場合、当該層は特定構成層に該当する。

好ましい態様として、特定赤外線吸収剤を含む少なくとも一つの層が画像記録層である。

好ましい態様として、特定赤外線吸収剤を含む少なくとも一つの層が、保護層である。

特定赤外線吸収剤を含む少なくとも一つの層は1層又は2層以上であっても良い。

[0143] 本発明にかかる積層体を構成する平版印刷版原版において、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも一つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

上記赤外線吸収剤を含む少なくとも一つの層は、上記特定構成層である。

一つの態様として、本発明にかかる積層体を構成する平版印刷版原版にお

いて、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側における最外層表面（以下、「A面」ということもある）の算術平均高さ S_a が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

別の態様として、本発明にかかる積層体を構成する平版印刷版原版において、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の反対側における最外層表面（以下、「B面」ということもある）の算術平均高さ S_a が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

別の態様として、本発明にかかる積層体を構成する平版印刷版原版において、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の反対側における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0144] 支持体を基準に特定構成層側の反対側における最外層表面は、反対側にバックコート層を有する場合には、バックコート層の表面であり、反対側に層を有さない場合には、支持体表面である。

例えば、後述する突起物を形成する場合、平版印刷版原版は、上記バックコート層が、最外層であり、かつ上記バックコート層の上に高分子化合物を含む複数の突起物を有していてもよいし、上記支持体が、最外層であり、かつ上記支持体の上に高分子化合物を含む複数の突起物を有していてもよい。

[0145] 支持体を基準に特定構成層側における最外層表面は、画像記録層又は保護層が最外層の場合、画像記録層の表面又は保護層の表面である。

例えば、後述する突起物を形成する場合、平版印刷版原版は、上記画像記録層又は保護層が、最外層であり、かつ上記画像記録層又は保護層の上に高分子化合物を含む複数の突起物を有していてもよい。

[0146] 支持体を基準に特定構成層側の反対側における最外層表面の算術平均高さ S_a は、より好ましくは $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 7\ \mu\text{m}$ である。

支持体を基準に特定構成層側における最外層表面の算術平均高さ S_a は、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

[0147] 最外層表面における算術平均高さ S_a の測定は、ISO 25178に記載の方法に準じて行う。すなわち、菱化システム（株）製のマイクロマップ MM3200-M100を用いて、同一サンプルから3か所以上選択して測定し、それらの平均値を算術平均高さ S_a とする。測定範囲に関しては、サンプル表面からランダムに選んだ $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の範囲を測定する。

[0148] 最外層表面の算術平均高さ S_a が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ との要件を達成するためには、最外層が凹凸を有する形状を形成することが好ましい。

具体的には、例えば、最外層が、平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である粒子を含む態様（態様1）、及び最外層の上に高分子化合物を主成分として含む複数の突起物を有する態様（態様2）が挙げられる。ここで、主成分とは、含有比率（質量%）が最も高い成分を意味する。

態様1として最外層に隣接する下の層が平均粒子径 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である粒子を含む態様でもよい。

[0149] 態様1において、平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である粒子は、特に制限はないが、有機樹脂粒子及び無機粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子であることが好ましい。

[0150] 有機樹脂粒子としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリスチレン及びその誘導体、ポリアミド類、ポリイミド類、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、などのポリオレフィン類、ポリウレタン類、ポリウレア類、ポリエステル類などの合成樹脂からなる粒子、及び、キチン、キトサン、セルロース、架橋澱粉、架橋セルロースなどの天然高分子からなる粒子などが好ましく挙げられる。

中でも、合成樹脂粒子は、粒子サイズ制御が容易であること、表面改質により所望の表面特性を制御し易いことなどの利点がある。

[0151] 有機樹脂粒子の製造方法については、ポリメチルメタクリレート（PMM A）のような比較的硬い樹脂では、破砕法による微粒子化も可能であるが

、乳化懸濁重合法により粒子を合成する方法が、粒子径制御の容易性、精度から好ましく採用されている。

有機樹脂粒子の製造方法は、「超微粒子と材料」日本材料科学会編、裳華房、1993年発刊、「微粒子・粉体の作製と応用」川口春馬監修、シーエムシー出版、2005年発刊などに詳細に記載されている。

[0152] 有機樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、綜研化学（株）製、架橋アクリル樹脂MX-40T、MX-80H3wT、MX-150、MX-180TA、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC、スチリル樹脂系のSX-350H、SX-500H、積水化成工業（株）製アクリル樹脂MBX-5、MBX-8、MBX-12MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17、SSX-101、SSX-102、SSX-104、SSX-105、三井化学（株）製ポリオレフィン樹脂、ケミパールW100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100、根上工業（株）製アートパールJ-6PE、J-7PSなどが挙げられる。

[0153] 無機粒子としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カーボンブラック、グラファイト、 BaSO_4 、 ZnS 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 ZnO 、 CaO 、 WS_2 、 MoS_2 、 MgO 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOH}$ 、 SiC 、 CeO_2 、BN、 SiN 、 MoC 、BC、WC、チタンカーバイド、コランダム、人造ダイヤモンド、石榴石、ガーネット、珪石、トリボリ、珪藻土、ドロマイトなどが挙げられる。

[0154] 上記粒子は、親水性表面を有する粒子であることが好ましい。親水性表面を有する粒子は、親水性表面を有する有機樹脂粒子及び親水性表面を有する無機粒子を含む。

親水性表面を有する有機樹脂粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアよりなる群から選ばれる少なくとも1種の無機化合物で被覆された有機樹脂粒子が好ましく、シリカで被覆された有機樹脂粒子が特に好ましい。

親水性表面を有する有機樹脂粒子を構成する有機樹脂は、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂及びメラミン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。

[0155] 以下に、親水性表面を有する有機樹脂粒子について、シリカで被覆された有機樹脂粒子（以下、「シリカ被覆有機樹脂粒子」ともいう。）を例として詳細に説明するが、親水性表面を有する有機樹脂粒子はこれに限定されるものではない。

[0156] シリカ被覆有機樹脂粒子は、有機樹脂からなる粒子をシリカで表面被覆した粒子である。コアを構成する有機樹脂粒子は、空気中の湿分や、温度によって、軟化したり、べとついたりすることがないことが好ましい。

シリカ被覆有機樹脂粒子における有機樹脂粒子を構成する有機樹脂としては、例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

[0157] シリカ被覆有機樹脂粒子の表面を被覆するシリカ層を形成する材料としては、アルコキシシロキサン系化合物の縮合物などのアルコキシシリル基を有する化合物、特に、シロキサン系材料、具体的には、シリカゾル、コロイダルシリカ、シリカナノ粒子などのシリカ粒子などが好ましく挙げられる。

シリカ被覆有機樹脂粒子の構成は、有機樹脂粒子表面にシリカ粒子が固体成分として付着している構成であっても、アルコキシシロキサン系化合物を縮合反応させて有機樹脂粒子表面にシロキサン系化合物層を形成した構成であってもよい。

[0158] シリカは必ずしも有機樹脂粒子表面全域を被覆している必要はなく、少な

くとも有機樹脂粒子の全質量に対し、0.5質量%以上の量で表面を被覆していることが好ましい。すなわち、有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在することで、有機粒子表面における、共存する水溶性高分子、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）との親和性の向上が達成され、外部応力を受けた場合でも粒子の脱落が抑制され、優れた耐キズ性、合紙なし積層時の剥離容易性を維持することができる。このため、「シリカ被覆」とは、このように有機樹脂粒子の表面の少なくとも一部にシリカが存在する状態をも包含するものである。

シリカの表面被覆状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）などによる形態観察により確認することができる。また、シリカの被覆量は、蛍光X線分析などの元素分析によりSi原子を検知し、そこに存在するシリカの量を算出することで確認することができる。

[0159] シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法は特に制限はなく、シリカ粒子あるいはシリカ前駆体化合物を、有機樹脂粒子の原料となるモノマー成分と共存させて有機樹脂粒子形成と同時にシリカ表面被覆層を形成させる方法であってもよく、また、有機樹脂粒子を形成した後、シリカ粒子を物理的に表面に付着させ、その後、固定化する方法であってもよい。

[0160] 以下に、シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法の1例を挙げる。まず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸などの水溶性高分子やリン酸カルシウム、炭酸カルシウムなどの無機系懸濁剤などから適宜選択される懸濁安定剤を含む水中に、シリカと、原料樹脂（より具体的には、上記有機樹脂を構成する、懸濁重合が可能なモノマー、懸濁架橋が可能なプレポリマー、又は樹脂液などの原料樹脂）とを添加、攪拌、混合して、シリカと原料樹脂とを分散させた懸濁液を調製する。その際、懸濁安定剤の種類、その濃度、攪拌回転数などを調節することにより、目的の粒径を有する懸濁液を形成することができる。次いで、この懸濁液を加温して反応を開始させ、樹脂原料を、懸濁重合又は懸濁架橋させることにより樹脂粒子を生成させる。このとき、共存するシリカが重合或いは架橋反応により硬化する樹脂粒

子に、特に、その物性に起因して樹脂粒子表面近傍に、固定化される。その後、懸濁液を固液分離し、洗浄により粒子に付着している懸濁安定剤を除去し、乾燥させる。かくして、シリカが固定化された所望粒径の略球状のシリカ被覆有機樹脂粒子が得られる。

[0161] このように、懸濁重合又は懸濁架橋の際に条件を制御して所望の粒径のシリカ被覆有機樹脂粒子を得ることもできるし、このような制御を厳密に行うことなくシリカ被覆有機樹脂粒子を生成した後、メッシュ濾過法などにより所望の大きさのシリカ被覆有機粒子を得ることもできる。

[0162] 上記方法によりシリカ被覆有機粒子を製造する際の混合物における原料の添加量などについては、例えば、原料樹脂とシリカとの総量が100質量部の場合、まず、分散媒である水200～800質量部に懸濁安定剤0.1～20質量部を添加し、十分に溶解又は分散させ、その液中に、上記100質量部の原料樹脂とシリカとの混合物を投入し、分散粒子が所定の粒度になるように攪拌速度を調整しながら攪拌し、この粒度調整を行った後に液温を30～90℃に昇温し、1～8時間反応させる態様が好ましく挙げられる。

[0163] シリカ被覆有機樹脂粒子の製造方法については、上記した方法はその1例であり、例えば、特開2002-327036号公報、特開2002-173410号公報、特開2004-307837号公報及び特開2006-38246号公報などに詳細に記載された方法により得られるシリカ被覆有機樹脂粒子も本発明に好適に使用することができる。

[0164] また、シリカ被覆有機樹脂粒子は市販品としても入手可能である。具体的には、シリカ／メラミン複合粒子としては、日産化学工業（株）製オプトビーズ2000M、オプトビーズ3500M、オプトビーズ6500M、オプトビーズ10500M、オプトビーズ3500S、オプトビーズ6500Sが挙げられる。シリカ／アクリル複合粒子としては、根上工業（株）製アートパールG-200透明、アートパールG-400透明、アートパールG-800透明、アートパールGR-400透明、アートパールGR-600透明、アートパールGR-800透明、アートパールJ-7Pが挙げられる。

シリカ／ウレタン複合粒子としては、根上工業（株）製アートパールC-400透明、C-800透明、P-800T、U-600T、U-800T、CF-600T、CF800T、大日精化工業（株）製ダイナミックビーズCN5070D、ダンプラコートTHUが挙げられる。

[0165] 以上、シリカ被覆有機樹脂粒子を例として、有機樹脂粒子について説明したが、アルミナ、チタニア又はジルコニアで被覆された有機樹脂粒子についても、シリカの代りにアルミナ、チタニア又はジルコニアを用いることにより同様に実施することができる。

[0166] 上記粒子の形状は、真球状形状が好ましいが、平板形状又は投影図が楕円形状となるような、いわゆる紡錘形状であってもよい。

[0167] 態様1において、上記粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ である。

[0168] 粒子の平均粒子径は、体積平均粒径を意味し、体積平均粒径の測定は、レーザー回折・散乱式粒度分布計により測定する。具体的には、粒度分布測定装置「マイクロトラックMT-3300II」（日機装（株）製）を用いて測定し、このとき得られたメジアン径(D50)を平均粒子径とする。

他の粒子についても、特に断りのない限り、上記測定方法により平均粒子径を測定する。

[0169] 態様1において、平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である粒子の面内密度は $10,000 \text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。面内密度は、より好ましくは $100 \sim 5000 \text{個}/\text{mm}^2$ 、更に好ましくは $100 \sim 3000 \text{個}/\text{mm}^2$ である。

[0170] 面内密度は、平版印刷版原版の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することによって確認することができる。具体的には走査型電子顕微鏡（SEM）で平版印刷版原版の表面を5箇所観察して粒子の個数をカウントし、観察視野面積 mm^2 当たりの粒子個数に変換し、その平均値を求めることにより算出することができる。

平均粒子径が0.5～20 μm である粒子には、上記の粒子に加えて、後述のバインダーとしてのポリマー粒子における平均粒子径が0.5～20 μm である粒子も含まれる。

[0171] 特定構成層を有する側の反対側における最外層は、平均粒子径が0.5～20 μm である粒子に加えて、バインダーを含むことが好ましい。

バインダーとしては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-／p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（m-，p-，又はm-／p-混合のいずれでもよい。）混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂やレゾール樹脂、ピロガロール、アセトン樹脂、エポキシ樹脂、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリアミド、不飽和共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリル酸塩、カルボキシビニルポリマー、アクリル系樹脂共重合樹脂、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロースアセテート、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。機上現像時に湿し水での溶解の懸念を防ぐために非水溶性の樹脂が好ましい。

[0172] また、上記バインダーとしては、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリスチレン及びポリエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、上記態様1において、上記粒子及び上記バインダーがそれぞれ独立に、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリスチレン及びポリエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0173] 特定構成層を有する側の反対側における最外層は、上記粒子及びバインダ

一以外に他の成分を含んでもよい。他の成分としては、公知の添加剤が挙げられ、例えば、界面活性剤などが挙げられる。

[0174] 特定構成層を有する側の反対側における最外層の厚さは、好ましくは0.5～10 μm 、より好ましくは0.5～5 μm 、更に好ましくは0.5～3 μm である。

[0175] 態様2における高分子化合物を主成分として含む複数の突起物を構成する高分子化合物としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などのノブラック樹脂やレゾール樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、エポキシ樹脂、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリアミド、不飽和共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリル酸塩、カルボキシビニルポリマー、アクリル系樹脂共重合樹脂、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロースアセテート、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも1種の高分子化合物が好ましい。

[0176] 中でも、脱離した突起物が画像記録層に移動した場合であっても現像性に優れる観点から、水溶性高分子がより好ましい。具体的に、例えば、ポリアクリル酸塩、カルボキシビニルポリマー、アクリル系樹脂共重合樹脂、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、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、セルロースアセテート、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

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好適である。

[0177] 突起物の形状及び高さは、特に制限はないが、算術平均高さ S_a が $0.3 \sim 20 \mu m$ であることが好ましい。

ストライプ状の突起物（ストライプ塗膜）を形成する方法としては、特に制限はないが、バー塗布方式、インクジェット印刷方式、グラビア印刷方式、スクリーン印刷方式、スプレー塗布方式、及び、スロットダイ塗布方式よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方式によって粒子及び高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む組成物を塗布し容易に形成することができる。

ドット状の突起物（ドット塗膜）を形成する方法としては、特に制限はないが、スプレー塗布方式、インクジェット印刷方式、及びスクリーン印刷方式よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方式によって粒子及び高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む組成物を塗布し容易に形成することができる。

破線状の突起物（破線塗膜）を形成する方法としては、特に制限はないが、インクジェット印刷方式、及びスクリーン印刷方式よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方式によって粒子及び高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む組成物を塗布し容易に形成することができる。

[0178] 態様 2 における最外層に含まれるバインダーとしては、上記突起物に含まれる高分子化合物と同様の高分子化合物が挙げられ、好ましい態様も同様である。

態様 2 において、突起物の脱離を防ぐ観点からは、最外層に含まれるバインダーと、突起物に含まれる高分子化合物とが、同種の樹脂を含むことが好ましい。ここで、樹脂が同種であるとは、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレンといった樹脂種が同種であることを意味し、樹脂中のすべての構成単位が同一であることを要しない。

[0179] 一つの態様として、上記画像記録層が、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子を少なくとも1種含むことが好ましい。

また、上記画像記録層が、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子で、かつ平均粒子径がそれぞれ異なる粒子を少なくとも2種含むことが好ましい。

別の態様として、上記保護層が、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子を少なくとも1種含むことが好ましい。

別の態様として、支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有する側とは反対側における最外層が、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子を少なくとも1種含むことが好ましい。

[0180] [平版印刷版原版]

以下に、本発明に係る平版印刷版原版の積層体を構成する平版印刷版原版の一つの態様について記載する。

平版印刷版原版は、上記親水性支持体上に画像記録層を有する。

[0181] [画像記録層]

平版印刷版原版における画像記録層の一つの好ましい形態によれば、画像記録層は重合開始剤、重合性化合物、及び高分子化合物を含有する。画像記録層は、更に、赤外線吸収剤、連鎖移動剤を含有することが好ましい。

画像記録層のもう一つの好ましい形態によれば、画像記録層は、熱融着性粒子、及びバインダーポリマーを含有する。画像記録層は、更に、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0182] (重合開始剤)

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やカチオンなどの重合開始種を発生する化合物であり、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、光重合開始剤などから適宜選択して用いることができる。

重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤が好ましい。また、重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤は、2

種以上を併用してもよい。

[0183] ラジカル重合開始剤は、電子受容性重合開始剤及び電子供与性重合開始剤のいずれであってもよい。

[0184] <電子受容性重合開始剤>

電子受容性重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化物、カルボニル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、メタロセン化合物、アジド化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、及び、オニウム塩化合物が挙げられる。

[0185] 有機ハロゲン化物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0022～0023に記載の化合物が好ましい。

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

アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物などが挙げられる。

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

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

アジド化合物としては、例えば、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノンなどの化合物が挙げられる。

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

ジスルホン化合物としては、例えば、特開昭61-166544号公報及び特開2002-328465号公報に記載の化合物が挙げられる。

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

[0186] 電子受容性重合開始剤の中でも、より好ましいものとして、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩などのオニウム塩が挙げられる。ヨ-

ドニウム塩及びスルホニウム塩が特に好ましい。ヨードニウム塩及びスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0187] ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に、電子供与性基を置換基として有する、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が好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。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。

[0188] スルホニウム塩の例としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、特に電子求引性基を置換基として有する、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム＝ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマー、ビス（4－クロロフェニル）フェニルスルホニウム＝ベンゾイルホルマー、ビス（4－クロロフェニル）－4－メチルフェニルスルホニウム＝テトラフルオロボラート、トリス（4－クロロフェニル）スルホニウム＝3，5－ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、トリス（4－クロ

ロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリス(2,4-ジクロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0189] 電子受容性重合開始剤は、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。

電子受容性重合開始剤の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.1~50質量%が好ましく、0.5~30質量%がより好ましく、0.8~20質量%が更に好ましい。

[0190] <電子供与性重合開始剤>

電子供与性重合開始剤は、平版印刷版原版から作製される平版印刷版の耐刷性向上に寄与する。電子供与性重合開始剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。(i)アルキル又はアリールアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、ボレート化合物などが挙げられる。(ii)アミノ酢酸化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシ基、トリメチルシリル基又はベンジル基が好ましい。具体的には、N-フェニルグリシン類(フェニル基に置換基を有していてもよい。)、N-フェニルイミノジ酢酸(フェニル基に置換基を有していてもよい。)などが挙げられる。(iii)含硫黄化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を硫黄原子に置き換えた化合物が、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、フェニルチオ酢酸(フェニル基に置換基を有していてもよい。)などが挙げられる。(iv)含錫化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を錫原子に置き換えた化合物が、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。(v)スルフィオン酸塩類：酸化により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウムなどが挙げられる。

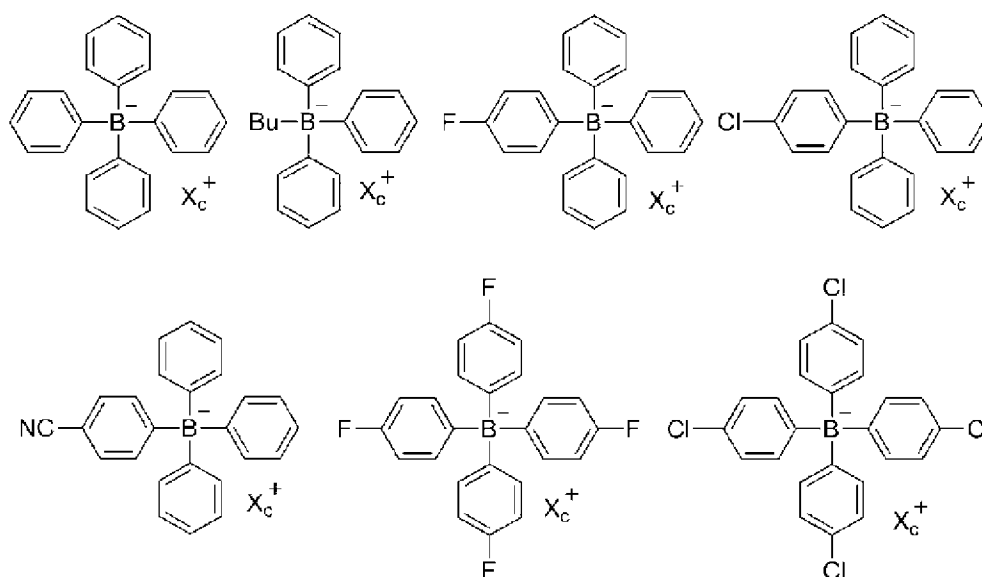
[0191] 電子供与性重合開始剤の中で、ボレート化合物が好ましい。ボレート化合物としては、テトラアリールボレート化合物又はモノアルキルトリアリール

ボレート化合物が好ましく、化合物安定性の観点から、テトラアリールボレート化合物がより好ましい。

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

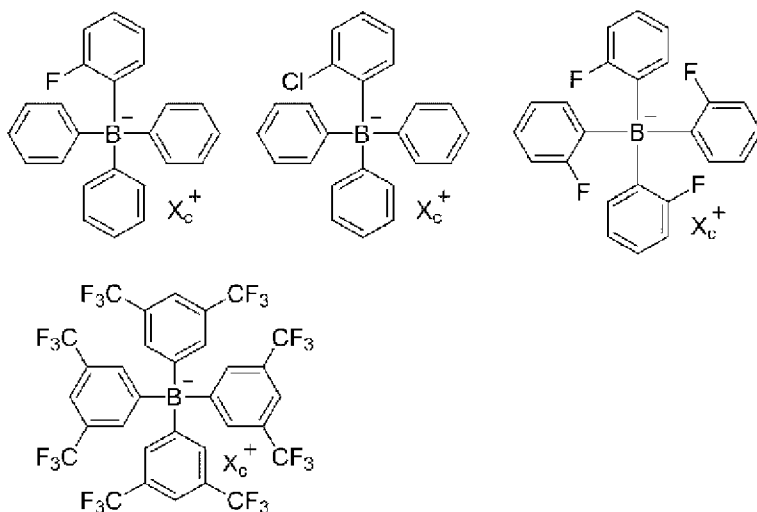
[0192] ボレート化合物の具体としては、以下に示す化合物が挙げられる。ここで、 X_c^+ は一価のカチオンを表し、アルカリ金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン又はテトラブチルアンモニウムイオンがより好ましい。また、Buはn-ブチル基を表す。

[0193] [化13]

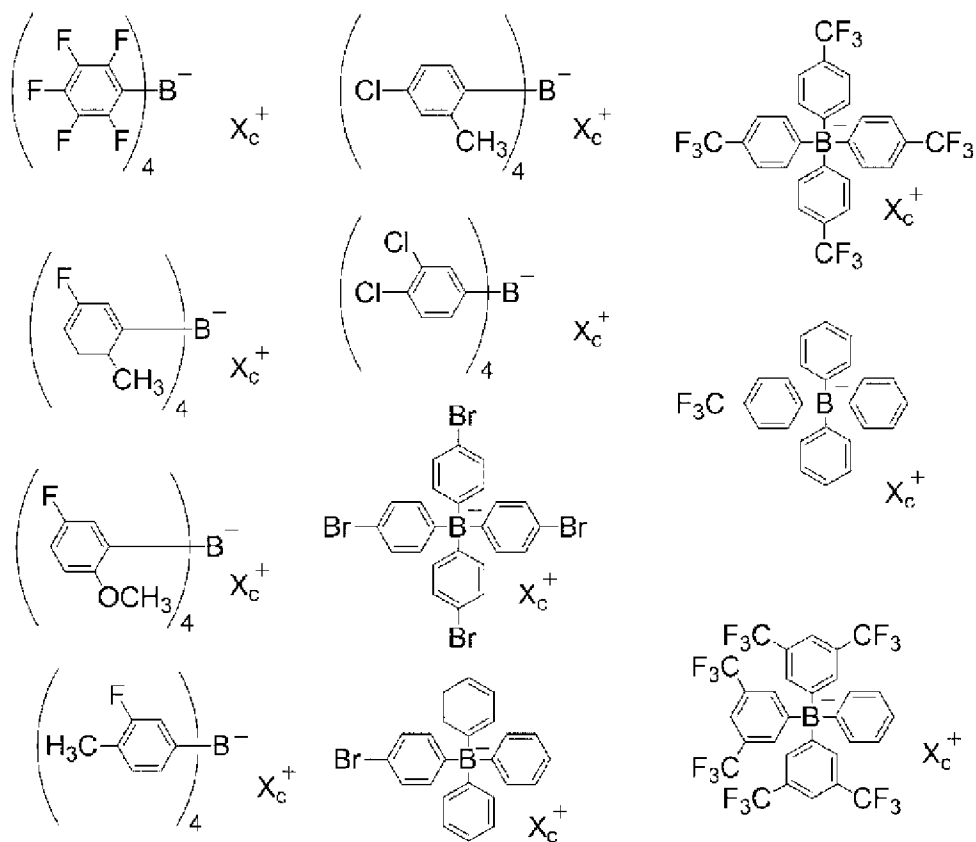


[0194]

[化14]

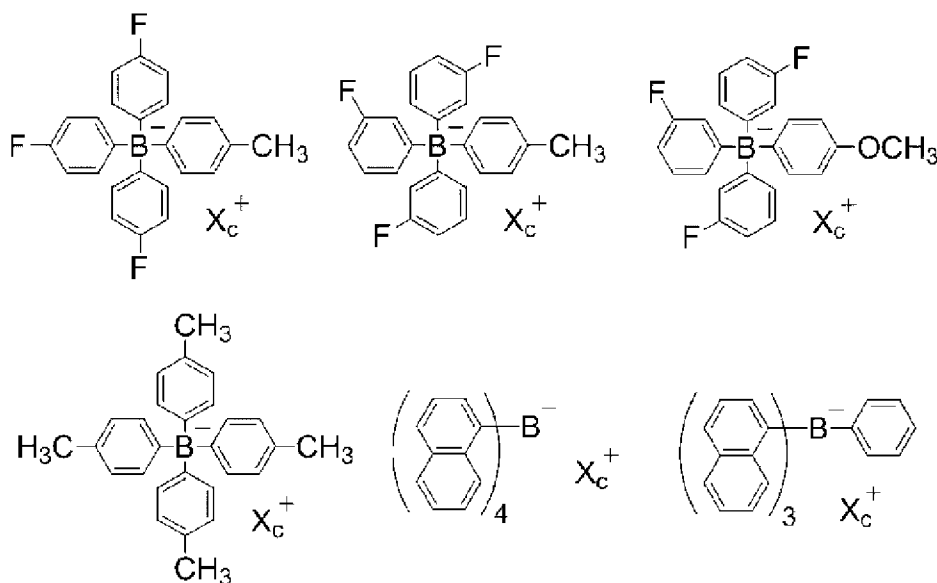


[0195] [化15]



[0196]

[化16]



[0197] 電子供与性重合開始剤は、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。

電子供与性重合開始剤の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.01～30質量%が好ましく、0.05～25質量%がより好ましく、0.1～20質量%が更に好ましい。

[0198] (重合性化合物)

重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物（エチレン性不飽和化合物）であることが好ましい。エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物が好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物がより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、即ち、2量体、3量体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持つことができる。

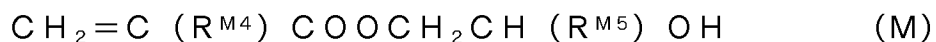
[0199] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）や、そのエステル類、アミド類が挙げられる。好ましくは、不飽和カルボン酸と多価

アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基などの求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物なども好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン原子、トシルオキシ基などの脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテルなどに置き換えた化合物群を使用することもできる。これら化合物は、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報などに記載されている。

[0200] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーなどが挙げられ

る。メタクリル酸エステルとして、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタンなどが挙げられる。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドなどが挙げられる。

[0201] また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、その具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている、1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に下記式（M）で表されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させて得られる1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物などが挙げられる。



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

[0202] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に記載のウレタンアクリレート類、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第7153632号明細書、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-

293223号公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

[0203] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量などの使用方法の詳細は、平版印刷版原版の最終的な用途などを考慮して任意に設定できる。

重合性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分中、1～50質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましく、5～20質量%が更に好ましい。

[0204] (高分子化合物)

高分子化合物は、画像記録層のバインダーポリマーとして機能してもよいし、粒子形状の高分子化合物（ポリマー粒子）として画像記録層中に存在していてもよい。

[0205] <バインダーポリマー>

バインダーポリマーとしては、皮膜性を有するポリマーが好ましく、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂などが好ましく挙げられる。

[0206] 画像記録層に用いられるバインダーポリマーとしては、アルキレンオキサイド鎖を有するバインダーポリマーが好ましい。アルキレンオキサイド鎖を有するバインダーポリマーは、ポリ（アルキレンオキサイド）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（アルキレンオキサイド）部位を側鎖に有するグラフトポリマーでも、ポリ（アルキレンオキサイド）部位含有繰返し単位で構成されるブロックと（アルキレンオキサイド）部位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（アルキレンオキサイド）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（アルキレンオキサイド）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。

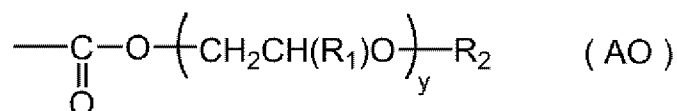
[0207] アルキレンオキサイドとしては炭素数が2～6のアルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが特に好ましい。

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

アルキレンオキサイドの繰返し数が120以下であれば、摩耗による耐刷性の低下及びインキ受容性悪化による耐刷性の低下が抑制され好ましい。

[0208] ポリ（アルキレンオキサイド）部位は、バインダーポリマーの側鎖として、下記式（AO）で表される構造で含有されることが好ましく、（メタ）アクリル樹脂の側鎖として、下記式（AO）で表される構造で含有されることがより好ましい。

[0209] [化17]



[0210] 式（AO）中、yは2～120を表し、R₁は水素原子又はアルキル基を表し、R₂は水素原子又は一価の有機基を表す。

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

式（AO）において、yは2～70が好ましく、2～50がより好ましい。R₁は水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。R₂は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0211] バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。ポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和

結合などの架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、ポリマー反応により導入してもよい。

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

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

[0212] エチレン性不飽和結合を有する残基（上記R）の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^{1A}=\text{CR}^{2A}\text{R}^{3A}$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}^A$ （式中、 $\text{R}^{A1}\sim\text{R}^{A3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 R^{A1} と R^{A2} 又は R^{A3} とは互いに結合して環を形成してもよい。nは1～10の整数を表す。 X^A はジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

[0213] エステルの残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

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

[0214] 架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル

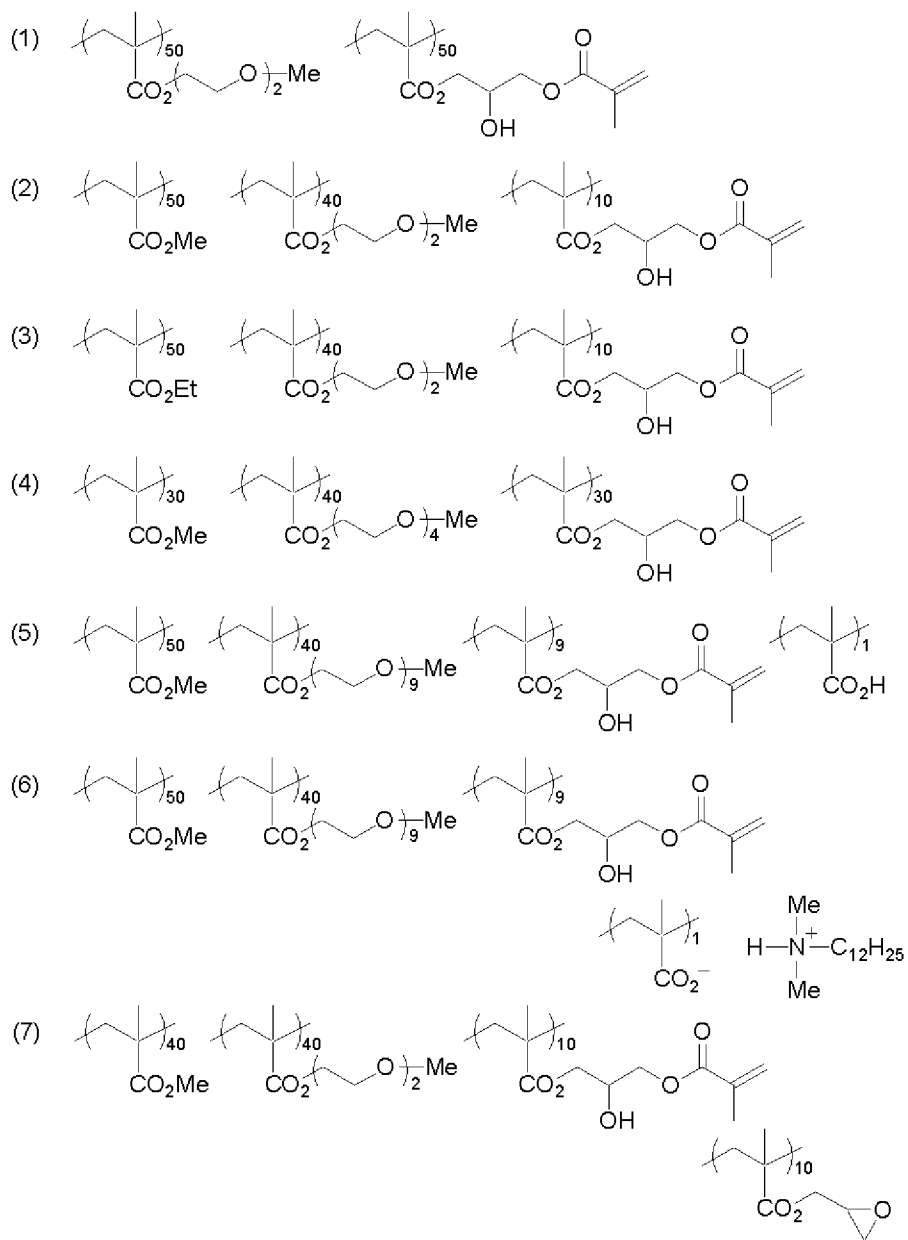
）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

[0215] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、良好な感度と良好な保存安定性の観点から、バインダーポリマー 1 g 当たり、0.1～10.0 mmol が好ましく、1.0～7.0 mmol がより好ましく、2.0～5.5 mmol が更に好ましい。

[0216] 以下にバインダーポリマーの具体例 1～11 を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記例示化合物中、各繰返し単位に併記される数値（主鎖繰返し単位に併記される数値）は、繰返し単位のモル百分率を表す。側鎖の繰返し単位に併記される数値は、繰返し部位の繰返し数を示す。また、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

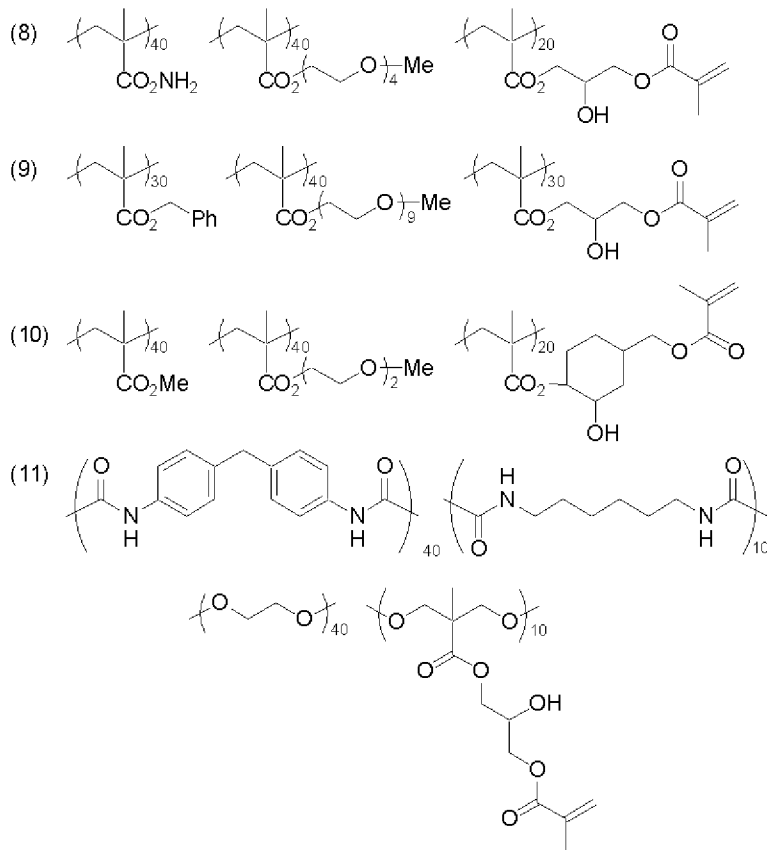
[0217]

[化18]



[0218]

[化19]



[0219] 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質量平均分子量（Mw）が、2,000以上であり、5,000以上が好ましく、10,000～300,000がより好ましい。

[0220] 必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

[0221] バインダーポリマーは、1種単独で使用してよいし、2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分中、1～90質量％が好ましく、5～80質量％がより好ましい。

[0222] <ポリマー粒子>

画像記録層は、ポリマー粒子を含有することが好ましい。ポリマー粒子は、機上現像性の向上に寄与する。ポリマー粒子は、熱が加えられたときに画

像記録層を疎水性に変換できるポリマー粒子であることが好ましい。ポリマー粒子は、疎水性熱可塑性ポリマー粒子、熱反応性ポリマー粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクログル（架橋ポリマー粒子）から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

[0223] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー粒子が好適に挙げられる。

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

[0224] 熱反応性ポリマー粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性基を有するポリマー粒子は、熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0225] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよく、重合性基が好ましい。その例としては、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する

官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好適に挙げられる。

[0226] マイクロカプセルとしては、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 0 号公報及び特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 4 2 号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものが挙げられる。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層としては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0227] ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）は、その内部及び表面の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有することによって反応性ミクロゲルとした態様が画像形成感度や耐刷性の観点から好ましい。

[0228] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクロゲル化するためには、公知の方法を用いることができる。

マイクロカプセルやミクロゲルの平均粒子径は、0.01～3.0 μm が好ましく、0.05～2.0 μm がより好ましく、0.10～1.0 μm が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0229] ポリマー粒子は、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。

ポリマー粒子の含有量は、画像記録層の全固形分中、5～90 質量% が好ましく、5～80 質量% がより好ましく、10～75 質量% が更に好ましい。

[0230] 画像記録層に含有される高分子化合物としては、スチレン化合物に由来する構成単位、及びアクリロニトリル化合物に由来する構成単位の少なくとも一つを含む高分子化合物も好ましい。この高分子化合物は、機上現像性への

寄与の観点から、バインダーポリマーとして又はポリマー粒子として好適に使用することができる。

[0231] 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、*p*-メトキシ- β -メチルスチレンなどが挙げられ、スチレンが好ましい。

[0232] アクリロニトリル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

[0233] スチレン化合物及びアクリロニトリル化合物を構成単位として含む高分子化合物においては、スチレン化合物由来の構成単位とアクリロニトリル化合物由来の構成単位との組成比が4 : 1 ~ 1 : 4であることが好ましい。

また、高分子化合物は、少なくともポリブチルビニラール樹脂を含むことが好ましい。

[0234] 画像記録層は、赤外線吸収剤を含有することができる。

[0235] (赤外線吸収剤)

上記赤外線吸収剤は、上記特定赤外線吸収剤又は上記特定赤外線吸収剤以外の赤外線吸収剤(「他の赤外線吸収剤」ともいう)である。

特定赤外線吸収剤を含有する少なくとも一つの層が画像形成層である場合、上記赤外線吸収剤は、上記特定赤外線吸収剤である。画像形成層は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の赤外線吸収剤を有していても良い。

[0236] <他の赤外線吸収剤>

他の赤外線吸収剤は、上記特定赤外線吸収剤以外の赤外線吸収剤であり、HOMOが-5.43 eV超の化合物である。

[0237] 染料としては、市販の染料、及び、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)などの文献に記載されている公知の染料が利用できる。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などの染料が挙げられる。

染料のうち、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩が好ましく、シアニン色素がより好ましく、インドレニンシアニン色素が特に好ましい。

[0238] 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。

[0239] 画像形成層が特定赤外線吸収剤を含まず、他の赤外線吸収剤を含有する場合は、他の赤外線吸収剤は、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。

他の赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.2～10質量%が更に好ましい。

[0240] 画像形成層が特定赤外線吸収剤を含む場合は、他の赤外線吸収剤を有していても良く有していなくても良いが、他の赤外線吸収剤を有していないことが好ましい。

[0241] 画像記録層は、連鎖移動剤、低分子親水性化合物、感脂化剤、その他の成分を含有することができる。

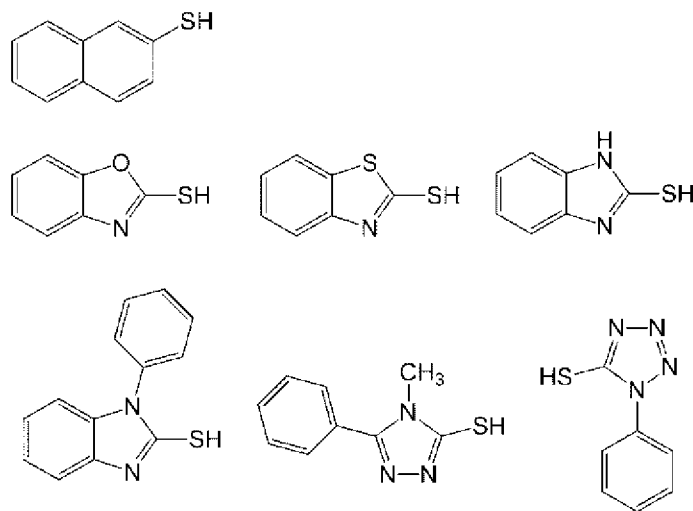
[0242] (連鎖移動剤)

連鎖移動剤は、平版印刷版原版から作製される平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

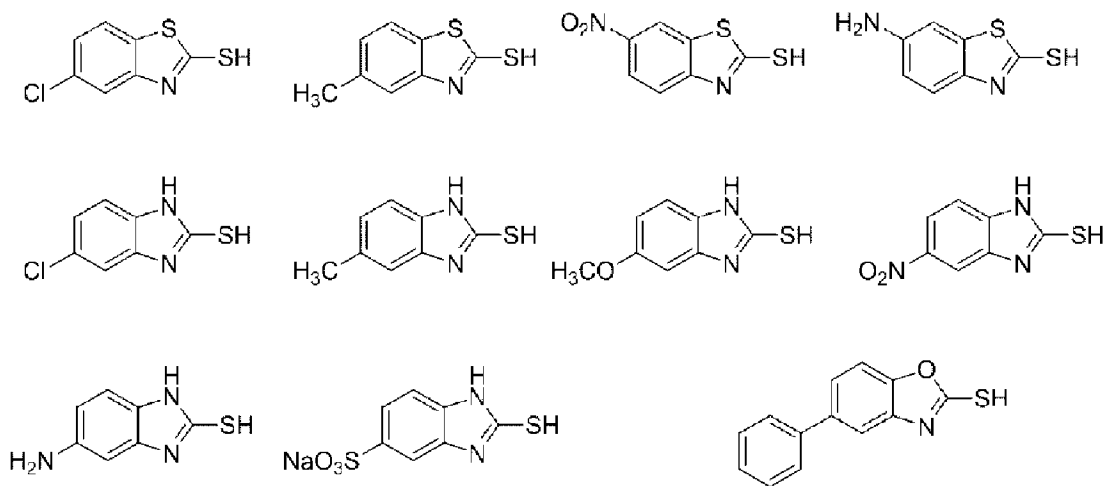
連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、沸点（揮発し難さ）の観点で炭素数7以上のチオールがより好ましく、芳香環上にメルカプト基を有する化合物（芳香族チオール化合物）が更に好ましい。チオール化合物は単官能チオール化合物であることが好ましい。

[0243] 連鎖移動剤の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0244] [化20]

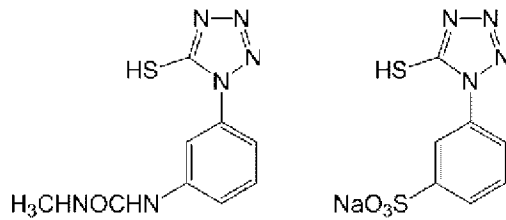


[0245] [化21]

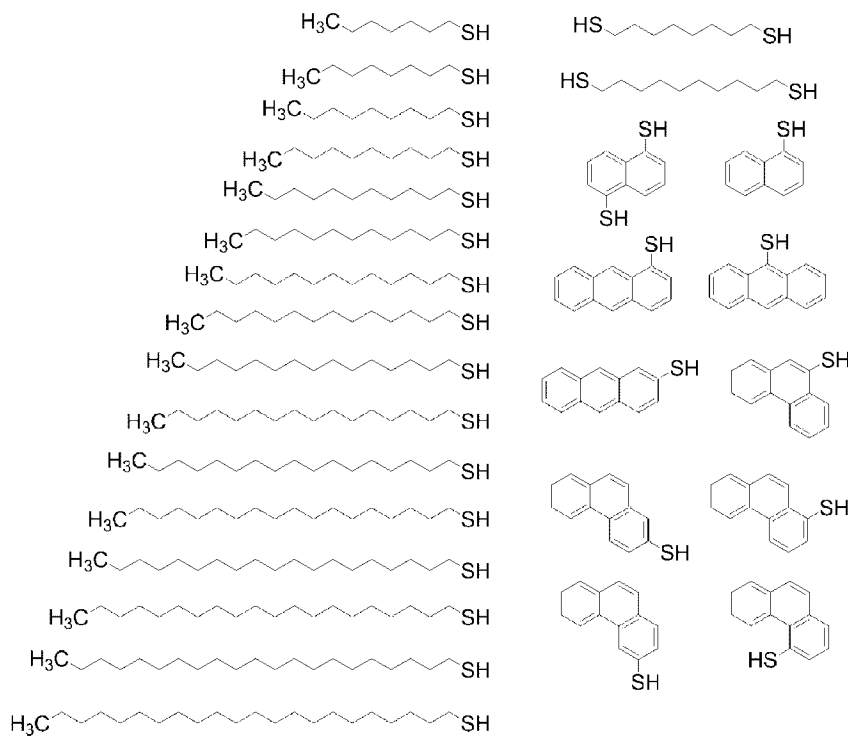


[0246]

[化22]



[0247] [化23]



[0248] 連鎖移動剤は、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。

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

[0249] (低分子親水性化合物)

低分子親水性化合物は、平版印刷版原版から作製される平版印刷版の耐刷性を低下させることなく、平版印刷版原版の機上現像性の向上に寄与する。低分子親水性化合物は、分子量1,000未満の化合物が好ましく、分子量800未満の化合物がより好ましく、分子量500未満の化合物が更に好ま

しい。

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどのポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどの有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸などの有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸などの有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸などの有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類などの有機カルボン酸類及びその塩、ペタイン類などが挙げられる。

[0250] 低分子親水性化合物は、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類及びペタイン類から選ばれる少なくとも１つが好ましい。

[0251] 有機スルホン酸塩類の具体例としては、*n*－ブチルスルホン酸ナトリウム、*n*－ヘキシルスルホン酸ナトリウム、２－エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、*n*－オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；５，８，１１－トリオキサペンタデカン－１－スルホン酸ナトリウム、５，８，１１－トリオキサヘプタデカン－１－スルホン酸ナトリウム、１３－エチル－５，８，１１－トリオキサヘプタデカン－１－スルホン酸ナトリウム、５，８，１１，１４－テトラオキサテトラコサン－１－スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*－トルエンスルホン酸ナトリウム、*p*－ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*－スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル－５－スルホン酸ナトリウム、１－ナフチルスルホン酸ナトリウム、４－ヒドロキシナフチルス

ルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリアルスルホン酸塩、特開2007-276454号公報の段落0026～0031及び特開2009-154525号公報の段落0020～0047に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

[0252] 有機硫酸塩類としては、ポリエチレンオキシドのアルキル、アルケニル、アルキニル、アリアル又は複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。エチレンオキシド単位の数値は1～4が好ましく、塩はナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩が好ましい。具体例としては、特開2007-276454号公報の段落0034～0038に記載の化合物などが挙げられる。

[0253] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素数が1～5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

[0254] 低分子親水性化合物は疎水性部分の構造が小さく、界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持することができる。

[0255] 低分子親水性化合物は、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。

低分子親水性化合物の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

[0256] （感脂化剤）

感脂化剤は、平版印刷版原版から作製される平版印刷版におけるインキの着肉性（以下、単に「着肉性」ともいう。）の向上に寄与する。感脂化剤としては、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などが挙げられる。特に、平版印刷版原版が無機層状化合物を含有する保護層を有する場合、これらの化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制する機能を有する。

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

[0257] ホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。具体例としては、テトラブチルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、1,4-ビス（トリフェニルホスホニオ）ブタン＝ジ（ヘキサフルオロホスファート）、1,7-ビス（トリフェニルホスホニオ）ヘプタン＝スルファート、1,9-ビス（トリフェニルホスホニオ）ノナン＝ナフタレン-2,7-ジスルホナートなどが挙げられる。

[0258] 含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。具体例としては、テトラメチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム＝p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム＝ヘキサフルオロホスファート、

ート、特開2008-284858号公報の段落0021~0037、特開2009-90645号公報の段落0030~0057に記載の化合物などが挙げられる。

[0259] アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すればよく、側鎖にアンモニウム基を有する（メタ）アクリレートを共重成分として5~80モル%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落0089~0105に記載のポリマーが挙げられる。

[0260] アンモニウム基含有ポリマーは、特開2009-208458号公報に記載の測定方法に従って求められる還元比粘度（単位：m l / g）の値が、5~120の範囲のものが好ましく、10~110の範囲のものがより好ましく、15~100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量（Mw）に換算した場合、10,000~150,000が好ましく、17,000~140,000がより好ましく、20,000~130,000が特に好ましい。

[0261] 以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

（1）2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比10/90、Mw4.5万）

（2）2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/3,6-ジオキサヘプチルメタクリレート共重合体（モル比20/80、Mw6.0万）

（3）2-（エチルジメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=p-トルエンスルホナート/ヘキシルメタクリレート共重合体（モル比30/70、Mw4.5万）

（4）2-（トリメチルアンモニオ）エチルメタクリレート=ヘキサフルオロホスファート/2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体（モル比20/80、Mw6.0万）

(5) 2- (トリメチルアンモニオ) エチルメタクリレート=メチルスルファート/ヘキシルメタクリレート共重合体 (モル比40/60、Mw7.0万)

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

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

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

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

[0262] 感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分中、0.01~30質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましく、1~10質量%が更に好ましい。

[0263] (その他の成分)

画像記録層は、その他の成分として、界面活性剤、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、無機層状化合物、酸発色剤、親水性化合物などを含有することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114~0159に記載されている上記各成分を用いることができる。

[0264] 画像記録層は、特定赤外線吸収剤を含有することができる。この場合、画像記録層は特定構成層に該当する。

[0265] (画像記録層の形成)

画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～0143に記載のように、必要な上記各成分を適宜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、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、0.3～3.0 g/m²程度が好ましい。

[0266] 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、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層と呼ばれることもある）を有することができる。

[0267] [下塗り層]

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ことを防ぐ効果も有する。

[0268] 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。

[0269] 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、当該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。

[0270] 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号公報、特開2005-125749号公報、特開2006-239867号公報及び特開2006-215263号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。

[0271] 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0.1～10.0mmol、より好ましくは0.2～5.5mmolである。

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

[0272] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば

、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など)などを含有してもよい。

[0273] 下塗り層は、特定赤外線吸収剤を含有することができる。この場合、下塗り層は特定構成層に該当する。

[0274] 下塗り層は、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。乾燥後における下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1~100mg/m²が好ましく、1~30mg/m²がより好ましい。

[0275] [保護層]

保護層は酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

[0276] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール樹脂(ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールを含む)、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

ポリビニルアルコールとしては、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールが好適である。ポリビニルアルコールのけん化度は、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、けん化度は100%以下であればよい。

けん化度は、JIS K 6726:1994に記載の方法に従い測定することができる。

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。

水溶性ポリマーの中で、ポリビニルアルコール樹脂が好ましい。

[0277] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有することが好ましい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母などの雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

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

[0278] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ などの非膨潤性雲母、及び、Naテトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ などの膨潤性雲母などが挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0279] 雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、膨潤性合成雲母は、10～15 Å程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの陽イオンを吸着している。これらの層間に介在してい

る陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0280] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは20以上であり、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

[0281] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは0.3～20 μm 、より好ましくは0.5～10 μm 、特に好ましくは1～5 μm である。粒子の平均の厚さは、好ましくは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、特に好ましくは0.01 μm 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが1～50 nm程度、面サイズ（長径）が1～20 μm 程度である。

[0282] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全固形分に対して、0～60質量%が好ましく、3～50質量%がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲で酸素遮断性が向上し、良好な感度を得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0283] 保護層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機微粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を保護層に含有させてもよい。

[0284] 保護層は、特定赤外線吸収剤を含有することができる。この場合、保護層

は特定構成層に該当する。

[0285] 保護層は、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。乾燥後における保護層の塗布量（固形分）は、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

[0286] 本発明に係る平版印刷版原版は、端部にダレ形状を有することが好ましい。

[0287] 図3は、一つの態様である平版印刷版原版の端部の断面形状を示す模式図である。

図3において、平版印刷版原版1はその端部にダレ2を有している。平版印刷版原版1の端面1cの上端（ダレ2と端面1cとの境界点）から端面1cの延長線と画像記録層面（保護層が形成されている場合には保護層面）1aの延長線との交点までの距離Xを「ダレ量X」といい、平版印刷版原版1の画像記録層面1aがダレ始める点から上記交点までの距離Yを「ダレ幅Y」という。

[0288] 端部のダレ形状において、ダレ量Xは $25 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $35 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。ダレ量Xの上限は、端部表面状態の悪化による機上現像性の劣化を防止する観点から $150 \mu\text{m}$ が好ましい。機上現像性が劣化すると残存する画像記録層にインキが付着しエッジ汚れ発生の原因となる場合がある。ダレ量Xが少な過ぎると、端部に付着したインキがブランケットに転写しやすくなりエッジ汚れ発生の原因となる場合がある。ダレ量Xの範囲が $25 \sim 150 \mu\text{m}$ の場合、ダレ幅Yが小さいと、端部におけるクラックの発生が増大し、そこに印刷インキが溜まることによりエッジ汚れの原因となる場合がある。このような観点から、ダレ幅Yは $70 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $80 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、上記ダレ量とダレ幅の範囲は、平版印刷版原版1の支持体面1bのエッジ形状には関わらない。

通常、平版印刷版原版1の端部において、画像記録層と支持体との境界B

、及び、支持体面 1 b も、画像記録層面 1 a と同様に、ダレが発生している。

[0289] 上記ダレ形状を有する端部の形成は、例えば、平版印刷版原版の裁断条件を調整することにより行うことができる。

具体的には、平版印刷版原版の裁断時に使用するスリッター装置における上側裁断刃と下側裁断刃の隙間、噛み込み量、刃先角度などを調整することにより行うことができる。

図 4 は、スリッター装置の裁断部の 1 例を示す概念図である。スリッター装置には、上下一対の裁断刃 10、20 が上下に配置されている。裁断刃 10、20 は円板上の丸刃からなり、上側裁断刃 10 a 及び 10 b は回転軸 11 に、下側裁断刃 20 a 及び 20 b は回転軸 21 に、それぞれ同軸上に支持されている。上側裁断刃 10 a 及び 10 b と下側裁断刃 20 a 及び 20 b とは、相反する方向に回転される。平版印刷版原版 30 は、上側裁断刃 10 a、10 b と下側裁断刃 20 a、20 b との間を通して所定の幅に裁断される。スリッター装置の裁断部の上側裁断刃 10 a と下側裁断刃 20 a との隙間及び上側裁断刃 10 b と下側裁断刃 20 b との隙間を調整することによりダレ形状を有する端部を形成することができる。

[0290] 上記平版印刷版原版の対向する 2 辺の側面の一部または全部に撥インク剤を有することが好ましい。このダレ形状を有する端部の対向する 2 辺の側面の一部又は全部に撥インク剤を塗布することで、エッジ端部の経時でのエッジ汚れを抑制することができる。撥インク剤は、インクをはじくことができれば特に限定されないが、例えば、親水化剤、又は、不感脂化液を用いることができる。以下に、撥インク剤として用いられる材料を説明する。

[0291] (親水化剤)

親水化剤の好適態様の 1 つとしては、リン酸化合物が挙げられる。リン酸化合物は、リン酸、その塩、及び、そのエステル等を含む。例えば、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リ

ン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、及び、ヘキサメタリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、又は、ヘキサメタリン酸ナトリウムが好ましい。

[0292] リン酸化合物としては、高分子化合物が好ましく、リン酸エステル基を有する高分子化合物がより好ましい。リン酸エステル基を有する高分子化合物としては、分子内にリン酸エステル基を有する単量体の1種以上からなる重合体、又は、リン酸エステル基を含む1種以上の単量体及びリン酸エステル基を含まない1種以上の単量体との共重合体、並びに、リン酸エステル基を有さない高分子にポリマー反応によりリン酸エステル基を導入した高分子等が挙げられる。

[0293] リン酸基又はその塩を有するモノマーとしては、モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（3-クロロ-2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（3-（メタ）アクリロイルオキシ-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシポリエチレングリコール）アシッドホスフェート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレングリコール）アシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェート、及び、これらのリン酸残基の塩等が挙げられる。

[0294] 上記共重合体におけるリン酸エステル基を有さない単量体としては、親水性基を有する単量体が好ましい。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、及び、アミド基が挙げられ、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド構造、又は、アミド基が好ましく、炭素数2若しくは3のアルキレンオキシド単位を1～20個有するア

ルキレンオキシド構造がより好ましく、エチレンオキシド単位を2～10個有するポリエチレンオキシド構造がさらに好ましい。例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ポリ（オキシエチレン）メタクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、及び、アクリルアミド等が挙げられる。

[0295] リン酸エステル基を有する高分子化合物において、リン酸エステル基を有する繰返し単位の含有量は、高分子化合物の全繰返し単位に対して、1～100モル%が好ましく、5～100モル%がより好ましく、10～100モル%がさらに好ましい。リン酸エステル基を有する高分子化合物の質量平均分子量は、5,000～1,000,000が好ましく、7,000～700,000がより好ましく、10,000～500,000がさらに好ましい。

[0296] 親水化剤の好適態様の1つとしては、ホスホン酸化合物が挙げられる。ホスホン酸化合物は、ホスホン酸、その塩、及び、そのエステルを含む。例えば、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、メチルホスホン酸メチル、エチルホスホン酸メチル、及び、2-ヒドロキシエチルホスホン酸メチル等のアルキルホスホン酸モノアルキルエステル及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等のアルキレンジホスホン酸及びこれらのナトリウム塩又はカリウム塩、並びに、ポリビニルホスホン酸が挙げられる。

[0297] ホスホン酸化合物としては高分子化合物が好ましい。ホスホン酸化合物として好ましい高分子化合物としては、ポリビニルホスホン酸、分子内にホスホン酸基又はホスホン酸モノエステル基を有する1種以上の単量体からなる重合体、並びに、ホスホン酸基又はホスホン酸モノエステル基を有する1種

以上の単量体及びホスホン酸基及びホスホン酸モノエステル基をいずれも含まない1種以上の単量体との共重合体が挙げられる。

[0298] ホスホン酸基又はその塩を含む単量体としては、ビニルホスホン酸、エチルホスホン酸モノビニルエステル、(メタ)アクリロイルアミノメチルホスホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルホスホン酸、及び、これらのホスホン酸残基の塩が挙げられる。

[0299] 上記高分子化合物としては、ホスホン酸エステル基を有する単量体の単重合体、又は、ホスホン酸エステル基を有する単量体とホスホン酸エステル基を有さない単量体との共重合体が好ましい。上記共重合体におけるホスホン酸エステル基を有さない単量体としては、親水性基を有する単量体が好ましい。親水性基を有する単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、及び、アクリルアミドが挙げられる。

[0300] ホスホン酸エステル基を有する高分子化合物において、ホスホン酸エステル基を有する繰り返し単位の含有量は、高分子化合物の全繰り返し単位に対して、1~100モル%が好ましく、3~100モル%がより好ましく、5~100モル%がさらに好ましい。

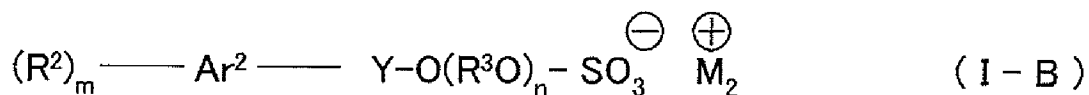
[0301] ホスホン酸エステル基を有する高分子化合物の質量平均分子量は、5,000~1,000,000が好ましく、7,000~700,000がより好ましく、10,000~500,000がさらに好ましい。

[0302] 親水化剤の好適態様の1つとしては、水溶性樹脂が挙げられる。水溶性樹脂としては、多糖類として分類される水溶性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、並びに、スチレン/無水マレイン酸共重合体が挙げられる。多糖類としては、澱粉誘導体(例えば、デキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化澱粉、カルボキシメチル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、ポ

リオキシアルキレングラフト化澱粉、及び、サイクロデキストリン）、セルロース類（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、及び、メチルプロピルセルロース）、カラギーナン、アルギン酸、グァーガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、アラビアガム、並びに、大豆多糖類が挙げられる。水溶性樹脂としては、デキストリン、ポリオキシアルキレングラフト化澱粉等の澱粉誘導体、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース、又は、大豆多糖類が好ましい。

[0303] 親水化剤の好適態様の1つとしては、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、特開2014-104631号公報の番号[0022]に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。アニオン性界面活性剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸エステル塩類、又は、アルキルナフタレンスルホン酸塩類が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、一般式(I-A)又は一般式(I-B)で表されるアニオン性界面活性剤が好ましい。

[0304] [化24]



[0305] 一般式(I-A)中、R¹は直鎖又は分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基を表し、pは0、1又は2を表し、Ar¹は炭素数6～10のアリール基を表し、qは、1、2又は3を表し、M₁⁺は、Na⁺、K⁺、Li⁺又はNH₄⁺を表す。pが2の場合、複数存在するR¹は互いに同じでも異なってもよい。

[0306] 一般式(I-B)中、R²は直鎖又は分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基を表し、mは0、1又は2を表し、Ar²は炭素数6～10のアリール基を表

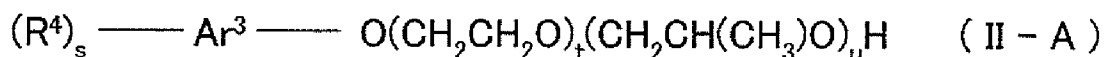
し、Yは単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表し、R³は直鎖又は分岐鎖の炭素数1～5のアルキレン基を表し、nは1～100の整数を表し、M₂⁺は、Na⁺、K⁺、Li⁺又はNH₄⁺を表す。mが2の場合、複数存在するR²は互いに同じでも異なってもよく、nが2以上の場合、複数存在するR³は互いに同じでも異なってもよい。

[0307] 一般式(I-A)及び一般式(I-B)中、R¹及びR²は、CH₃、C₂H₅、C₃H₇又はC₄H₉が好ましい。R³は、-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, 又は、-CH₂CH(CH₃)-が好ましく、-CH₂CH₂-がより好ましい。p及びmは0又は1が好ましく、pは0がより好ましい。Yは、単結合が好ましい。nは1～20の整数が好ましい。

[0308] 非イオン性界面活性剤としては、特開2014-104631号公報の段落[0031に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアリアルエーテル類、及び、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体類が好ましい。

[0309] 非イオン性界面活性剤としては、一般式(II-A)で表される非イオン性界面活性剤が好ましい。

[0310] [化25]



[0311] 一般式(II-A)中、R⁴は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、sは0、1又は2を表し、Ar³は炭素数6～10のアリアル基を表し、t及びuはそれぞれ0～100の整数を表し、t及びuの双方が0であることはない。sが2の場合、複数存在するR⁴は互いに同じでも異なってもよい。

[0312] なお、親水化剤としては、有機樹脂微粒子（例えば、ミクロゲル）を用いてもよい。ミクロゲルは、水性媒体に分散された反応性又は非反応性の樹脂粒子である。ミクロゲルは、その粒子中又は粒子表面に、粒子表面に重合性

基を有することが好ましい。

[0313] 親水化剤を含む塗布液は、主として水からなる媒体中に親水化剤が溶解又は分散した水溶液の形態であることが好ましい親水化剤を含む塗布液における親水化剤の含有量は、0.05～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましい。親水化剤を含む塗布液の粘度は、25℃において、0.5～1000 mPa・s が好ましく、1～100 mPa・s がより好ましい。親水化剤を含む塗布液の表面張力は、25℃において、25～70 mN/m が好ましく、40～65 mN/m がより好ましい。

[0314] 親水化剤を含む塗布液は、親水化剤以外にも、有機溶媒、可塑剤、防腐剤、消泡剤、並びに、硝酸塩及び硫酸塩等の無機塩、を含んでいてもよい。

[0315] (不感脂化液)

不感脂化液としては、親水性有機高分子化合物、ヘキサメタリン酸及びその塩、フィチン酸及びその塩の少なくとも1種を含有する水溶液が挙げられる。具体的な親水性有機高分子化合物としては、アラビアガム、デキストリン、例えばアルギン酸ナトリウムのようなアルギン酸塩、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド単位を含む水溶性共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸単位を含む共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸単位を含む共重合体、ポリメタクリル酸、メタクリル酸単位を含む共重合体、ビニルメチルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、酢酸ビニルと無水マレイン酸との共重合体、燐酸変性澱粉などを挙げることができ、中でもアラビアガムが不感脂化作用が強いので好ましい。これらの親水性高分子化合物は、必要に応じて二種以上組み合わせて使用することができ、約1～40重量%、より好ましくは3～30重量%の濃度で使用される。

[0316] 具体的なヘキサメタリン酸塩としては、ヘキサメタリン酸アルカリ金属塩又はアンモニウム塩が挙げられる。ヘキサメタリン酸アルカリ金属塩又はアンモニウム塩としては、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カ

リウム、ヘキサメタリン酸アンモニウム等を挙げることができる。具体的なフィチン酸又はその塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等がある。アミン塩としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-アミルアミン、*n*-ヘキシルアミン、ラウリルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アリルアミン、アニリン等の塩を挙げることができる。フィチン酸塩は12個の酸の水素がすべて置換された正塩、酸の水素の一部が置換された水素塩（酸性塩）でもよく、また1種類の塩基の塩からなる単純塩、2種以上の塩基が成分として含まれる複塩のいずれの形態のものも使用できる。これらの化合物は単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0317] 本実施形態に使用される不感脂化液には、さらに強酸の金属塩を含有させておくことが好ましく、これにより不感脂化作用を高めることができる。具体的な強酸の金属塩としては、硝酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩及び亜鉛塩、硫酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩及び亜鉛塩、クロム酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩及び亜鉛塩、並びに弗化ナトリウム及び弗化カリウムなどを挙げることができる。これらの強酸の金属塩は二種以上を組み合わせ使用することができ、その量は不感脂化液の総重量を基準に約0.01～5重量%が好ましい。本発明に使用される不感脂化液は、pH値を酸性域、より好ましくは1～5、最も好ましくは1.5～4.5に調整される。従って、水相のpHが酸性でない場合には、水相にさらに酸が加えられる。かかるpH調整剤として加えられる酸としては、例えば燐酸、硫酸、硝酸などの鉱酸、例えばくえん酸、たんにん酸、りんご酸、氷酢酸、乳酸、蔞酸、p-トルエンスルホン酸、有機ホスホン酸などの有機酸が例示できる。この内、燐酸は、pH調整剤として機能するだけでなく、不感脂化作用

を強化する作用もあるので特に優れており、不感脂化液の総重量に対して0.01～20重量%、最も好ましくは0.1～10重量%の範囲で含有させておく为好ましい。

[0318] 本実施形態に使用される不感脂化液には湿潤剤及び／又は界面活性剤を含有させておくことが好ましく、これにより不感脂化液の塗布性を向上させることができる。具体的な湿潤剤としては低級多価アルコールが好ましく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられ、特に好ましいものはグリセリンである。また、界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのノニオン界面活性剤、例えば脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物などのアニオン界面活性剤、例えばベタイン型、グリシン型、アラニン型、スルホベタイン型の両性界面活性剤が使用できる。これらの湿潤剤及び／又は界面活性剤は不感脂化液の総重量に対して約0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%の範囲で含有させられる。本発明に使用される不感脂化液には、さらに二酸化珪素、タルク、粘土などの充填剤を2重量%までの量で、また染料や顔料などを1重量%までの量で含有させることもできる。

[0319] 本実施形態に使用される不感脂化液は、上述の如き親水性の水溶液からなるものであるが、画像記録層への悪影響がある場合を考慮して、例えば米国特許第4253999号、同第4268613号、同第4348954号などの各明細書に記載されているような乳化型の不感脂化液も使用することができる。

[0320] 撥インク剤としては、例えば、HN-G5（富士フイルム株式会社製）を用いることができる。

[0321] （撥インク剤の塗布方法）

撥インク剤を塗布する塗布方法は特に限定されない。図7は、撥インク剤を塗布する塗布方法を説明する図である。図7に示すように、撥インク剤を含有する塗布液は、ワイヤーバー138により塗布することができる。なお、図7においては、撥インク剤を塗布する方法について説明するため、支持体を基準に特定構成層側における最外層表面122を有する平版印刷版原版100aについては簡略化して記載し、端部のダレ形状については記載していない。撥インク剤をワイヤーバー138で塗布する際は、まず、ワイヤーバー138に撥インク剤を含有する塗布液をまとわせる。塗布液をまとわせたワイヤーバー138を平版印刷版原版100aの端面120（アルミニウム支持体の側面）に沿うように、ワイヤーバー138を移動させる。ワイヤーバー138の移動速度として、例えば、20mm/sで移動させることができる。塗布後、塗布液の乾燥を行う。乾燥条件として、例えば、80℃の風を、風速6m/sで、30秒当てることで、乾燥を行うことができる。

なお、ワイヤーバーのサイズとしては、平版印刷版原版100aのアルミニウム支持体の厚さにより適宜変更することができるが例えば、アルミニウム支持体の厚みが0.3mmである場合、＃10番手のワイヤーバーを用いることができる。

[0322] また、塗布液を塗布する際、図7に示すようにワイヤーバー138を、平版印刷版原版100aの端面120に対して角度 θ で傾けて塗布してもよい。

上記平版印刷版原版の対向する2辺の側面の一部または全部に撥インク剤を塗布する方法としては、特許第6628949号に記載の方法を好適に用いることができる。

[0323] [ネガ型平版印刷版の作製方法]

本発明に係るネガ型平版印刷版（以下、「平版印刷版」ともいう）の作製

方法を、本発明に係る積層体を用いて説明する。

平版印刷版の作製方法は、特に限定されないが、積層体から平版印刷版原版を取り出す工程（給版工程）、平版印刷版原版を画像露光する工程（露光工程）、並びに、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して、上記平版印刷版原版における画像記録層の未露光部を除去する工程（機上現像工程）を含むことが好ましい。

[0324] 〔給版工程〕

給版工程は、積層体から平版印刷版原版を取り出す工程であり、通常、セッターにおいて行うことが好ましい。

[0325] 〔露光工程〕

画像露光は、デジタルデータを赤外線レーザーなどにより走査露光する方法により行うことが好ましい。

露光光源の波長は、750～1,400nmが好ましく用いられる。750～1,400nmの波長を有する光源としては、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。露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式などのいずれでもよい。

露光工程はプレートセッターなどにより公知の方法で行うことができる。また、露光装置を備えた印刷機を用いて、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。

[0326] 〔機上現像工程〕

本発明にかかる平版印刷版の作製方法は、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して、上記平版印刷版原版における画像記録層の未露光部を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

また、本発明にかかる平版印刷版の作製方法は、現像液にて現像する方法（現像液処理方式）で行っていても良い。

以下に、機上現像方式について説明する。

[0327] ー機上現像方式ー

機上現像方式においては、画像露光後の平版印刷版原版に何らの現像処理

を施すことなく、印刷機上において印刷インキ及び湿し水を供給して印刷を開始すると、印刷途上の初期の段階で平版印刷版原版の未露光部分が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出し非画像部が形成される。印刷インキ及び湿し水としては、公知の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が用いられる。最初に印刷版原版表面に供給されるのは、印刷インキでも湿し水でもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給することが好ましい。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット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。

[0328] 本発明に係る平版印刷版印刷版の作製方法は、上記工程以外に、公知の他の工程を含んでいてもよい。他の工程としては、例えば、各工程の前に平版印刷版原版の位置や向きなどを確認する検版工程や、機上現像工程の後に、印刷画像を確認する確認工程などが挙げられる。

実施例

[0329] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。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。高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均分子量（ M_w ）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。質量平均分子量（ 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。

[0330] 〔実施例 1～36 及び、比較例 1～2〕

[0331] <支持体 1 の作製>

厚さ 0.3 mm の材質 1 S のアルミニウム板（アルミニウム合金版）に対し、下記（F-a）～（F-g）の処理を施し、支持体 1 を作製した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラで液切りを行った。

[0332] （F-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 2.6 質量%及びアルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

[0333] (F-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

酸性水溶液として、液温 30℃の硫酸濃度 150 g/L の水溶液をアルミニウム板にスプレーにて 3 秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

[0334] (F-c) 電気化学的粗面化処理

塩酸濃度 14 g/L、アルミニウムイオン濃度 13 g/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℃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 秒間の通電間隔を空けて 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。

[0335] (F-d) 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 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℃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。

[0336] (F-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

酸性水溶液として、液温 35℃の硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液をアルミニウム板にスプレーにて 3 秒間吹き付けてデスマット処理を行った。

[0337] (F-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。電解液として150 g/Lリン酸水溶液を用い、液温35℃、電流密度4.5 A/dm²の条件にて陽極酸化処理を行い、皮膜量1 g/m²の陽極酸化皮膜を形成した。

[0338] (F-g) 第2段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。電解液として170 g/L硫酸水溶液を用い、液温50℃、電流密度13 A/dm²の条件にて陽極酸化処理を行い、皮膜量2.1 g/m²の陽極酸化皮膜を形成した。その後、スプレーによる水洗を行った。支持体1のマイクロポアの平均径は40 nmであった。

支持体1の陽極酸化皮膜表面のL*a*b*表色系における明度L*の値は83.7であった。

大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径は26 nm、陽極酸化皮膜表面からの深さは160 nmであった。

小径孔部の連通位置における平均径は10 nm、連通位置からの深さは800 nmであった。

[0339] <支持体2の作製>

ーアルカリエッチング処理ー

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度55℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、3 g/m²であった。

[0340] ー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）ー

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸170 g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃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。

[0341] ー電気化学的粗面化処理ー

次に、塩酸濃度電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は40℃であった。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz。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300C/dm²で行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0342] ーアルカリエッチング処理ー

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度35℃でスプレーにより吹き付けてエッチング量が0.1g/m²以下となるようエッチング処理を行った。その後、水洗処理を行った。

[0343] ー酸性水溶液を用いたデスマット処理ー

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170g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

[0344] ー陽極酸化処理ー

硫酸液170g/L、液温度40℃にて、直流電流を用いて、陽極酸化皮膜量が3g/m²となるよう陽極酸化処理を行った。

支持体2のマイクロポアの平均径は15nmであった。

支持体2の陽極酸化皮膜表面のL*a*b*表色系における明度L*の値は78.5であった。

[0345] <支持体3の作製>

厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム板（アルミニウム合金板）に対し、下記（J-a）～（J-m）の処理を施し、支持体3を製造した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラで液切りを行った。

[0346] （J-a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

図5に示したような装置を使って、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。図5において、31はアルミニウム板、32及び34はローラ状ブラシ（本実施例においては、束植ブラシ）、33は研磨スラリー液、35、36、37及び38は支持ローラである。

機械的粗面化処理では、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）を 250 rpm とした。束植ブラシの材質は6・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であった。

[0347] （J－b）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。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、 10 g/m^2 であった。

[0348] （J－c）酸性水溶液を用いたデスマット処理

酸性水溶液として、液温 35°C の次工程の電気化学的粗面化処理に用いた硝酸の廃液をアルミニウム板にスプレーにて3秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

[0349] （J－d）硝酸水溶液を用いた電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。電解液は、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、液温 35°C の電解液を用い

た。交流電源波形は図1に示した波形であり、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。電解槽は図2に示すものを使用した。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。

[0350] (J-e) 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27質量%及びアルミニウムイオン濃度2.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 50°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。アルミニウム溶解量は、 3.5 g/m^2 であった。

[0351] (J-f) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

酸性水溶液として、液温 30°C の硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液をアルミニウム板にスプレーにて3秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

[0352] (J-g) 塩酸水溶液を用いた電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。電解液は、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、液温 35°C の電解液を用いた。交流電源波形は図1に示した波形であり、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。電解槽は図2に示すものを使用した。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 63 C/dm^2 であった。

[0353] (J-h) 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 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 60℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。アルミニウム溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。

[0354] (J-i) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

酸性水溶液として、液温 35℃の陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L ）の水溶液をアルミニウム板にスプレーにて 4 秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

[0355] (J-j) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 6 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。電解液として 170 g/L 硫酸水溶液を用い、液温 50℃、電流密度 30 A/dm^2 の条件にて陽極酸化処理を行い、皮膜量 0.3 g/m^2 の陽極酸化皮膜を形成した。

[0356] (J-k) ポアワイド処理

陽極酸化処理したアルミニウム板を、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、40℃で 3 秒間浸漬し、ポアワイド処理を行った。

[0357] (J-l) 第 2 段階の陽極酸化処理

図 6 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。電解液として 170 g/L 硫酸水溶液を用い、液温 50℃、電流密度 13 A/dm^2 の条件にて陽極酸化処理を行い、皮膜量 2.1 g/m^2 の陽極酸化皮膜を形成した。

図 6 に示す陽極酸化処理装置 410 において、アルミニウム板 416 は、図 6 中矢印で示すように搬送される。電解液 418 が貯溜された給電槽 412 にてアルミニウム板 416 は給電電極 420 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 416 は、給電槽 412 においてローラ 422 によって上方に搬送され、ニップローラ 424 によって下方に方向変換された後、電解液 426 が貯溜された電解処理槽 414 に向けて搬送され、ローラ

428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416は、電解電極430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414を出たアルミニウム板416は後工程に搬送される。上記陽極酸化処理装置410において、ローラ422、ニップローラ424及びローラ428によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板416は、給電槽412と電解処理槽414との槽間部において、上記ローラ422、424及び428により、山型及び逆U字型に搬送される。給電電極420と電解電極430とは、直流電源434に接続されている。

[0358] (J-m) 親水化処理

非画像部の親水性を確保するため、アルミニウム板を、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液に50℃で7秒間浸漬してシリケート処理を施した。Siの付着量は8.5mg/m²であった。マイクロポアの平均径は30nmであった。

支持体3の陽極酸化皮膜表面のL*a*b*表色系における明度L*の値は72.3であった。

大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径は26nm、陽極酸化皮膜表面からの深さは100nmであった。

小径孔部の連通位置における平均径は10nm、連通位置からの深さは1300nmであった。

[0359] <下塗り層1の形成>

支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液(1)を、乾燥塗布量が0.03g/m²となるように塗布して、下塗り層1を形成した。

[0360] (下塗り層塗布液(1))

ポリアクリル酸水溶液(40質量%) (Jurymer AC-10S、東亜合成(株)製)	3.0部
水	27.0部

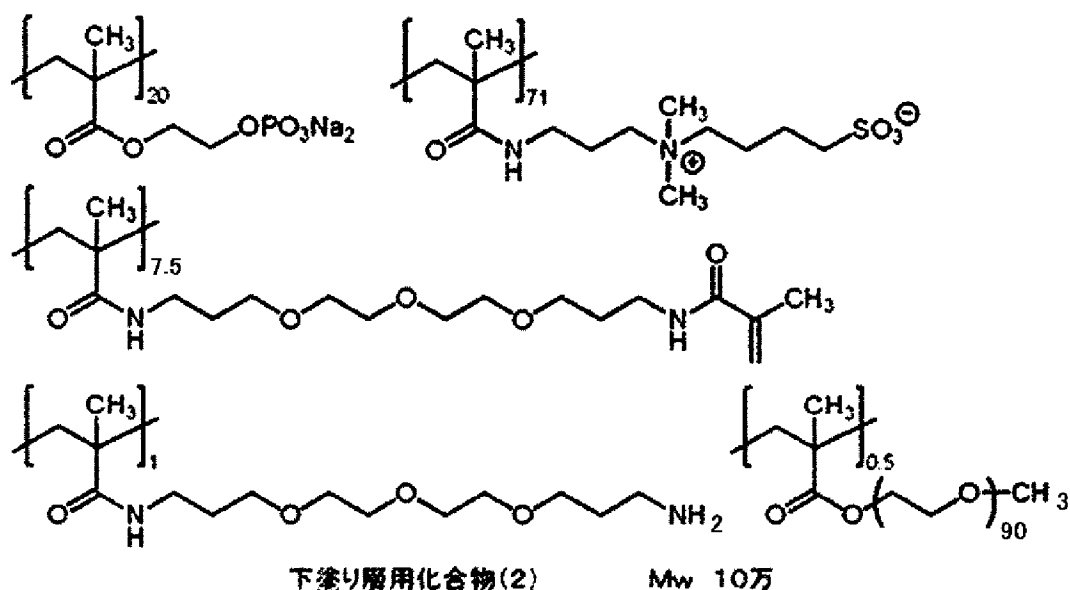
[0361] <下塗り層2の形成>

支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液（２）を乾燥塗布量が 26 mg/m^2 になるよう塗布して、下塗り層２を形成した。

[0362] （下塗り層塗布液（２））

・下塗り層用化合物（２）（下記構造）	0.013部
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.005部
・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	0.005部
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.0003部
・水	3.15部

[0363] [化26]



[0364] 上記下塗り層用化合物（２）における各構成単位の括弧の右下の数値は、質量比を表し、エチレンオキシ単位の括弧の右下の数値は、繰り返し数を表す。

[0365] <画像記録層１の形成>

下記組成の画像記録層塗布液（１）をバー塗布した後、 110°C で40秒間オープン乾燥し、乾燥重量 0.9 g/m^2 の画像記録層１を形成した。

[0366] （画像記録層塗布液（１））

・１－プロパノール	39.75部
・２－ブタノン	39.85部

・ γ -ブチラクトン	0.88部
・ ポリマーエマルジョンA ^{*1}	6.95部
・ KLUCEL E ^{*2}	0.25部
・ ウレタンアクリレート ^{*3}	1.65部
・ Sartomer SR399 ^{*4}	0.77部
・ ヨードニウム塩A ^{*5}	0.15部
・ ヨードニウム塩B ^{*6}	0.15部
・ 3-メルカプト1,2,4-トリアゾール	0.05部
・ Black-XV ^{*7}	0.15部
・ BYK 336 ^{*8}	0.18部

[0367] *1: ポリマーエマルジョンAは、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート／スチレン／アクリロニトリル＝10：9：81のグラフトコポリマーのポリマー粒子であり、これを、n-プロパノール／水の質量比が80／20である溶媒中に、24質量%含有している分散体である。また、その体積平均粒子径は193nmである。

*2: Klucel Eは、Hercules社製から入手可能なヒドロキシプロピルセルロースを意味する。

*3: DESMODUR（登録商標）N100並びにヒドロキシエチルアクリレート及びペンタトリオールアクリレートをモル比1：1.5：1.5で反応させることにより得られた、2-ブタノン溶液中の濃度80質量%の重合性化合物。

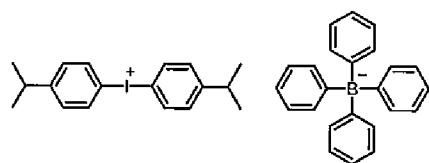
*4: ジペンタエリスリトールペンタアクリレートエステル（Sartomer Company）

*5: 下記式1で表される化合物

*6: 下記式2で表される化合物

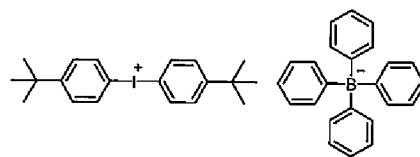
[0368]

[化27]



式 1

ヨードニウム：ボレート＝1：1

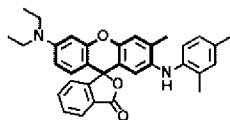


式 2

[0369] ＊7：Black-XV（下記化合物、山本化成（株）製）

＊8：濃度25質量％で修飾ポリジメチルシロキサンコポリマーを含むキシレン／メトキシプロピルアセテート溶液（BYK Chemie社製）

[0370] [化28]



Black-XV

[0371] ＜画像記録層2の形成＞

下記組成の画像記録層塗布液（2）をバー塗布した後、120℃で40秒間オープン乾燥し、乾燥重量1.0g/m²の画像記録層2を形成した。

[0372] （画像記録層塗布液（2））

画像記録層塗布液（2）は、以下の各成分を含み、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ものである。

・電子受容型重合開始剤Int-1（下記構造）	0.06部
・電子供与型重合開始剤B-1（下記構造）	0.050部
・重合性化合物M-1（下記構造）	0.25部
・重合性化合物M-2（下記構造）	0.25部
・バインダーポリマーP-2＊1	0.15部
・酸発色剤S-3（下記構造）	0.03部
・親水性化合物T-2（下記構造）	0.01部

[0373] ＊1：バインダーポリマーP-2：ポリビニルアセタール、積水化学工業

布直前に混合し攪拌することにより得た。

[0376] (感光液 (1))

・バインダーポリマー (6) 23質量% 1-メトキシ-2-プロパノール
溶液 (下記構造)

0.2891部

・バインダーポリマー (7) 23質量% 1-メトキシ-2-プロパノール
溶液 (下記構造)

0.4574部

・ボレート化合物 (1) (テトラフェニルホウ酸ナトリウム)

0.015部

・重合開始剤 (1) (下記構造)

0.2348部

・重合性化合物 (1) (トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレ
ート、NKエステルA-9300 40% 2-ブタノン溶液、新中村化学
工業 (株) 製)

0.2875部

・低分子親水性化合物 (1) (トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌ
レート

0.0287部

・低分子親水性化合物 (2) (トリメチルグリシン)

0.0147部

・アニオン性界面活性剤 1 30質量%水溶液 (下記構造)

0.25部

・紫外線吸収剤 (1) (TINUVIN 405、BASF (株) 社製) (下
記構造)

0.04部

・フッ素系界面活性剤 (1) (下記構造)

0.004部

・ホスホニウム化合物 (1) (下記構造)

0.020部

・2-ブタノン

5.346部

・ 1-メトキシ-2-プロパノール	3. 128部
・ メタノール	0. 964部
・ 純水	0. 036部

[0377] (ミクロゲル液 (1))

・ ミクロゲル (1) (固形分濃度 21. 8質量%)	2. 243部
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	0. 600部

[0378] (ミクロゲル (1) の作製)

上記ミクロゲル液に用いたミクロゲル (1) の調製法を以下に示す。

[0379] <多価イソシアネート化合物 (1) の調製>

国際公開第2019/045084号の[0517]～[0518]段落における<多価イソシアネート化合物 (1) の調製>と同様にして、多価イソシアネート化合物 (1) を調製した。

[0380] <ミクロゲル (1) の調製>

国際公開第2019/045084号の[0519]～[0521]段落における<ミクロゲル (4) の調製>と同様にして、ミクロゲル (1) を調製した。

[0381] <バインダーポリマー (6) の合成>

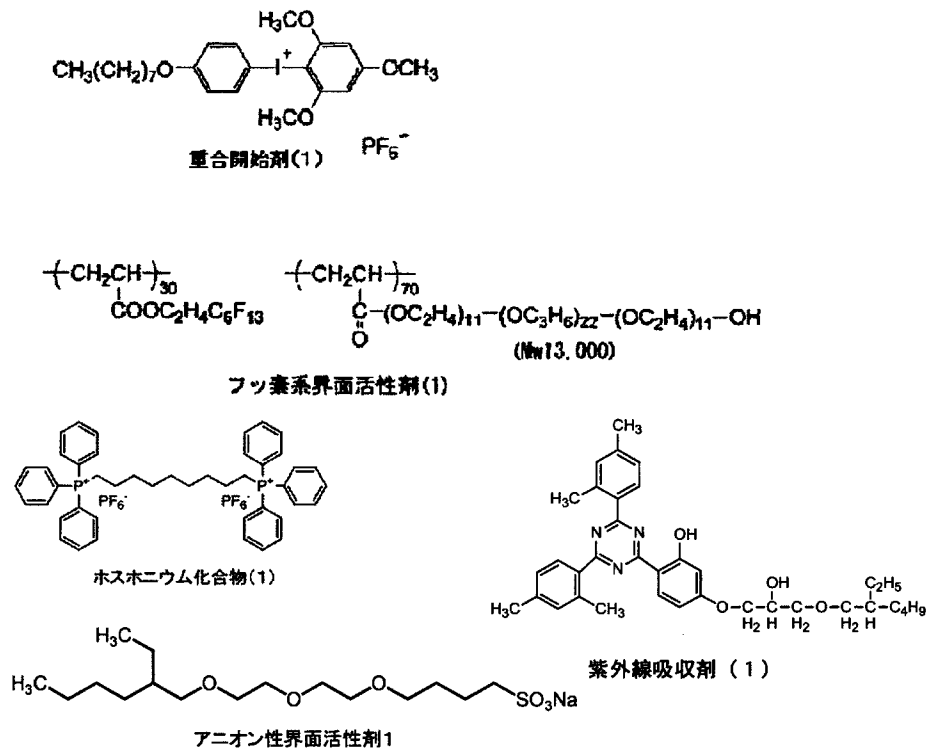
国際公開第2019/045084号の[0522]～[0523]段落における<バインダーポリマー (6) の合成>と同様にして、バインダーポリマー (6) を合成した。

[0382] <バインダーポリマー (7) の合成>

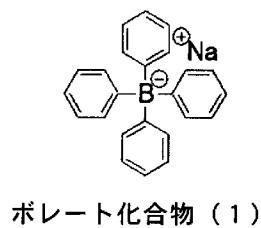
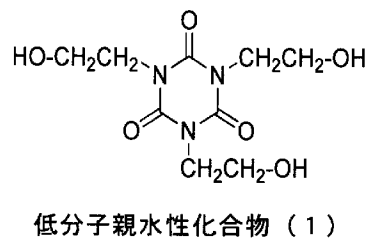
国際公開第2019/045084号の[0524]～[0525]段落における<バインダーポリマー (7) の合成>と同様にして、バインダーポリマー (7) を合成した。

[0383]

[化30]



[0384] [化31]



[0385] <保護層1の形成>

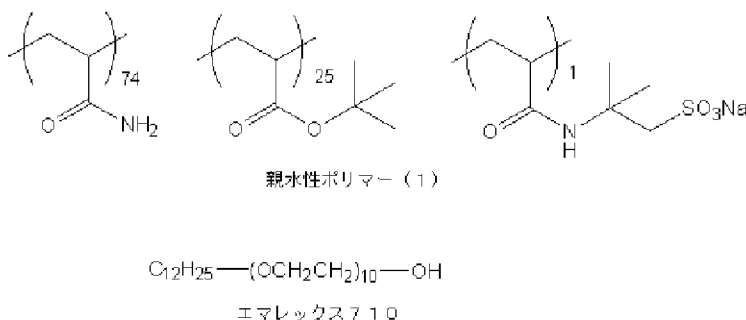
画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液(1)をバー塗布した後、120℃で60秒オープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成し

た。

[0386] (保護層塗布液 (1))

- ・無機層状化合物分散液 (1) (下記) : 1.5 部
- ・親水性ポリマー (1) (下記構造、 M_w : 30,000) (固形分) : 0.03 部
- ・ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製、CKS50、スルホン酸変性、けん化度 99 モル%以上、重合度 300) 6 質量%水溶液 : 0.10 部
- ・ポリビニルアルコール ((株) クラレ製、PVA-405、けん化度 81.5 モル%、重合度 500) 6 質量%水溶液 : 0.03 部
- ・界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製、下記構造) 1 質量%水溶液 : 0.86 部
- ・イオン交換水 : 6.0 部

[0387] [化32]



[0388] (無機層状化合物分散液 (1) 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体積平均粒子径 (レーザー散乱法) が $3\ \mu m$ になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は 100 以上であった。

[0389] <保護層 2 の形成>

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液 (2) をバー塗布した後、120℃で 60 秒オープン乾燥し、乾燥塗布量 0.10 g/m² の保護層を形成し

た。

(保護層塗布液 (2))

・メトロース SM04* ¹ :	0.050部
・ファインスフェア FS-102* ² :	0.265部
・ラピゾールA-80* ³ :	0.265部
・純水 :	0.882部

[0390] *1 : メチルセルロース (メトキシ置換度 1.8)、信越化学工業 (株) 社製メトロース (登録商標) SM04、

*2 : スチレンアクリル樹脂粒子の水分散液、ガラス転移温度 T_g 103℃、軟化点 225℃、日本ペイント・インダストリアルコーティングス (株) 製ファインスフェア (登録商標) FS-102 (21質量%)

*3 : ジ2-エチルヘキシル-スルホコハク酸ナトリウム、日油 (株) 社製ラピゾールA-80 (80質量%)

[0391] <保護層3の形成>

画像記録層上に、下記組成の保護層塗布液 (3) をバー塗布した後、120℃で60秒間オープン乾燥し、乾燥重量 0.15 g/m² の保護層3を形成した。

[0392] (保護層塗布液 (3))

保護層塗布液 (3) は、以下の各成分を含み、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ものである。

・親水性ポリマーWP-1* ¹	0.70部
・親水性ポリマーWP-2* ²	0.20部
・親水性ポリマーWP-3* ³	0.20部
・界面活性剤 (アニオン性界面活性剤、ラピゾールA-80、日油 (株) 製)	0.002部

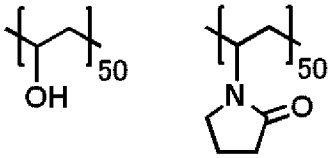
[0393] *1 : WP-1 : ポリビニルアルコール、シグマアルドリッチ社製Mowiol 4-88

*2 : WP-2 : ポリビニルアルコール、シグマアルドリッチ社製Mowiol 4-88

w i o l 8-88

* 3 : WP-3 : 下記樹脂 (Mw 52,000)

[0394] [化33]



WP-3

[0395] [平版印刷版原版の作製]

上記支持体、下塗り層、画像記録層、及び保護層を表1に記載のように組み合わせて実施例1～36の平版印刷版原版、並びに比較例1～2の平版印刷版原版を作製した。

実施例25、26、32～36の平版印刷版原版は、上記支持体、下塗り層、画像記録層、及び保護層を表1に記載のように組み合わせ、更に、下記バックコート層1を形成して作製した。

[0396] <バックコート層1の形成>

支持体の特定構成層側の反対側に、下記組成のバックコート層塗布液(1)をバー塗布し、100℃で30秒間乾燥して、厚さ1.2μmのバックコート層1を形成した。

[0397] (バックコート層塗布液(1))

・アクリル樹脂(BR-73、三菱ケミカル(株)製)

11.072部

・有機化スメクタイト(スメクトン-SEN(平板粒子)、クニミネ工業(株)製)

0.500部

・界面活性剤(レオドールTW-S106V(ポリオキシエチレン(6)ソルビタンモノステアレート)、花王(株)製)

0.250部

・2-ブタノン

74.123部

・1-メトキシ-2-プロパノール

8.720部

・メタノール

4.360部

[0398] 上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側における最外層表面（A面）の算術平均高さ S_a 、及び上記支持体を基準に上記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の反対側における最外層表面（B面）の算術平均高さ S_a も表1に記載する。算術平均高さ S_a は下記のように評価した。

[0399] <算術平均高さ S_a の測定>

算術平均高さ S_a の測定は、ISO 25178に記載の方法に準じて行った。すなわち、菱化システム（株）製のマイクロマップMM3200-M100を用いて、同一サンプルから3か所以上選択して測定し、それらの平均値を算術平均高さ S_a とした。測定範囲に関しては、サンプル表面からランダムに選んだ1 cm×1 cmの範囲を測定した。

また、粒子にかかる平均粒子径は、体積平均粒子径であり、上述のように測定した。

[0400] 特定赤外線吸収剤のHOMOも表1に記載にする。HOMOは、上述のように測定した。

[0401]

[表1]

表 1

実施例	処方				特定赤外線吸収剤										粒子					ダシ量	
	支持体	下塗り層	画像記録層	保護層	バックコート層	エッジ塗布層	画像記録層			保護層			添加層	粒子			A面 [μm]	B面 [μm]	ダシ量X [μm]	ダシ量Y [μm]	
							母核構造の種類	対アニオンZa	含有量 [質量部]	HOMO	化合物名	含有量 [質量部]									
												母核構造の種類		対アニオンZa	含有量 [質量部]						
																母核構造の種類					対アニオンZa
1	1	1	なし	A-1	0.15	-5.46	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1		50	180			
2	1	1	1	なし	なし	1	IR-02	A-1	0.15	-5.48	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
3	1	1	1	なし	なし	1	IR-03	A-1	0.15	-5.46	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
4	1	1	1	なし	なし	1	IR-04	A-1	0.15	-5.44	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
5	1	1	1	なし	なし	1	IR-05	A-1	0.15	-5.43	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
6	1	1	1	なし	なし	1	IR-06	A-1	0.15	-5.46	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
7	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
8	1	1	1	なし	なし	1	IR-08	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
9	1	1	1	なし	なし	1	IR-09	A-1	0.15	-5.45	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
10	1	1	1	なし	なし	1	IR-10	A-1	0.15	-5.45	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
11	1	1	1	なし	なし	1	IR-11	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
12	1	1	1	なし	なし	1	IR-12	A-1	0.15	-5.46	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
13	1	1	1	なし	なし	1	IR-13	A-1	0.15	-5.47	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
14	1	1	1	なし	なし	1	IR-14	A-1	0.15	-5.45	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
15	1	1	1	なし	なし	1	IR-15	A-1	0.15	-5.45	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
16	1	1	1	なし	なし	1	IR-16	—	0.15	-5.45	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
17	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-2	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
18	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-3	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
19	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-4	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
20	1	1	1	1	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	画像記録層	テフポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180

[0402] [表2]

表 1 (続き)

実施例	耐腐性			経時分解率		セッター 鉛版性	エッジ 荒れ	
	相対耐腐性	△耐腐 低下値	特定赤外線 吸収分解率 [%]					
			経時なし	経時後	画像記録層			保護層
1	100	89	11	24	—	5	5	
2	100	93	7	15	—	5	5	
3	100	91	9	20	—	5	5	
4	100	87	13	29	—	5	5	
5	100	85	15	33	—	5	4	
6	100	91	9	20	—	5	5	
7	100	95	5	11	—	5	5	
8	100	96	4	9	—	5	5	
9	100	88	12	26	—	5	5	
10	100	86.0	14	31	—	5	4	
11	100	94	6	13	—	5	5	
12	100	90	10	22	—	5	5	
13	100	92	8	18	—	5	5	
14	100	89	11	24	—	5	5	
15	100	86	14	31	—	5	4	
16	100	85	15	33	—	5	4	
17	100	94	6	13	—	5	5	
18	100	95	5	11	—	5	5	
19	100	94	6	13	—	5	5	
20	100	100	0	0	—	5	5	

[0403]

[表3]

表1(続き)

実施例	処方					特定赤外線吸収材料					粒子				ダレ量							
	支持体	下塗り層	画像記録層	保護層	バックコート層	エッジ塗布層	画像記録層			保護層			添加層	粒子		Sa	ダレ量X	ダレ量Y				
							母粒構造の種類	化合物名 対アニオン Za	含有量 【質量部】	HOMO	母粒構造 の種類	化合物名 対アニオン Za		含有量 【質量部】	HOMO							
21	1	1	1	2	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	50	180
22	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-104	0.470	4.0	0.7	0.1	50	180
23	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-102	0.470	2.0	0.5	0.1	50	180
24	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-101	0.470	1.0	0.3	0.1	50	180
25	1	1	1	なし	1	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	バックコート層	テカポリマー-SSX-105	0.975	5.0	0.2	0.8	50	180
26	1	1	1	なし	1	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	バックコート層	アートバーニールJ-6PE	0.975	4.2	0.2	0.7	50	180
27	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	30	80
28	1	1	1	なし	なし	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	145	280
29	2	なし	2	3	なし	1	IR-13	A-1	0.15	-5.47	IR-17	—	0.02	-5.56	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.7	0.1	50	180
30	2	なし	2	3	なし	1	IR-1C	A-1	0.15	-5.31	IR-17	—	0.02	-5.56	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.7	0.1	50	180
31	2	なし	2	3	なし	1	IR-13	A-1	0.15	-5.47	IR-17	—	0.02	-5.56	保護層	アートバーニールJ-7PS	0.470	6.2	1.1	0.1	50	180
32	3	2	3	1	1	2	IR-13	A-1	0.15	-5.47	なし	なし	—	—	バックコート層	アートバーニールJ-6PE	0.975	4.2	0.2	0.7	50	180
33	3	2	3	1	1	2	IR-13	A-2	0.15	-5.47	なし	なし	—	—	バックコート層	アートバーニールJ-6PE	0.975	4.2	0.2	0.7	50	180
34	3	2	3	1	1	2	IR-13	A-3	0.15	-5.47	なし	なし	—	—	バックコート層	アートバーニールJ-6PE	0.975	4.2	0.2	0.7	50	180
35	3	2	3	1	1	2	IR-13	A-4	0.15	-5.47	なし	なし	—	—	バックコート層	アートバーニールJ-6PE	0.975	4.2	0.2	0.7	50	180
36	1	1	1	なし	1	1	IR-07	A-1	0.15	-5.50	なし	なし	—	—	画像記録層/ バックコート層	テカポリマー-SSX-105/ アートバーニールJ-6PE	0.470/ 0.975	5.0/4.2	0.8	0.7	50	180
比較例1	1	1	1	なし	なし	1	IR-2C	A-1	0.15	-5.42	なし	なし	—	—	画像記録層	テカポリマー-SSX-105	0.470	5.0	0.8	0.1	—	—
比較例2	3	2	3	1	なし	2	IR-14	A-2	0.15	-5.45	なし	なし	—	—	なし	なし	—	—	0.2	0.2	—	—

[0404] [表4]

実施例	耐腐性			経時分解率			セッター 結版性	エッジ 汚れ
	相対耐腐性		△耐腐 低下値	特定赤外線 吸収剤分解率 [%]		画像記録層 保護層		
	経時なし	経時後						
21	100	97	3	7	—	—	5	5
22	100	95	5	11	—	—	5	5
23	100	94	6	13	—	—	4	5
24	100	95	5	11	—	—	3	5
25	100	95	5	11	—	—	5	5
26	100	95	5	11	—	—	5	5
27	100	95	5	11	—	—	5	5
28	100	95	5	11	—	—	5	4
29	100	97	3	7	12	5	5	5
30	100	87	13	29	13	5	5	5
31	100	97	3	7	11	5	5	5
32	100	97	3	7	—	5	5	5
33	100	98	4	9	—	5	5	5
34	100	95	5	11	—	5	5	5
35	100	94	6	13	—	5	5	5
36	100	95	5	11	—	5	5	5
比較例1	100	80	20	44	—	5	—	—
比較例2	100	94	6	13	—	1	—	—

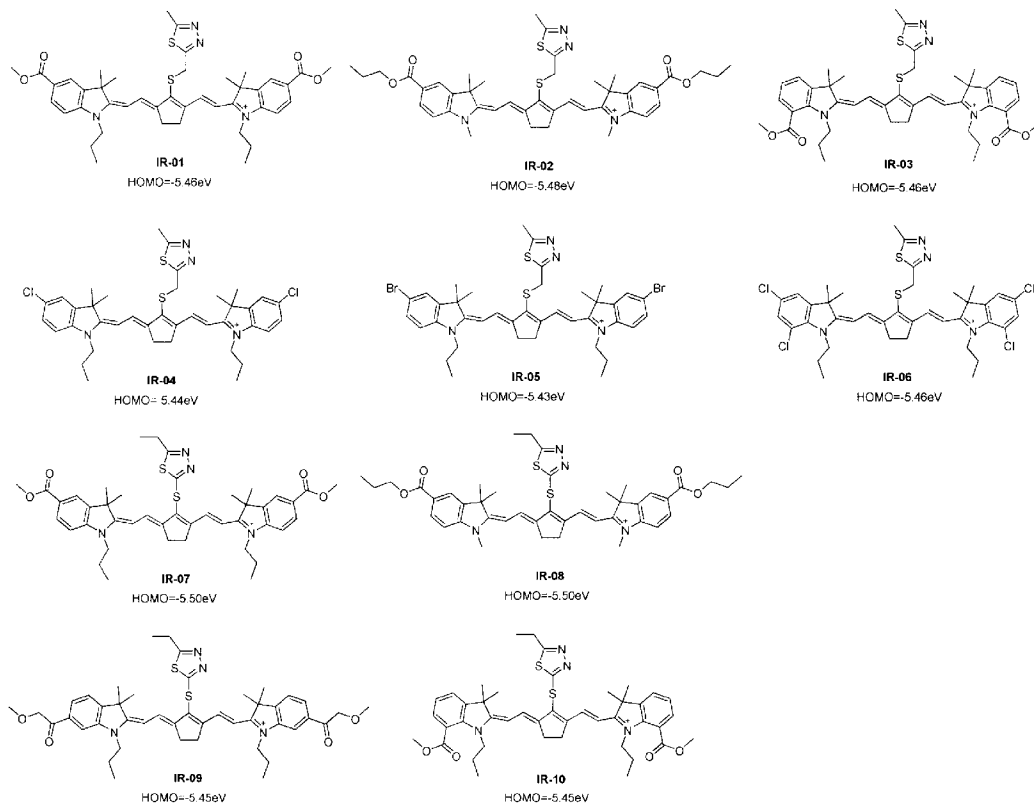
[0405] 表 1 において、特定赤外線吸収剤又は粒子の添加層は、特定赤外線吸収剤又は粒子を含有する平版印刷版原版の構成層（画像記録層、保護層、バックコート層）を表す。構成層は、該当する構成層の塗布液に特定赤外線吸収剤又は粒子を添加して塗布液を調製し、塗布することにより形成することができる。

表 1 において、特定赤外線吸収剤について、画像記録層、保護層における特定赤外線吸収剤の有無について記載している。

[0406] 表 1 に記載の特定赤外線吸収剤を構成する母核構造、及び対アニオン Z a について以下に記載する。

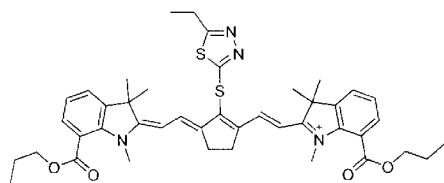
[0407]

[化34]

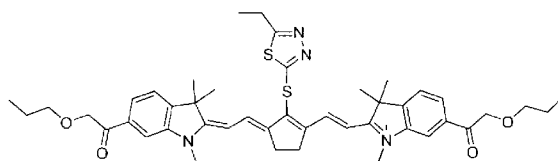


[0408]

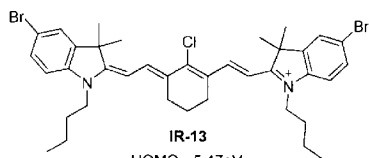
[化35]



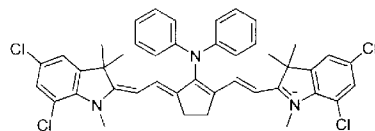
IR-11
HOMO=-5.50eV



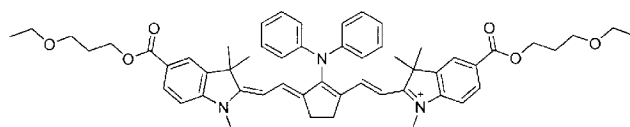
IR-12
HOMO=-5.46eV



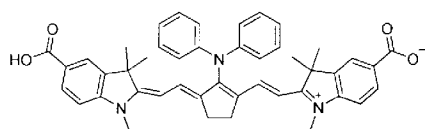
IR-13
HOMO=-5.47eV



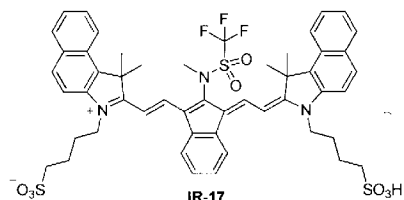
IR-14
HOMO=-5.45eV



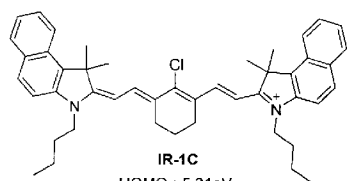
IR-15
HOMO=-5.45eV



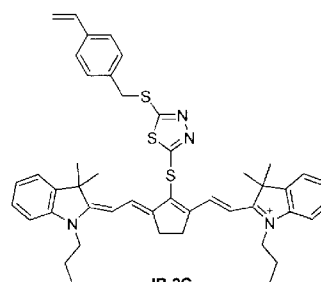
IR-16
HOMO=-5.45eV



IR-17
HOMO=5.56eV



IR-1C
HOMO=-5.31eV



IR-2C
HOMO=-5.42eV

[0409]

[化36]



[0410] なお、IR-1C、IR-2Cは、特定赤外線吸収剤の母核構造には含まれないが、便宜上、特定赤外線吸収剤にて記載している。

[0411] 表1に記載の粒子について以下に記載する。

- ・テクポリマーSSX-105： 積水化成工業（株）製
- ・テクポリマーSSX-104： 積水化成工業（株）製
- ・テクポリマーSSX-102： 積水化成工業（株）製
- ・テクポリマーSSX-101： 積水化成工業（株）製
- ・アートパールJ-6PE： 根上工業（株）製
- ・アートパールJ-7PS： 根上工業（株）製

[0412] ＜強制経時条件＞

印刷版保管環境での経時安定性を評価するため、以下の強制条件下で経時サンプルを作成し、各評価に用いた。温度27℃、相対湿度70%、オゾン濃度75ppbの環境下、平版印刷版原版の特定赤外線吸収剤を含む層側が空気と触れ合う状態で静置し、4時間放置する。（通常的环境（温度25℃、相対湿度50%）で12ヶ月放置した場合に相当する。）

[0413] ＜耐刷性評価＞

実施例1～36及び比較例1～2の平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム（株）製Luxcel PLATESETTER T-6000III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、50%網点、非画像部を含むチャートを用いた。

画像露光した平版印刷版原版を、（株）東京機械製作所製オフセット輪転印刷機に装着し、新聞用印刷インキとして、インクテック（株）製 ソイビー-K K S T - S（紅）、湿し水として、東洋インキ（株）製東洋 A L K Y を用いて、新聞用紙に 1 0 0, 0 0 0 枚／時のスピードで印刷した。印刷枚数の増加に伴い徐々に画像記録層が摩耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。

印刷物における F M スクリーン 5 0 % 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で測定した値が印刷 1 0 0 枚目の測定値よりも 5 % 低下するまでの印刷枚数を計測した。5 0 % 網点面積が 5 % 低下した印刷枚数を刷了点と判断し、経時していないサンプル A の刷了枚数（a）、経時したサンプル B の刷了枚数を（b）とした時に、経時したサンプル B の相対耐刷性を下記式にて求めた。このときサンプル A の相対耐刷性は 1 0 0 となる。

$$\text{相対耐刷性} = (b) / (a) \times 100$$

また、サンプル A の相対耐刷性から、経時したサンプル B の相対耐刷性を引いた値を△耐刷低下値と記載する。△耐刷低下値が 1 5 以下であれば、耐刷性に優れる。

得られた結果を表 1 に記載する。

[0414] <経時後の特定赤外線吸収剤の分解率>

上記赤外線吸収剤の分解率は、以下の方法で測定する。

上記経時させていない平版印刷版原版 A と経時させたサンプル B を 6 0 c m² となるサイズで切り出し、5 m L のアセトニトリルにて超音波浴中で 3 0 分間抽出を行った。得られた抽出液 A、B について 0. 2 0 m m フィルターを通じて H P L C 分析を実施する。H P L C 分析にて求めた抽出液 A および B の特定赤外線吸収剤のピーク面積（経時なしの特定赤外線吸収剤のピーク面積（A）と、経時後の特定赤外線吸収剤のピーク面積（B）と、を以下の式 1 に代入し、特定赤外線吸収剤の分解率（C）を求める。

$$\text{式 1} \quad : \quad (C) = 100 - [(B) / (A) \times 100]$$

[0415] H P L C 分析を行う際の諸条件は以下の通りである。

- ・装置：Alliance 2695、Waters社
- ・カラム：Mightysil RP-18GP 250mm× ϕ 4.6mm (5 μ m)、関東化学(株)
- ・カラム温度：40℃
- ・溶離液：＜A＞MeOH (0.1質量%酢酸+0.1質量%トリエチルアミンを含む)、＜B＞H₂O (0.1質量%酢酸+0.1質量%トリエチルアミンを含む)
- ・グラジエント：＜A/B＞=30/70 (0min) - 100/0 (28min) - 100/0 (40min) - 30/70 (40.1min) 平衡化
- ・流速：1.0mL/min
- ・注入量：10mL
- ・UV検出器：PDA 2998、Waters社

[0416] 得られた結果を表1に記載する。

[0417] ＜セッター給版性（給版性）＞

平版印刷版原版を同じ向きで合紙を用いず100枚集積した積層体を、NECエンジニアリング(株)製のCTPプレートセッター「AMZ1setter」にセットし、積層体の最上部から版を1枚ずつ取りだす操作を100回連続で行った。その際の版さばき性付与を下記の基準で評価した。評価は1～5の官能評価で行い、3以上が実用レベル、2以下は実用不可レベルとした。

5：版上昇時に次版が持ち上がらない現象が100%である。

4：版上昇時に次版が持ち上がり、すぐに落ちない現象が全体の1%以下である。

3：版上昇時に次版が持ち上がり、1度目のさばき動作で剥がれない現象が全体の1%以下である。

2：版上昇時に次版が持ち上がり、1度目のさばき動作で剥がれない現象が全体の1%を超え5%以下である。

1：版上昇時に次版が持ち上がり、1度目のさばき動作で剥がれない現象が全体の5%を超える。

得られた結果を表1に記載する。

[0418] また、平版印刷版原版について、エッジ汚れ防止性についても以下のように評価した。

[0419] <平版印刷版原版の裁断>

実施例1～36の平版印刷版原版を、図4に示すような回転刃を用いて、上側裁断刃と下側裁断刃の隙間、噛み込み量及び刃先角度を調整して裁断し、端部にダレ形状を形成した。

ダレ形状におけるダレ量X及びダレ幅Yを表1に記載する。

[0420] <エッジ層1の形成>

以下の塗布条件1により、組成物1を塗布してエッジ層1を形成した。

[0421] (塗布条件1)

図7に示す塗布方法により塗布を行った。ワイヤーバーは、平版印刷版原版に対して垂直($\theta = 0^\circ$)となるように、ワイヤーバーを設置し、塗布を行った。塗布は以下の手順により行った。

[1] 10番手のワイヤーバーにHN-GV(富士フイルムグローバルグラフィックスシステムズ株式会社製)を均一になるように 1 cm^3 滴下した。

[2] 平版印刷版原版の側面に沿うように、ワイヤーバーを 20 mm/s で移動させた。この時、平版印刷版原版に対して垂直($\theta = 0^\circ$)になるようにワイヤーバーを設置した。

[3] 80°C 、 6 m/s の風を30秒間当てて乾燥した。

[4] 平版印刷版原版の側面のみに塗布することができた。この時、組成物1の塗布量は 120 mg/m^2 だった。

[5] 平版印刷版原版の端部からの塗布幅のバラツキZは $Z = 0.1\text{ mm}$ であった。

[0422] 組成物1は、下記成分を含むものである。

・脱イオン水

75.00部

・ Penon JE66* ¹	12.95部
・ NISSAN ANON BDF-SF* ²	9.50部
・ ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.50部
・ Bioden ZNS * ³	0.05部

[0423] *1: エーテル化デンプン (Nippon Starch Chemical Co., Ltd.)

*2: コカミドプロピルベタイン (NOF Corporation)

*3: 消毒剤又は殺生物剤 (Daiwa Chemical Industries Corporation)

[0424] 上記バラツキZは、特許第6628949号の[0186]～[0187]に基づき求められる。

[0425] <エッジ層2の形成>

塗布条件1において組成物1に代えて撥インク剤(1)を用いた以外は、エッジ層1と同様にエッジ層2を形成した。

・ 撥インク剤(1) HN-G5 (富士フイルム株式会社製)

[0426] 端部にダレ形状を有する平版印刷版原版、エッジ層を表1のように組み合わせて、経時後のエッジ汚れ防止性の測定用の平版印刷版原版を作製した。

[0427] <エッジ汚れ防止性、経時後>

得られた平版印刷版原版を経時処理してサンプルBを得た。サンプルBを赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム(株)製Luxcel PLATE SETTER T-6000III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、50%網点、非画像部を含むチャートを用いた。

画像露光した平版印刷版原版を、(株)東京機械製作所製オフセット輪転印刷機に装着し、新聞用印刷インキとして、インクテック(株)製ソイビーKKST-S(紅)、湿し水として、東洋インキ(株)製東洋ALKYを用いて、新聞用紙に100,000枚/時のスピードで印刷し、地汚れ解消の水目盛から1.1倍の水目盛で、1,000枚目の印刷物をサンプリング

し、平版印刷版原版の端部に起因する線状汚れの程度を下記の基準で評価した。結果を、表 1 に、エッジ汚れ防止性、経時なしとして記載した。

- 5 : 全く汚れていない
- 4 : 5 と 3 の中間レベル
- 3 : うっすらと汚れているが許容レベル
- 2 : 3 と 1 の中間レベル（許容レベル）
- 1 : はっきりと汚れており非許容レベル

得られた結果を表 1 に示す。

[0428] 表 1 に記載の結果から、本発明に係る積層体を構成する特定赤外線吸収剤を含有する少なくとも一つの層を有する平版印刷版原版の経時後での耐刷性に優れるとともに、積層体のセッター給版性に優れることがわかる。

また、経時後の特定赤外線吸収剤の分解率が抑制されていることで、上記平版印刷版原版の耐刷性に優れることがわかる。

これに対して、特定赤外線吸収剤以外の赤外線吸収剤を含有する比較例 1 の平版印刷版原版は、経時後の耐刷性が劣る。また、平版印刷版原版の最外層表面の算術平均高さ S_a が本発明の範囲外である比較例 2 の積層体は、セッター給版性が劣ることがわかる。

なお、所定のダレ形状を有する平版印刷版原版を用いることで、経時でのエッジ汚れ性に優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0429] 本発明によれば、ネガ型平版印刷版原版の経時後の耐刷性に優れるとともに、セッター給版性に優れる積層体、及びネガ型平版印刷版の作製方法を提供することができる。

[0430] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2020年12月25日出願の日本特許出願（特願2020-218007）に基づくものであり、その内容はここに参照として取

り込まれる。

符号の説明

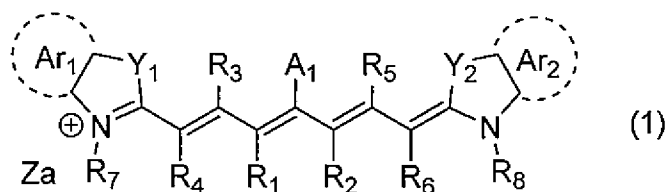
- [0431] 1 平版印刷版原版
- 1 a 画像記録層面
- 1 b 支持体面
- 1 c 端面
- 2 ダレ
- 1 0 裁断刃
- 1 0 a 上側裁断刃
- 1 0 b 上側裁断刃
- 1 1 回転軸
- 2 0 裁断刃
- 2 0 a 下側裁断刃
- 2 0 b 下側裁断刃
- 2 1 回転軸
- 3 0 平版印刷版原版
- 3 1 アルミニウム板
- 3 2、3 4 ローラ状ブラシ
- 3 3 研磨スラリー液
- 3 5、3 6、3 7、3 8 支持ローラ
- 5 0 主電解槽
- 5 1 交流電源
- 5 2 ラジアルドラムローラ
- 5 3 a、5 3 b 主極
- 5 4 電解液供給口
- 5 5 電解液
- 5 6 スリット
- 5 7 電解液通路

- 5 8 補助陽極
- 6 0 補助陽極槽
- 4 1 0 陽極酸化処理装置
- 4 1 2 給電槽
- 4 1 4 電解処理槽
- 4 1 6 アルミニウム板
- 4 1 8、4 2 6 電解液
- 4 2 0 給電電極
- 4 2 2、4 2 8 ローラ
- 4 2 4 ニップローラ
- 4 3 0 電解電極
- 4 3 2 槽壁
- 4 3 4 直流電源
- B 画像記録層面と支持体との境界
- W アルミニウム板
- X ダレ量
- Y ダレ幅
- 1 0 0 a 平版印刷版原版
- 1 2 0 端面
- 1 2 2 支持体を基準に特定構成層側における最外層表面
- 1 3 8 ワイヤバー
- θ 角度

請求の範囲

- [請求項1] 親水性支持体上に、HOMOが -5.43 eV 以下の赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層を有するネガ型平版印刷版原版の積層体であって、前記ネガ型平版印刷版原版において前記支持体を基準に前記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側、及びその反対側の少なくとも一方における最外層表面の算術平均高さ S_a が、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、積層体。
- [請求項2] 前記赤外線吸収剤のHOMOが -5.45 eV 以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記赤外線吸収剤が下記式(1)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の積層体。

[化1]



R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3\sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NR}_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ 、 $-\text{X}_1-\text{X}_{11}-\text{L}_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基又はトリハロアルキルスル

ホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 X_{11} は単結合又はアルキレン基を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Z_a は電荷を中和する対イオンを表す。

—X 式2

X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{14} は、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

[請求項4] 前記式(1)において、 A_1 が $-NR_{17}R_{18}$ 又は $-S-X_{12}-R_{19}$ である、請求項3に記載の積層体であって、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、アリール基を表し、 R_{19} は炭化水素基又はヘテロアリール基を表し、 X_{12} は単結合又はアルキレン基を表す、積層体。

[請求項5] 前記式2の X が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は $-C(=O)OR_{20}$ である、請求項3又は4に記載の積層体であって、 R_{20} は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す、積層体。

[請求項6] 前記平版印刷版原版が画像記録層を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項7] 前記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層が前記画像記録層である、請求項6に記載の積層体。

[請求項8] 前記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び高分子化合物を含む、請求項6又は7に記載の積層体。

[請求項9] 前記高分子化合物がスチレン化合物に由来する構成単位、及びアクリロニトリル化合物に由来する構成単位の少なくとも一つを含む高分子化合物である、請求項8に記載の積層体。

- [請求項10] 前記スチレン化合物に由来する構成単位及びアクリロニトリル化合物に由来する構成単位を含む高分子化合物において、スチレン化合物由来の構成単位とアクリロニトリル化合物由来の構成単位との組成比が4 : 1 ~ 1 : 4である請求項9に記載の積層体。
- [請求項11] 前記高分子化合物がポリマー粒子である、請求項8 ~ 10のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項12] 前記高分子化合物が少なくともポリブチルビニラール樹脂を含む、請求項8に記載の積層体。
- [請求項13] 前記画像記録層が、平均粒子径0.5 μm 以上20 μm 以下の粒子を少なくとも1種含む、請求項6 ~ 12のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項14] 前記画像記録層が、平均粒子径0.5 μm 以上20 μm 以下の粒子で、かつ平均粒子径がそれぞれ異なる粒子を少なくとも2種含む、請求項6 ~ 13のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項15] 前記平版印刷版原版が前記画像記録層の上に保護層を有する請求項6 ~ 14のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項16] 前記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層が前記保護層である、請求項15に記載の積層体。
- [請求項17] 前記保護層が、平均粒子径0.5 μm 以上20 μm 以下の粒子を少なくとも1種含む、請求項15又は16に記載の積層体。
- [請求項18] 支持体を基準に前記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の反対側における最外層が、平均粒子径0.5 μm 以上20 μm 以下の粒子を少なくとも1種含む、請求項6 ~ 17のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項19] 前記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、前記支持体の陽極酸化皮膜表面におけるマイクロポアの平均径が、10 ~ 100 nmであり、陽極酸化皮膜の前記赤外線吸収剤を含む少なくとも1つの層側の表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値

が、70～100である、請求項6～18のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項20] 前記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、
前記支持体の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアが、陽極酸化皮膜表面から深さ10nm～1,000nmの位置までのびる大径孔部と、前記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20nm～2,000nmの位置までのびる小径孔部とから構成され、前記大径孔部の前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、15nm～100nmであり、前記小径孔部の前記連通位置における平均径が、13nm以下である、請求項6～19のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項21] 前記支持体が陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体であって、
前記支持体の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアが、陽極酸化皮膜表面から深さ10nm～1,000nmの位置までのびる小径孔部と、前記小径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20nm～2,000nmの位置までのびる大径孔部とから構成され、前記小径孔部の前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、35nm以下であり、前記大径孔部の平均径が、40～300nmである、請求項6～19のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項22] 前記積層体が、前記平版印刷版原版が合紙を介さずに直接複数重ねてなる積層体である、請求項6～21のいずれか1項に記載の積層体。

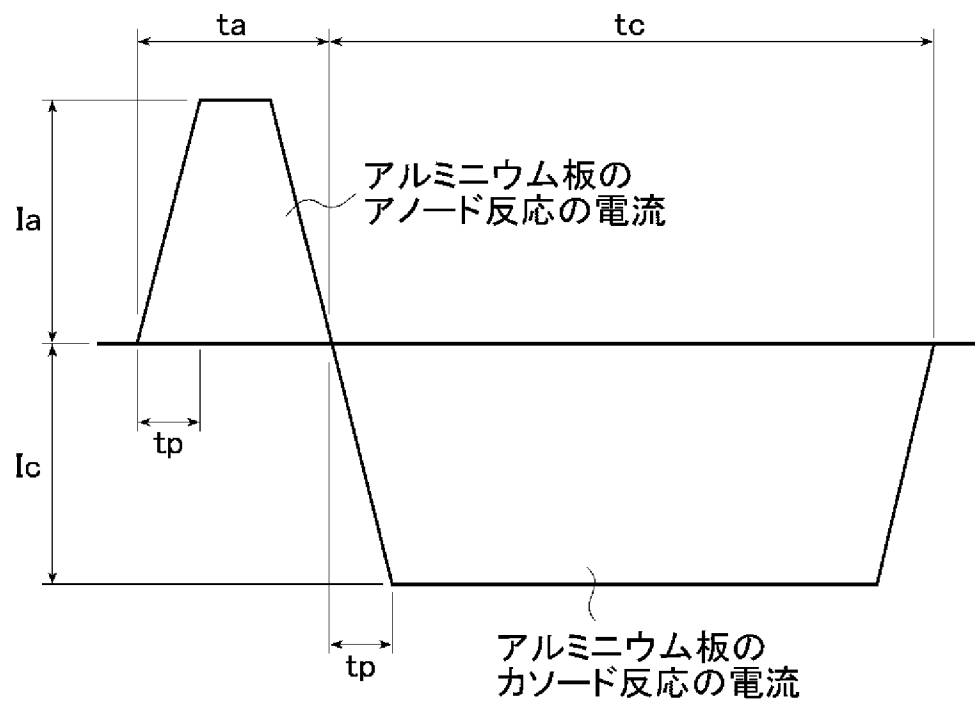
[請求項23] 前記平版印刷版原版の端部が、ダレ量Xが25～150μm、ダレ幅Yが70～300μmのダレ形状を有する、請求項6～22のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項24] 前記平版印刷版原版の対向する2辺の側面の一部または全部に撥インク剤を有する請求項23に記載の積層体。

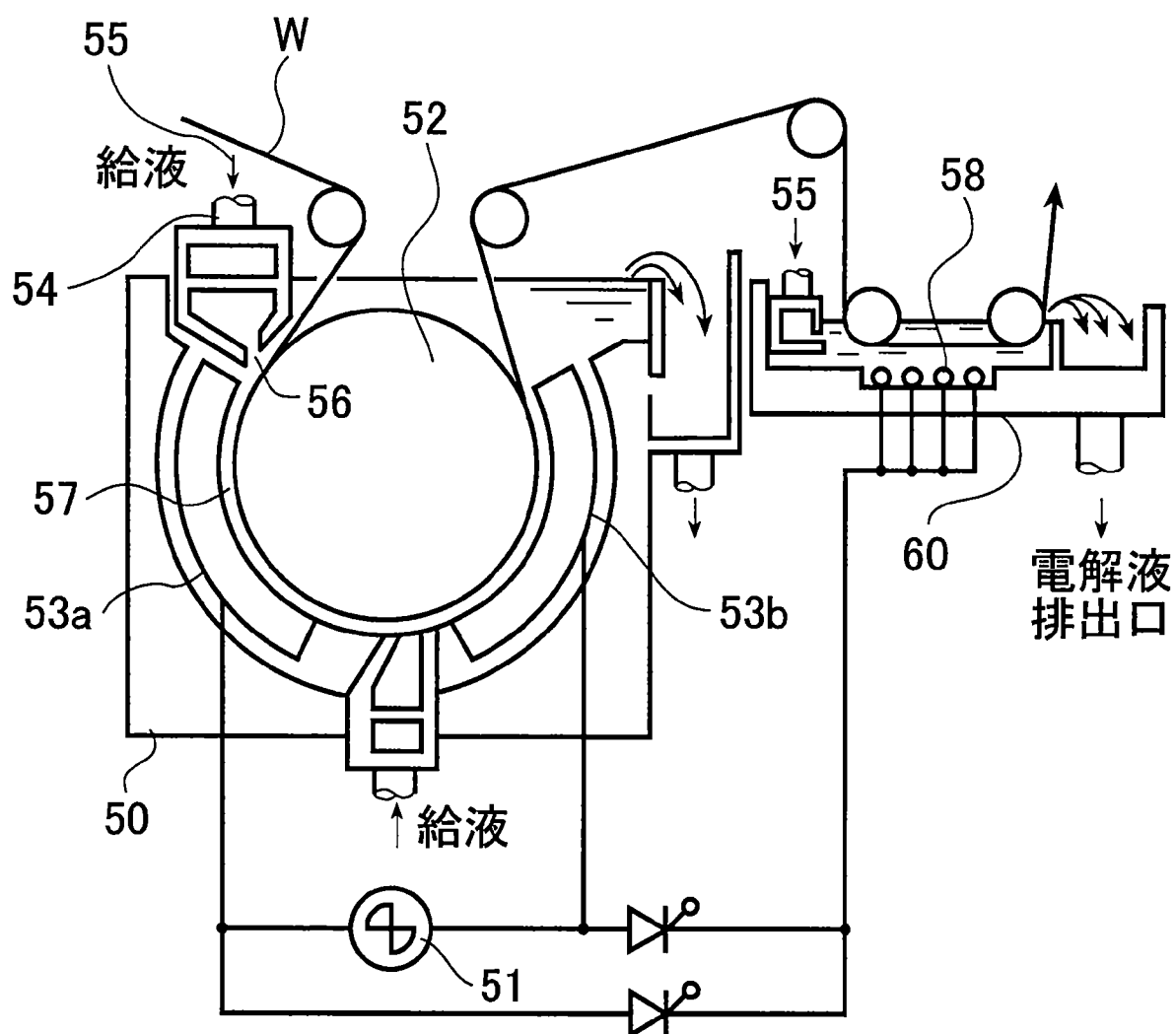
[請求項25] 請求項6～24のいずれか1項に記載の積層体から前記平版印刷版原版を取り出す工程、前記平版印刷版原版を画像露光する工程、並び

に、印刷インキ及び湿し水の少なくとも一方を供給して、前記平版印刷版原版における画像記録層の未露光部を除去する工程を含むネガ型平版印刷版の作製方法。

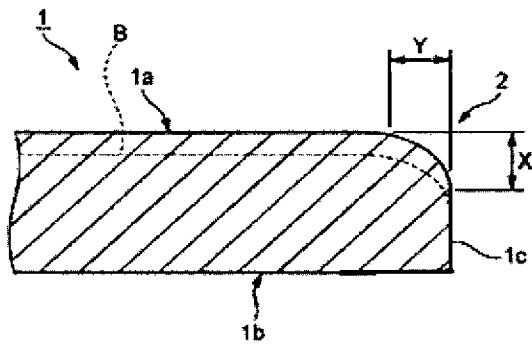
[図1]



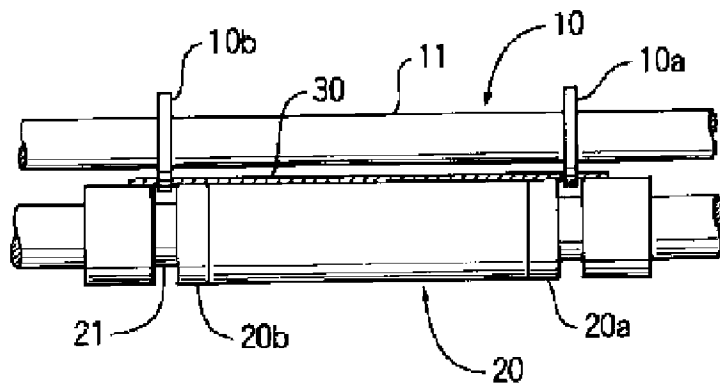
[図2]



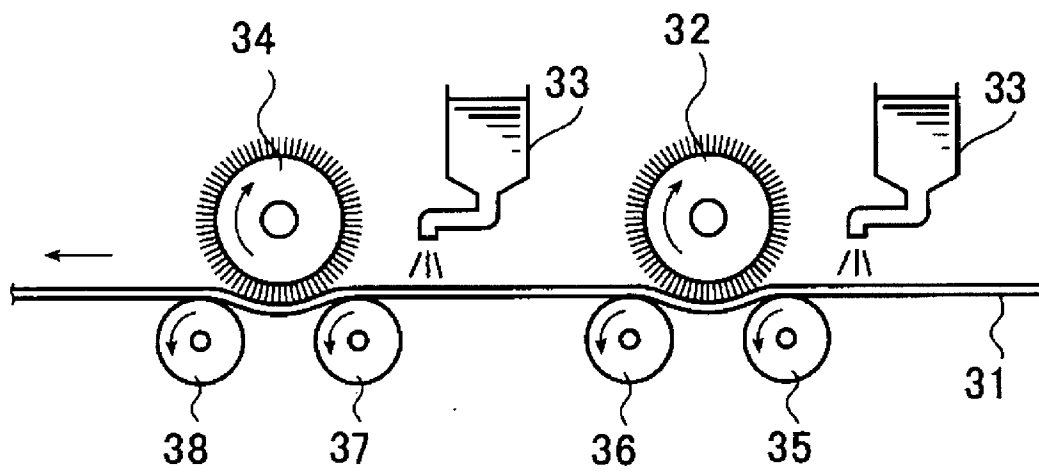
[図3]



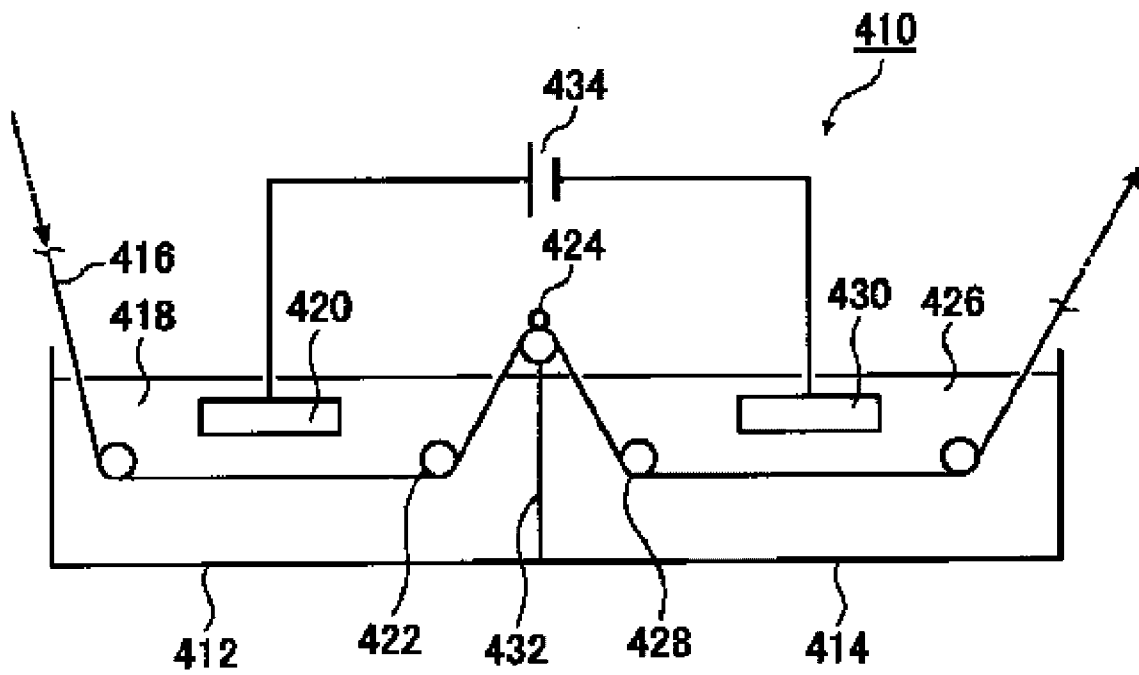
[図4]



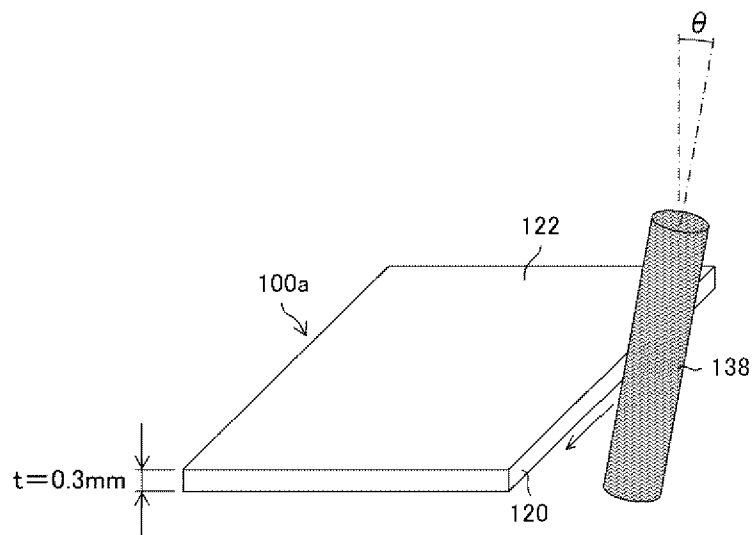
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N 3/00(2006.01)i; **B41N 1/14**(2006.01)i; **G03F 7/00**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/033**(2006.01)i
 FI: B41N3/00; B41N1/14; G03F7/004 505; G03F7/033; 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)

B41N3/00; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/033

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
Y	WO 2019/013268 A1 (FUJIFILM CORP) 17 January 2019 (2019-01-17) claims 1-12, paragraphs [0048]-[0056], [0167]-[0225]	1-25
Y	WO 2018/181993 A1 (FUJIFILM CORP) 04 October 2018 (2018-10-04) claims 1-29, paragraphs [0170], [0258]-[0441]	1-25
Y	WO 2018/181406 A1 (FUJIFILM CORP) 04 October 2018 (2018-10-04) claims 1-26, paragraphs [0067], [0278]-[0478]	1-25
Y	WO 2019/188910 A1 (FUJIFILM CORP) 03 October 2019 (2019-10-03) claims 1-19, paragraphs [0294]-[0390], fig. 8-11	1-25
A	US 2002/0098447 A1 (TENG, Gary Ganghui) 25 July 2002 (2002-07-25) whole document	1-25

☐ 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

11 March 2022

Date of mailing of the international search report

22 March 2022

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/JP2021/048061

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2019/013268	A1	17 January 2019	US	2020/0041899	A1
				claims 1-12, paragraphs [0119], [0345]-[0463]		
				EP	3594009	A1
				CN	110505962	A
				BR	112019022492	A
WO	2018/181993	A1	04 October 2018	US	2019/0225002	A1
				claims 1-25, paragraphs [0390], [0550]-[0981]		
				EP	3513983	A1
				CN	109863033	A
				BR	112019009288	A
WO	2018/181406	A1	04 October 2018	US	2019/0217651	A1
				claims 1-22, paragraphs [0213], [0638]-[1128]		
				EP	3511172	A1
				CN	109843596	A
				BR	112019009297	A
WO	2019/188910	A1	03 October 2019	US	2021/0001618	A1
				claims 1-18, paragraphs [0358]-[0597], fig. 8-11		
				EP	3778252	A1
US	2002/0098447	A1	25 July 2002	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41N 3/00(2006.01)i; B41N 1/14(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i FI: B41N3/00; B41N1/14; G03F7/004 505; G03F7/033; 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）） B41N3/00; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/033 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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022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 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/013268 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2019 (2019 - 01 - 17) [請求項1]-[請求項12], [0048]-[0056], [0167]-[0225]</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/181993 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項29], [0170], [0258]-[0441]</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/181406 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項26], [0067], [0278]-[0478]</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/188910 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) [請求項1]-[請求項19], [0294]-[0390], [図8]-[図11]</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2002/0098447 A1 (TENG, Gary Ganghui) 25.07.2002 (2002 - 07 - 25) Whole Document</td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	WO 2019/013268 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2019 (2019 - 01 - 17) [請求項1]-[請求項12], [0048]-[0056], [0167]-[0225]	1-25	Y	WO 2018/181993 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項29], [0170], [0258]-[0441]	1-25	Y	WO 2018/181406 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項26], [0067], [0278]-[0478]	1-25	Y	WO 2019/188910 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) [請求項1]-[請求項19], [0294]-[0390], [図8]-[図11]	1-25	A	US 2002/0098447 A1 (TENG, Gary Ganghui) 25.07.2002 (2002 - 07 - 25) Whole Document	1-25
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																		
Y	WO 2019/013268 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2019 (2019 - 01 - 17) [請求項1]-[請求項12], [0048]-[0056], [0167]-[0225]	1-25																		
Y	WO 2018/181993 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項29], [0170], [0258]-[0441]	1-25																		
Y	WO 2018/181406 A1 (富士フイルム株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) [請求項1]-[請求項26], [0067], [0278]-[0478]	1-25																		
Y	WO 2019/188910 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) [請求項1]-[請求項19], [0294]-[0390], [図8]-[図11]	1-25																		
A	US 2002/0098447 A1 (TENG, Gary Ganghui) 25.07.2002 (2002 - 07 - 25) Whole Document	1-25																		
☐ 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 11.03.2022		国際調査報告の発送日 22.03.2022																		
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） 中村 博之 2P 3709 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/JP2021/048061

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/013268	A1	17.01.2019	US	2020/0041899	A1	
				Claims 1-12, [0119], [0345]-[0463]			
				EP	3594009	A1	
				CN	110505962	A	
				BR	112019022492	A	
WO	2018/181993	A1	04.10.2018	US	2019/0225002	A1	
				Claims 1-25, [0390], [0550]-[0981]			
				EP	3513983	A1	
				CN	109863033	A	
				BR	112019009288	A	
WO	2018/181406	A1	04.10.2018	US	2019/0217651	A1	
				Claims 1-22, [0213], [0638]-[1128]			
				EP	3511172	A1	
				CN	109843596	A	
				BR	112019009297	A	
WO	2019/188910	A1	03.10.2019	US	2021/0001618	A1	
				Claims 1-18, [0358]- [0597], FIGs. 8-11			
				EP	3778252	A1	
US	2002/0098447	A1	25.07.2002	(ファミリーなし)			