

(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
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145971 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
B41M 1/06 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003123
- (22) 国際出願日: 2023年1月31日(31.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-013338 2022年1月31日(31.01.2022) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 難波 優介 (NAMBA, Yusuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) Title: ON-PRESS-DEVELOPING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE, METHOD FOR PRODUCING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND PLANOGRAPHIC PRINTING METHOD

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

(57) Abstract: Provided is an on-press-developing planographic printing plate original plate comprising a supporting body and an image-recording layer provided on the supporting body. The image-recording layer contains a polymerization initiator, an infrared absorbent, a chromogenic body precursor, and an aid capable of giving electrons to the infrared absorbent. A polymer having an ethylenically unsaturated group and a water-soluble monofunctional monomer are present on the surface of the supporting body on the side of the image-recording layer, a layer that is in contact with the supporting body on the side of the image-recording layer but excluding the image-recording layer contains a polymer having an ethylenically unsaturated group and a water-soluble monofunctional monomer, or a layer that is in contact with the supporting body on the side of the image-recording layer but excluding the image-recording layer contains a polymer having an ethylenically unsaturated group while the image-recording layer contains a water-soluble monofunctional monomer. Also provided are a method for producing a planographic printing plate and a planographic printing method, which use the on-press-developing planographic printing plate original plate.

(57) 要約: 支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、重合開始剤、赤外線吸収剤、発色体前駆体、及び、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含み、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む機上現像型平版印刷版原版、並びに、上記機上現像型平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法及び平版印刷方法。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

機上現像型平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

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

特許文献1には、支持体上に、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル重合開始剤と、(C)ラジカル重合性化合物とを含有し、水可溶性或いは水分散性である感光層を備え、赤外線の照射により記録可能である平版印刷版原版が記載されている。

[0005] 特許文献1：特開2002-287334号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、耐刷性、視認性、及び、経時機上現像性に優れる機上現像型平版印刷版原版を提供することである。

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

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、重合開始剤、赤外線吸収剤、発色体前駆体、及び、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含み、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む機上現像型平版印刷版原版。

<2> 上記エチレン性不飽和基を有するポリマーが、ポリアルキレンオキ

シド鎖を有する<1>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<3> 上記エチレン性不飽和基を有するポリマーが、上記ポリアルキレンオキシド鎖を有する構成単位、及び、上記エチレン性不飽和基を有する構成単位を有するポリマーである<2>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<4> 上記機上現像型平版印刷版原版的単位面積あたりにおける上記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量が、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 30\text{ mg/m}^2$ である<1>~<3>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<5> 上記機上現像型平版印刷版原版的単位面積あたりにおける、上記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量 M^A に対する上記水溶性の単官能モノマーの含有量 M^B の比率 M^B/M^A が、 $0.8 \sim 1.0$ である<1>~<4>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<6> 上記水溶性の単官能モノマーが、支持体吸着性基を有する<1>~<5>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<7> 上記水溶性の単官能モノマーが有する上記支持体吸着性基が、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、及び、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基である<6>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<8> 上記支持体の画像記録層側の表面に、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーが存在する<1>~<7>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<9> 上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーが、上記支持体の画像記録層側の表面に吸着している<1>~<8>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<10> 上記支持体と上記画像記録層との間に、下塗層を有し、上記下塗層が、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを含む<1>~<9>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<11> 上記重合開始剤が、オニウム化合物である<1>~<10>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<12> 上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤が、ボレート化合物である<1>~<11>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<13> 上記発色体前駆体から生成した発色体のモル吸光係数 ϵ が、35,000以上であり、上記発色体前駆体の下記式で求められる開環率が、40モル%~99モル%であり、上記発色体前駆体から生成した発色体の波長380nm~750nmの範囲における最大吸収波長が、500nm~650nmである<1>から<12>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

開環率=上記発色体前駆体に酸を1モル当量添加した際のモル吸光係数/上記発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 $\epsilon \times 100$

<14> <1>~<13>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

<15> <1>~<13>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。

発明の効果

[0008] 本開示の一実施形態によれば、耐刷性、視認性、及び、経時機上現像性に優れる機上現像型平版印刷版原版を提供することができる。

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

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示に好適に用いられるアルミニウム支持体の一実施形態の模式的断

面図である。

[図2]陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の一実施形態の模式的断面図である。

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

[図4]陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法における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。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

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

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

また、本明細書中の「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

特に限定しない限りにおいて、本開示において組成物中の各成分、又は、

ポリマー中の各構成単位は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上を併用してもよいものとする。

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

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

また、本開示における重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x L、TSKg e l G2000H x 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。

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

本開示において、「耐刷性に優れる」とは、平版印刷版の印刷可能な枚数が多いことをいう。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0011] (機上現像型平版印刷版原版)

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、上記画像記録層が、重合開始剤、赤外線吸収剤、発色

体前駆体、及び、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含み、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む。

[0012] 従来の機上現像型平版印刷版原版は、経時の際、重合開始剤が分解することで重合開始種が生じ、エチレン性不飽和基を有するポリマー、特に支持体近傍に存在するエチレン性不飽和基を有するポリマーと暗重合が進行することにより、機上現像性が低下する問題があった。また、上記暗重合を防止するために、画像記録層への重合禁止剤を添加することが有効であるが、その場合は、弊害として耐刷性が低下するという問題があった。

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含むことにより、生じた重合開始種を捕捉し、エチレン性不飽和基を有するポリマーが暗重合して現像性、特に機上現像性の劣る架橋樹脂を形成することを抑制し、暗重合した水溶性の単官能モノマーの重合体は極性が高く、また、暗重合で3次元ネットワークを形成できないため、機上現像性が低下せず、更に、発色体前駆体より生じる発色体への影響も小さく、耐刷性の低下を抑制するとともに、視認性及び経時での機上現像性（「経時機上現像性」ともいう。）に優れる機上現像型平版印刷版原版を提供する。

[0013] 以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

[0014] 本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む。

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在し、かつ、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー、及び、必要に応じ、水溶性の単官能モノマーを含んでいてもよい。

[0015] 本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在する態様として、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーが、上記支持体の画像記録層側の表面に吸着している態様が好ましい。

上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーが、上記支持体の画像記録層側の表面に吸着している態様となる場合は、例えば、支持体の表面処理剤として上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを用いた場合、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを含む下塗層を薄く形成した場合、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを含む下塗層が、平版印刷版原版の作製時の画像記録層と混合している場合が挙げられる。

上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーが、上記支持体の画像記録層側の表面に吸着している態様を確認する方法としては、有機溶剤により、画像形成層等の支持体上の層を除去し、支持体

を純水で十分洗浄した後、支持体の表面における吸着物を蛍光X線による元素分析にて検出する方法が挙げられる。

[0016] また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含む態様として、上記支持体と上記画像記録層との間に、下塗層を有し、上記下塗層が、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを含む態様が好ましい。

更に、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記画像記録層以外の上記画像記録層側の上記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ上記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む態様として、上記支持体と上記画像記録層との間に、下塗層を有し、上記下塗層が、上記エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、上記画像記録層が、上記水溶性の単官能モノマーを含む態様が好ましい。

なお、本開示において「水溶性」とは、液温が22℃であるpH7.0の水100gへの溶解度が0.1g以上であることを意味する。

[0017] <水溶性の単官能モノマー>

本開示における水溶性の単官能モノマーは、エチレン性不飽和基を1つのみ有するモノマーであり、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、支持体吸着性基を有することが好ましい。

水溶性の単官能モノマーは、反応性、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、エチレン性不飽和基として、(メタ)アクリル基を有することが好ましく、(メタ)アクリロキシ基を有することがより好ましい。

支持体吸着性基としては、オニウム塩基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホウ酸基、 β -ジケトン基、カルボン酸基、カルボエステル基、ヒドロキシ基、カルバモイル基などが挙げられる。

支持体吸着性基は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、酸基又はカチオン性基が好ましく、酸基がより好ましい。

酸基は、酸解離定数(pKa)が7以下であることが好ましい。酸基とし

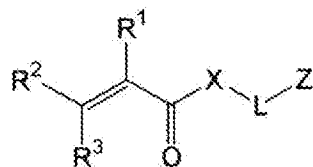
ては、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、フェノール性水酸基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 及び $-COCH_2COCH_3$ よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましく、 $-OPO_3H_2$ 、又は、 $-PO_3H_2$ がより好ましく、 $-OPO_3H_2$ が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。

カチオン性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、スタンニウム基、ヨードニウム基等が挙げられる。中でも、アンモニウム基、ホスホニウム基又はスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基又はホスホニウム基がより好ましく、アンモニウム基が特に好ましい。

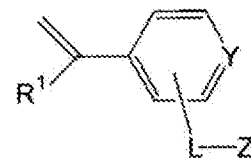
[0018] 水溶性の単官能モノマーとしては、下記式 (I) 又は式 (II) で表される化合物が好ましく、下記式 (I) で表される化合物がより好ましい。

[0019] [化1]

(I)



(II)



[0020] 式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数（「炭素数」ともいう。）が1～6のアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。また、 R^2 及び R^3 は、水素原子であることが特に好ましい。

式 (I) において、Xは、酸素原子 ($-O-$) 又はイミノ ($-NH-$) を表し、酸素原子であることが好ましい。

式 (I) において、L は、2 価の連結基を表し、2 価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基）、2 価の芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）若しくは2 価の複素環基であるか、又は、それらと、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、イミノ（-NH-）、置換イミノ（-NR-、R は脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表す。）若しくはカルボニル（-CO-）との組み合わせであることが好ましい。

脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1~20 が好ましく、1~15 がより好ましく、1~10 が更に好ましい。脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

芳香族基の炭素数は、6~20 が好ましく、6~15 がより好ましく、6~10 が更に好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキソ基（=O）、チオキソ基（=S）、イミノ基（=NH）、置換イミノ基（=N-R、R は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

L は、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることがより好ましい。言い換えると、L は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ （n は2以上の整数）を含むことが好ましい。

式 (I) において、Z は、支持体吸着性基を表す。

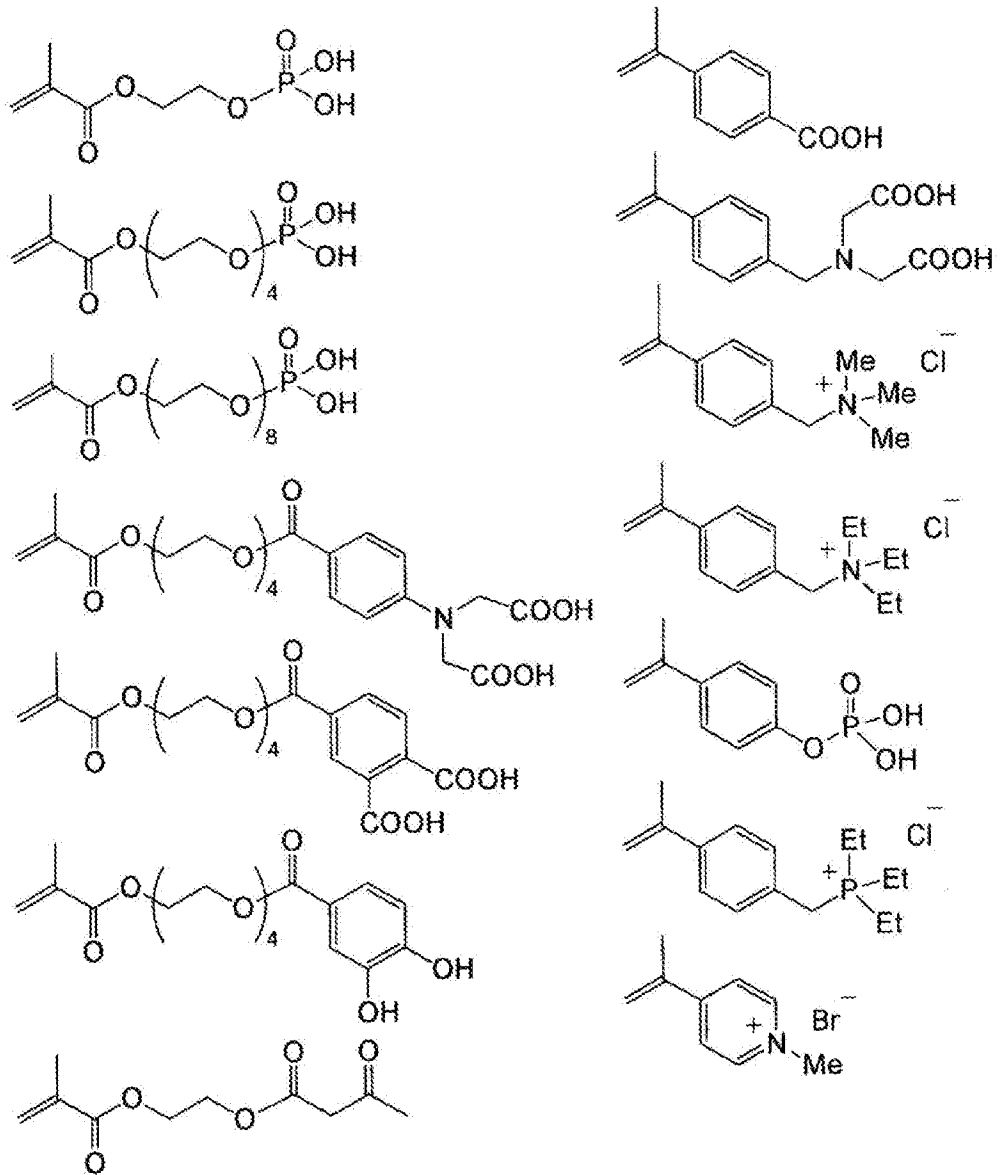
式 (II) において、R¹、L 及び Z はそれぞれ、式 (I) における R¹、L 及

びZと同義である。

また、式 (II) におけるYは、炭素原子又は窒素原子を表す。Yが窒素原子であり、Y上にLが連結し第四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が支持体への吸着性を示すことからZは必須ではない。

[0021] 以下に、好ましい水溶性の単官能モノマーの一例を示す。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0022] [化2]



[0023] 水溶性の単官能モノマーの分子量は、1,000未満であることが好まし

く、750以下であることがより好ましく、100以上500以下であることが更に好ましい。

また、本開示に係る機上現像用平版印刷版原版は、水溶性の単官能モノマーを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

[0024] 上記機上現像型平版印刷版原版の単位面積あたりにおける上記水溶性の単官能モノマーの含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、 $1\text{ mg}/\text{m}^2\sim 100\text{ mg}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $5\text{ mg}/\text{m}^2\sim 60\text{ mg}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。

[0025] <エチレン性不飽和基を有するポリマー>

エチレン性不飽和基を有するポリマーは、重量平均分子量が1,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、1万～30万であることが更に好ましい。

また、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、数平均分子量が1,000以上であることが好ましく、2,000～25万であることがより好ましい。

エチレン性不飽和基を有するポリマーの多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

エチレン性不飽和基を有するポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

[0026] エチレン性不飽和基を有するポリマーは、付加重合型樹脂であることが好ましく、エチレン性不飽和結合を重合してなるポリマーであることがより好ましく、アクリル樹脂であることが更に好ましく、（メタ）アクリレート化合物及び（メタ）アクリルアミド化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーを重合してなるポリマーであることが特に好ましい。

[0027] エチレン性不飽和基を有するポリマーは、反応性、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、エチレン性不飽和基として、（メタ）アクリル基又はアリル基を有することが好ましく、（メタ）アクリル基を有することが

より好ましく、(メタ)アクリロキシ基又は(メタ)アクリルアミド基を有することが特に好ましい。

また、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、エチレン性不飽和基を側鎖に有するポリマーであることがより好ましい。好ましく、(メタ)アクリロキシ基又は(メタ)アクリルアミド基を側鎖に有するポリマーであることがより好ましい。

[0028] エチレン性不飽和基を有するポリマーのエチレン性不飽和基の含有量(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、反応性、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、エチレン性不飽和基を有するポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは1.0mmol~7.0mmol、特に好ましくは2.0mmol~5.5mmolである。

[0029] エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、ポリアルキレンオキシド鎖を有することが好ましく、側鎖にポリアルキレンオキシド鎖を有することがより好ましい。

ポリアルキレンオキシド鎖としては、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、又は、ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)鎖であることが好ましく、ポリエチレンオキシド鎖であることがより好ましい。

ポリアルキレンオキシド鎖におけるアルキレンオキシド構造の繰り返し数は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、2~200であることが好ましく、10~150であることより好ましく、20~100であることが特に好ましい。

また、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、ポリアルキレンオキシド鎖を有する構成単位、及び、エチレン性不飽和基を有する構成単位を有するポリマーであることが好ましい。

[0030] また、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での

機上現像性の観点から、支持体吸着性基を有することが好ましい。

エチレン性不飽和基を有するポリマーにおける支持体吸着性基の好ましい態様は、上述した水溶性の単官能モノマーにおける支持体吸着性基の好ましい態様と同様である。

[0031] また、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましく、支持体吸着性基及び親水性基を有することがより好ましく、支持体吸着性基、親水性基及びポリアルキレンオキシド鎖を有することが特に好ましい。

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く、スルホ基又はその塩がより好ましい。

また、上記スルホ基の塩は、スルホベタイン構造であってもよく、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、スルホベタイン構造を有することが好ましい。

更に、エチレン性不飽和基を有するポリマーは、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、親水性基を有する構成単位を有することが好ましく、支持体吸着性基を有する構成単位及び親水性基を有する構成単位を有することがより好ましく、支持体吸着性基を有する構成単位、親水性基を有する構成単位及びポリアルキレンオキシド鎖を有する構成単位を有することが更に好ましく、エチレン性不飽和基を有する構成単位、支持体吸着性基を有する構成単位、親水性基を有する構成単位及びポリアルキレンオキシド鎖を有する構成単位を有することが特に好ましい。

[0032] 支持体吸着性基を有する構成単位の含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、エチレン性不飽和基を有するポリマーの全質量に対し、2質量%～80質量%であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが特に好ましい。

親水性基を有する構成単位の含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、エチレン性不飽和基を有するポリマーの全質量に対し、30

質量%~98質量%であることが好ましく、40質量%~90質量%であることがより好ましく、50質量%~80質量%であることが特に好ましい。

[0033] 本開示に係る機上現像用平版印刷版原版は、エチレン性不飽和基を有するポリマーを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

上記機上現像型平版印刷版原版の単位面積あたりにおける上記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、 $1\text{ mg/m}^2\sim 30\text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5\text{ mg/m}^2\sim 20\text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

[0034] 上記機上現像型平版印刷版原版の単位面積あたりにおける上記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量 M^A に対する上記水溶性の単官能モノマーの含有量 M^B の比率 M^B/M^A は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、 $0.8\sim 10$ であることが好ましく、 $1.2\sim 5$ であることが好ましく、 $1.5\sim 4$ であることが特に好ましい。

[0035] <下塗層>

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、上記支持体と上記画像記録層との間に、下塗層を有することが好ましい。

また、上記下塗層は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、上記エチレン性不飽和基を有するポリマーを含むことが好ましく、上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーを含むことがより好ましい。

上記下塗層に含まれる上記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び上記水溶性の単官能モノマーの好ましい態様は、上述した好ましい態様と同様である。

[0036] 上記下塗層は、水溶性の単官能モノマーを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

下塗層における水溶性の単官能モノマーの含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、下塗層の全質量に対し、5質量%~70質量%であることが好ましく、10質量%~60質量%であることがより好ましく

、15質量%～40質量%であることが特に好ましい。

[0037] 上記下塗層は、エチレン性不飽和基を有するポリマーを1種単独で含んでも、2種以上を含んでもよい。

下塗層におけるエチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、下塗層の全質量に対し、30質量%～95質量%であることが好ましく、40質量%～90質量%であることがより好ましく、50質量%～85質量%であることが特に好ましい。

[0038] また、下塗層は、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を用いることもできる。

[0039] 下塗層は、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）等を含有してもよい。

また、下塗層は、界面活性剤、防腐剤等の公知の添加剤を含んでもよい。

[0040] 下塗層は、公知の方法で塗布される。下塗層の塗布量（固形分）は、0.1mg/m²～100mg/m²が好ましく、1mg/m²～30mg/m²がより好ましい。

[0041] <画像記録層>

上記画像記録層は、重合開始剤、赤外線吸収剤、及び、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含む。

また、上記画像記録層は、ネガ型画像記録層であることが好ましく、水溶性又は水分散性のネガ型画像記録層であることがより好ましい。

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

上記画像記録層は、視認性の観点から、酸発色剤を更に含むことが好ましい。

[0042] 以下、画像記録層に含まれる各成分の詳細について説明する。

[0043] 上記画像記録層は、水溶性の単官能モノマーを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

画像記録層における水溶性の単官能モノマーの含有量は、耐刷性、及び、経時での機上現像性の観点から、画像記録層の全質量に対し、1質量%~50質量%であることが好ましく、2質量%~40質量%であることがより好ましく、5質量%~30質量%であることが特に好ましい。

[0044] [重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤を含む。

上記画像記録層は、重合開始剤として、電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

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

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

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

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

電子受容型ラジカル重合開始剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化

物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ化合物、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、(i)ジスルホン化合物、(j)オキシムエステル化合物、(k)オニウム化合物等が挙げられる。

[0045] (a)有機ハロゲン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0022~0023に記載の化合物が好ましい。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0046] 上記電子受容型重合開始剤の中でも好ましいものとして、硬化性の観点から、オキシムエステル化合物及びオニウム化合物が挙げられる。中でも、耐刷性の観点から、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物又はアジニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩化合物又はスルホニウム塩化合物がより好ましく、ヨードニウム塩化合物が特に好ましい。

これら化合物の具体例を以下に示すが、本開示はこれに限定されるもので

はない。

[0047] ヨードニウム塩化合物の例としては、ジアリールヨードニウム塩化合物が好ましく、特に電子供与性基、例えば、アルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩化合物がより好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩化合物が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0048] スルホニウム塩化合物の例としては、トリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、特に電子求引性基、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩化合物が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3,5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリス(2,4-ジクロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙

げられる。

[0049] また、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物の対アニオンとしては、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが好ましく、スルホンイミドアニオンがより好ましい。

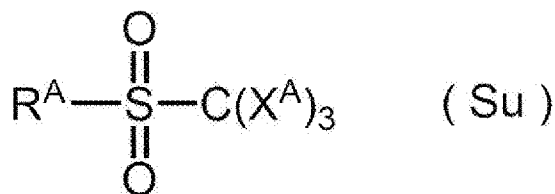
スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

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

スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0050] また、上記電子受容型重合開始剤は、現像性、及び、得られる平版印刷版における耐刷性の観点から、下記式 (Su) で表される化合物を含んでもよい。

[0051] [化3]



[0052] 式 (Su) 中、X^Aはハロゲン原子を表し、R^Aはアリール基を表す。

[0053] 式 (Su) におけるX^Aとしては、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

また、式 (Su) において、R^Aとしては、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基が好ましい。

[0054] 上記式 (Su) で表される電子受容型重合開始剤の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

[0055] 重合開始剤の最低空軌道 (LUMO) は、感度の向上及び版飛びを発生しにくくする観点から、-3.00 eV以下であることが好ましく、-3.0

2 eV以下であることがより好ましい。

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

[0056] 重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、 0.1 質量%~ 50 質量%であることが好ましく、 0.5 質量%~ 30 質量%であることがより好ましく、 0.8 質量%~ 20 質量%であることが特に好ましい。

[0057] [赤外線吸収剤]

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層に、赤外線吸収剤を含む。

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

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

[0058] これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

[0059] 上記赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素又は窒素原子を有するカチオン性のポリメチン色素であることが好ましい。カチオン性のポリメチン色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

[0060] シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段

落0017~0019に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落0016~0021、特開2002-040638号公報の段落0012~0037に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034~0041、特開2008-195018号公報の段落0080~0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035~0043に記載の化合物、特開2012-206495号公報の段落0105~0113に記載の化合物が挙げられる。

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

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

[0061] また、上記赤外線吸収剤は、例えば、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤（分解型赤外線吸収剤）を含むことが好ましく、分解発色性赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

上記赤外線吸収剤として、分解型赤外線吸収剤を用いることにより、上記赤外線吸収剤又はその分解物が重合を促進し、また、上記赤外線吸収剤の分解物と重合性化合物とが相互作用することにより、耐刷性に優れると推定している。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して、発色する機能を有する赤外線吸収剤であることが好ましい。

以降、分解型赤外線吸収剤が、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して形成される発色した化合物を、「分解型赤外線吸収剤の発色体」ともいう。

また、分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有することが好ましい。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線波長域（波長750nm~1mm）の少なくとも1部の光を吸収し、分解するものであればよいが、750nm~

1, 400 nmの波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることが好ましく、760 nm~900 nmの波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることがより好ましい。

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

[0062] 上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光に起因する熱、電子移動又はその両方により分解する赤外線吸収剤であることが好ましく、赤外線露光に起因する電子移動により分解する赤外線吸収剤であることがより好ましい。ここで、「電子移動により分解する」とは、赤外線露光によって分解型赤外線吸収剤のHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起した電子が、分子内の電子受容基（LUMOと電位が近い基）に分子内電子移動し、それに伴って分解が生じることを意味する。

[0063] また、赤外線吸収剤、及び、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

更に、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、特表2008-544322号公報、又は、国際公開第2016/027886号に記載のものを好適に用いることができる。

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

[0064] また、本開示に用いられる赤外線吸収剤の最高被占軌道（HOMO）の値は、耐刷性、及び、網点再現性の観点から、 -5.00 eV 以下であることが好ましく、 -5.30 eV 以下であることがより好ましい。

また、下限としては、耐刷性、及び、網点再現性の観点から、 -5.90 eV 以上であることが好ましく、 -5.75 eV 以上であることがより好ましく、 -5.60 eV 以上であることが更に好ましい。

[0065] 本開示において、最高被占軌道（HOMO）及び最低空軌道（LUMO）のMO（分子軌道）エネルギー計算は、以下の方法により行う。

まず、計算対象となる化合物における遊離の対イオンは計算対象から除外する。例えば、カチオン性の一電子受容型重合開始剤、カチオン性の赤外線吸収剤では対アニオンを、アニオン性の一電子供与型の赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤では対カチオンをそれぞれ計算対象から除外する。ここでいう遊離とは、対象とする化合物とその対イオンが共有結合で連結されていないことを意味する。

量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を用い、構造最適化は DFT（B3LYP/6-31G（d））で行う。

MOエネルギー計算は、上記構造最適化で得た最適構造で量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を用い、DFT（B3LYP/6-31+G（d, p）/PCM（solvent=methanol））で行う。なお、ヨウ素を含有する化合物は、DFT（B3LYP/DGDZVP/PCM（solvent=methanol））条件にて計算する。

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

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

$$\text{〔HOMOの算出式〕 } E_{scaled} = 0.823168 \times 27.2114 \times E_{bare} - 1.07634$$

$$\text{〔LUMOの算出式〕 } E_{scaled} = 0.820139 \times 27.2114 \times E_{bare} - 1.086039$$

なお、27.2114は単にhartreeをeVに変換するための係数であり、HOMOを算出する際に用いる0.823168と-1.07634、及び、UMOを算出する際に用いる0.820139と-1.0860

39とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOの計算が実測の値に合うように定める。

[0066] 赤外線吸収剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

上記画像記録層中の赤外線吸収剤の総含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%~10.0質量%が好ましく、0.5質量%~5.0質量%がより好ましい。

[0067] [発色体前駆体]

上記画像記録層は、発色体前駆体を含む。

上記発色体前駆体としては、発色性の観点から、酸発色剤を含むことが好ましい。また、発色体前駆体としては、発色性の観点から、ロイコ化合物を含むことが好ましい。

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

[0068] 上記発色体前駆体の分子中に存在する全ての水素原子の水素引き抜きエンタルピーは、UV耐刷性の観点から、 -6.5 kcal/mol 以上であることが好ましく、 -4.0 kcal/mol 以上であることがより好ましく、 -2.0 kcal/mol 以上であることが更に好ましく、 $-2.0 \text{ kcal/mol} \sim 50 \text{ kcal/mol}$ であることが特に好ましい。

上記水素引き抜きエンタルピーが大きい値であるほど、ラジカル等の重合開始種による上記発色体前駆体からの水素原子の引き抜きが抑制され、重合反応が長く生じるため、硬化性に優れ、耐刷性、特にUV耐刷性により優れ

る。

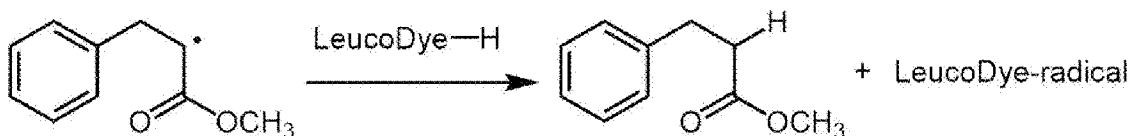
[0069] 本開示における上記発色体前駆体の分子中に存在する全ての水素原子の水素引き抜きエンタルピーは、以下の方法により算出するものとする。

計算プログラムは Gaussian 16 を用い、計算レベルは密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G**)、溶媒効果は SCRF 法 (溶媒: Methanol) として、水素引き抜きによる成長ラジカルとの反応について、反応物と生成物のエンタルピーを各々計算し、両者の差をとることにより、反応エンタルピー計算を実施する。

[0070] より具体的には、以下のように実施する。下記化学反応式中、成長ラジカル、LeucoDye-H、水素付加された成長ラジカル、LeucoDye-radical 各々について、Gaussian 用プリポストソフトウェア GaussView 6 を用いてモデリングする。計算条件の指定は、#p opt b3lyp/6-31+g(d,p) scrf=(solvent=methanol) とし、ラジカルの場合は電荷 0 多重度 2、ラジカル以外の場合は電荷 0 多重度 1 と設定する。#p の指定は詳細ログ出力の指定であり、省略してもよい。

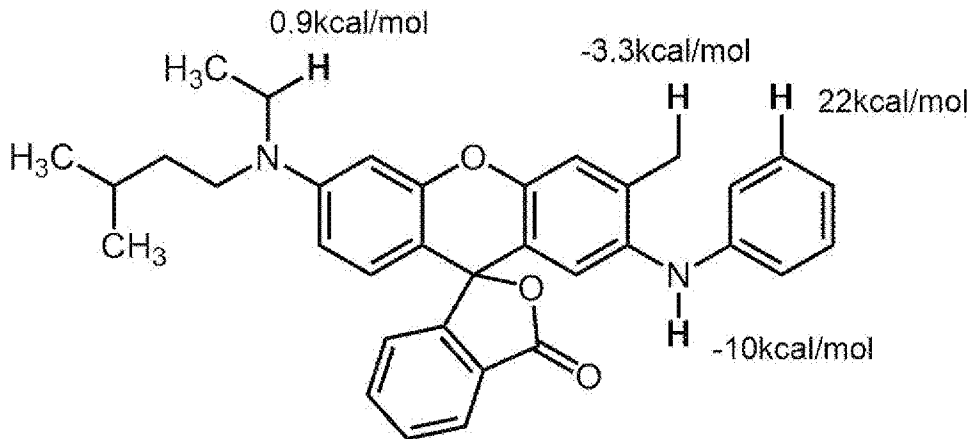
計算を実行して最適化された構造のエネルギー (単位: hartree) から、反応物の生成エンタルピー (成長ラジカルと LeucoDye-H のエネルギーの和)、および生成物の生成エンタルピー (水素付加された成長ラジカルと LeucoDye-radical のエネルギーの和) を求め、生成物の生成エンタルピーから反応物の生成エンタルピーを差し引いた値を水素引き抜きエンタルピーとする。単位は、1 hartree = 627.51 kcal/mol として換算する。

[0071] [化4]



[0072] 例えば、以下の化合物の各水素原子における水素引き抜きエンタルピーは、以下の通りである。

[0073] [化5]



[0074] 上記発色体前駆体は、UV耐刷性の観点から、窒素原子に水素原子が直接結合した構造を有しないことが好ましい。

窒素原子に水素原子が直接結合した構造（N-H構造）は、ラジカル等による水素引き抜き反応が生じやすい構造であり、この構造を有しない化合物であると、上記発色体前駆体からの水素原子の引き抜きが抑制され、重合反応が長く生じるため、硬化性に優れ、耐刷性、特にUV耐刷性により優れる。

[0075] 中でも、本開示に用いられる発色剤は、発色性の観点から、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物、及び、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

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

[0076] また、上記酸発色剤は、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、ロイコ色素であることが好ましい。

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

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

しい。

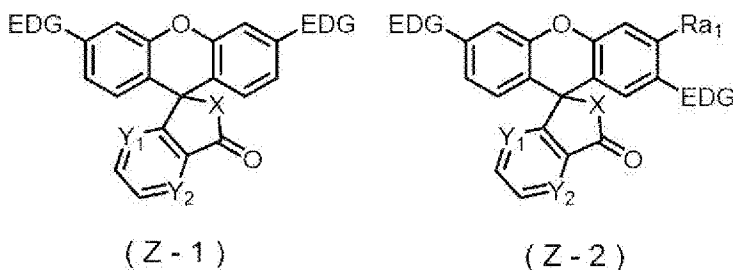
[0077] 上記発色体前駆体は、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、芳香環に直接結合した電子供与基を2つ以上有することが好ましい。

上記電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、又は、アリーロキシ基であることがより好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基、又は、ジアリールアミノ基であることが更に好ましく、モノアルキルモノアリールアミノ基であることが特に好ましい。

また、上記発色体前駆体としては、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、キサントン構造を有することが好ましい。

更に、上記発色体前駆体としては、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、下記式(Z-1)又は式(Z-2)で表される化合物を含むことが好ましく、下記式(Z-1)で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0078] [化6]



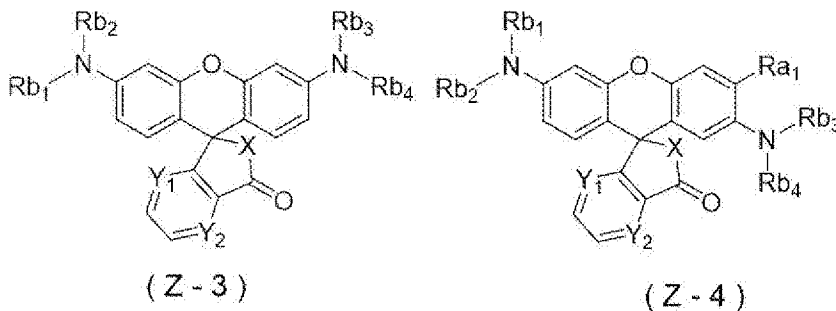
[0079] 式(Z-1)及び式(Z-2)中、EDGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、XはO又はNRを示し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、CH又はNを表し、Ra₁は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

[0080] 式(Z-1)及び式(Z-2)のEDGにおける電子供与性基としては、

発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリーールアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アミノ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリーールアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルコキシ基、又は、アリーロキシ基であることがより好ましく、モノアルキルモノアリーールアミノ基、又は、ジアリーールアミノ基であることが更に好ましく、モノアルキルモノアリーールアミノ基であることが特に好ましい。

[0081] 更にまた、上記発色体前駆体としては、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、下記式(Z-3)又は式(Z-4)で表される化合物を含むことがより好ましく、下記式(Z-3)で表される化合物を含むことが特に好ましい。

[0082] [化7]



[0083] 式(Z-3)及び式(Z-4)中、Ra₁は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、Rb₁~Rb₄はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリーール基を表し、Rb₁とRb₂、Rb₃とRb₄は環を形成してもよく、Y₁及びY₂はそれぞれ独立に、CH又はNを表す。

[0084] 式(Z-3)及び式(Z-4)におけるRb₁及びRb₄はそれぞれ独立に、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、アルキル基又はアリーール基であることが好ましく、アリーール基であることがより好ましい。

式(Z-3)及び式(Z-4)におけるRb₂及びRb₃はそれぞれ独立に、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、アルキル基又はアリ

ール基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

式 (Z-3) 及び式 (Z-4) における Rb_1 及び Rb_4 はそれぞれ独立に、視認性、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、水素原子又はアルコキシ基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

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

式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) におけるアルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

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

式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) におけるアリアル基の炭素数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがより好ましく、6 ~ 8 であることが特に好ましい。

また、式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) におけるアルキル基、アリアル基等の各基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、これら置換基は、更にこれら置換基により置換されていてもよい。

[0085] 上記発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 ϵ は、視認性の観点から、35,000 以上であることが好ましく、35,000 以上 200,000 以下であることがより好ましく、50,000 以上 150,000 以下であることが特に好ましい。

[0086] 本開示における発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 ϵ は、以下の方法により測定するものとする。

測定する発色体前駆体 0.04 mmol を 100 mL メスフラスコに精秤する。

酢酸を 90 mL 程度添加し、測定サンプルが完溶していることを目視で確認した後、

酢酸で 100 mL にメスアップし、色素溶液 A を作製する。

別の 100 mL メスフラスコに酢酸を 80 mL 程度添加した後、イオン交換水 5 mL、上記色素液 A 5 mL をそれぞれ 5 mL ホールピペットを用いて添加し、軽く振り混ぜる。

発色体前駆体の析出がないことを目視で確認した後、酢酸で 100 mL にメスアップし、色素溶液 B を作製する。色素溶液 B は、発色体前駆体の濃度が 0.02 mmol/L である。

色素溶液 B を測定セル（石英ガラス、光路幅 10 mm）に充填し、紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製、UV-1800）を用いて測定を実施する。

ブランクは水：酢酸 = 5 : 95 液とする。

得られたスペクトルから可視光領域（380 nm ~ 750 nm）における吸収極大波長を読み取り、その波長における吸光度からモル吸光係数 ϵ を算出する。

[0087] 上記発色体前駆体は、下記式で求められる開環率が、視認性の観点から、15%以上100%以下であることが好ましく、40%以上99%以下であることがより好ましく、60%以上99%以下であることが更に好ましく、75%以上99%以下であることが特に好ましく、85%以上99%以下であることが最も好ましい。

開環率 = 上記発色体前駆体に酸を 1 モル当量添加した際のモル吸光係数 / 上記発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 $\epsilon \times 100$

[0088] 上記発色体前駆体から生じる発色体の可視光領域（380 nm ~ 750 nm）における最大吸光波長 λ_{max} が、視認性の観点から、500 nm ~ 650 nm であることが好ましく、520 nm ~ 600 nm であることがより

好ましく、530nm～580nmであることが更に好ましく、540nm～570nmであることが特に好ましい。

[0089] 本開示における上記開環率及び上記 λ_{max} は、以下の方法により測定するものとする。

—色素溶液Cの調製—

発色体前駆体0.1mmolを50mLメスフラスコに精秤する。

アセトニトリルを40mL程度添加し、測定サンプルが完溶していることを目視で確認した後、アセトニトリルで50mLにメスアップし、色素溶液Cを作製する。

—酸溶液Dの調製—

100mLのメスフラスコにCSA (10-camphorsulfonic acid) 0.2mmol添加し、アセトニトリル80mL程度添加し、CSAが完溶したことを確認した後に、アセトニトリルで100mLにメスアップし、酸溶液Dを作製する。

—測定液Eの調製—

100mLのメスフラスコに5mLのイオン交換水をホールピペットで添加し、アセトニトリル80mLを添加する。色素溶液Cを1mL、酸溶液Dを1mL添加し、100mLにメスアップし、測定液Eを調製する。

測定Eにおける生じた発色体を含む発色体前駆体の濃度は0.02mmol/Lである。

色素溶液Eを測定セル（石英ガラス、光路幅10mm）に充填し、紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製、UV-1800）を用いて測定を実施する。

ブランクは水：アセトニトリル=5：95液とする。

得られたスペクトルから可視光領域（380nm～750nm）における吸収極大波長 λ_{max} を読み取り、その波長における吸光度からモル吸光係数 ϵ を算出する。

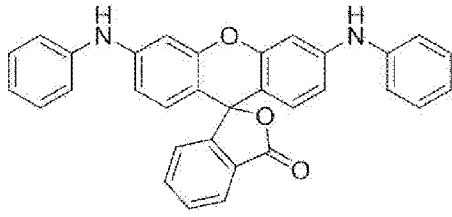
以下の計算式に従って、開環率を算出する。

開環率 = 上記発色体前駆体に酸を 1 モル当量添加した際のモル吸光係数
／ 上記発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 $\epsilon \times 100$

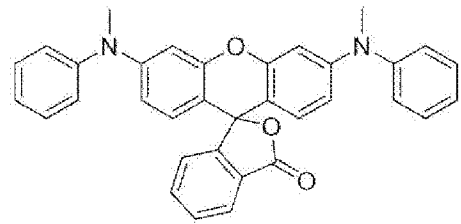
[0090] 好適に用いられる上記発色体前駆体としては、以下の化合物が挙げられる。
なお、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Bu はブチル基を表し、Oct はオクチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0091]

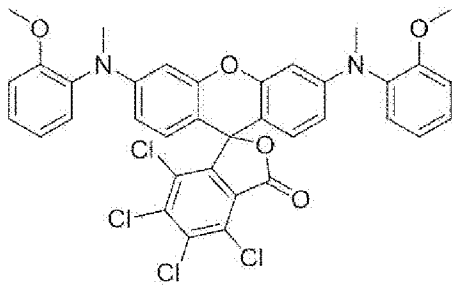
[化8]



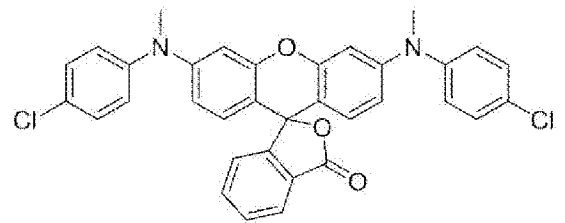
S-1



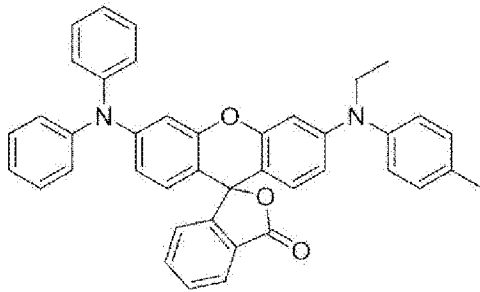
S-2



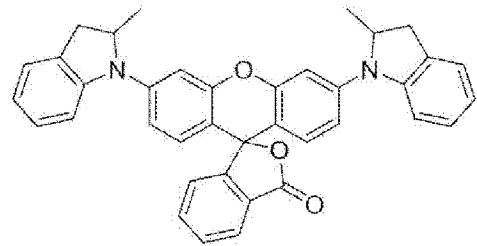
S-3



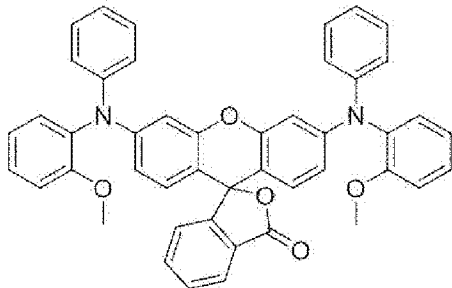
S-4



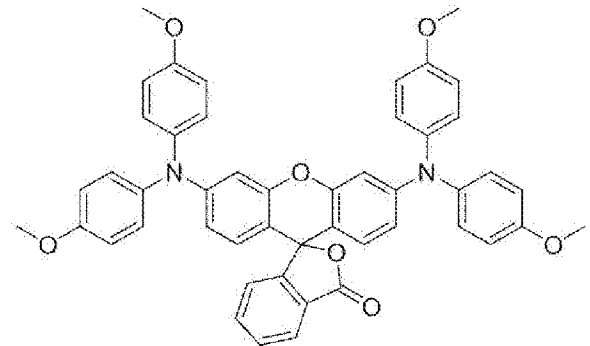
S-5



S-6



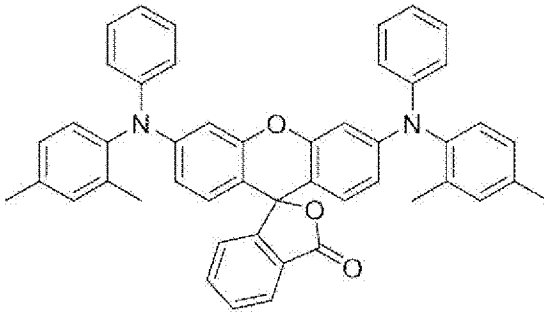
S-7



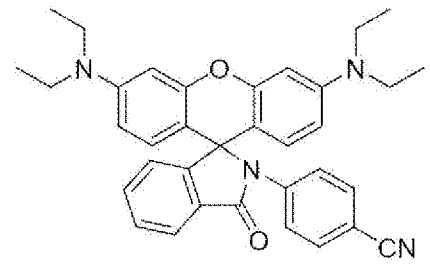
S-8

[0092]

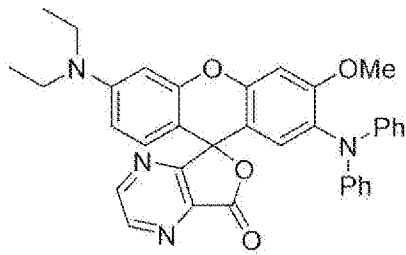
[化9]



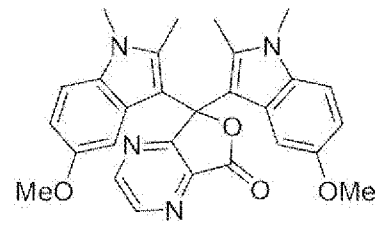
S-9



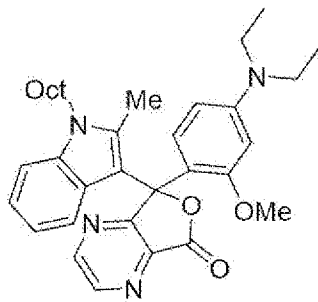
S-10



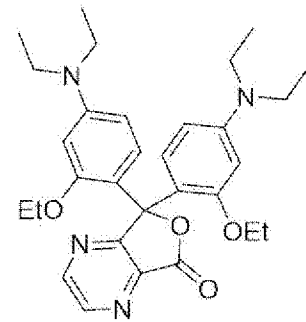
S-11



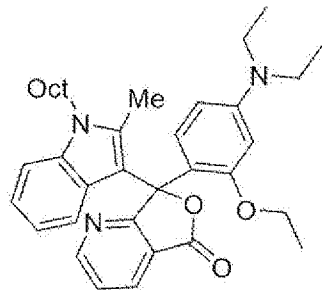
S-12



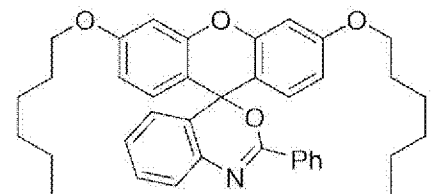
S-13



S-14



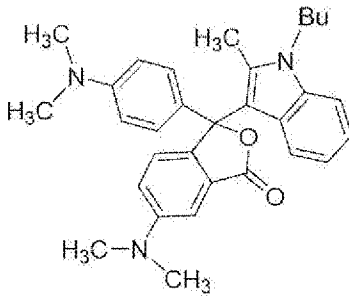
S-15



S-16

[0093]

[化10]



S-17

[0094] これらの発色体前駆体は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用することもできる。

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

[0095] [上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤]

上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤としては、上記赤外線吸収剤に電子を供与可能な化合物であればよく、例えば、以下の5種類が挙げられる。

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

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

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

げられる。

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

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

[0096] これらの中でも、赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤は、耐刷性、及び、感度の観点から、ボレート化合物であることが好ましい。ボレート化合物としては、テトラアリアルボレート化合物又はモノアルキルトリアリアルボレート化合物が好ましく、化合物の安定性の観点から、テトラアリアルボレート化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート化合物が特に好ましい。

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

[0097] ボレート化合物として具体的には、ナトリウムテトラフェニルボレートが好ましく挙げられる。

[0098] また、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤の最高被占軌道(HOMO)は、耐薬品性及び耐刷性の観点から、 -6.00 eV 以上であることが好ましく、 -5.95 eV 以上であることがより好ましく、 -5.93 eV 以上であることが更に好ましく、 -5.90 eV より大きいことが特に好ましい。

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

[0099] 以下に上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤の好ましい具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載の電子供与型重合開始剤が好適に挙げられる。

[0100] また、上記画像記録層は、視認性、耐刷性、及び、経時安定性の観点から

、上記重合開始剤として、オニウム化合物、及び、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤として、ボレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、上記重合開始剤として、オニウム化合物と、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤として、ボレート化合物とを含むことがより好ましい。

また、上記画像記録層は、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤として、ボレート化合物を含むことが好ましく、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤として、ボレート化合物を含み、かつ上記赤外線吸収剤のHOMO—上記ボレート化合物のHOMOの値が、 0.70 eV 以下であることがより好ましい。

[0101] 上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、 $0.01\text{ 質量}\%$ ～ $30\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $0.05\text{ 質量}\%$ ～ $25\text{ 質量}\%$ がより好ましく、 $0.1\text{ 質量}\%$ ～ $20\text{ 質量}\%$ が更に好ましい。

[0102] また、本開示における好ましい態様の一つは、上記重合開始剤と、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤と、が塩を形成している態様である。

具体的には、例えば、上記オニウム化合物が、オニウムイオンと、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤におけるアニオン（例えば、テトラフェニルボレートアニオン）との塩である態様が挙げられる。また、より好ましくは、上記ヨードニウム塩化合物におけるヨードニウムカチオン（例えば、ジ—p—トリルヨードニウムカチオン）と、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤におけるボレートアニオンとが塩を形成した、ヨードニウムボレート塩化合物が挙げられる。

上記重合開始剤と上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤とが塩を形成している態様の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0103] 本開示において、画像記録層が、オニウムイオンと、上述の赤外線吸収剤

に電子を供与できる助剤におけるアニオンと、を含む場合、画像記録層は重合開始剤及び上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含むものとする。

[0104]〔上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤と、重合開始剤と、赤外線吸収剤との関係〕

本開示における画像記録層は、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤と、上記重合開始剤と、上記赤外線吸収剤と、を含み、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMOが -6.0 eV 以上であり、かつ、上記重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であることが好ましい。

上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMO、及び、上記重合開始剤のLUMOのより好ましい態様は、それぞれ上述の通りである。

本開示における画像記録層において、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤と、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種と、上記重合開始剤とは、エネルギーの受け渡しを行っていると推測される。

そのため、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMOが -6.0 eV 以上であり、かつ、上記重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であれば、ラジカルの発生効率が向上するため、耐薬品性及び耐刷性により優れやすいと考えられる。

[0105] 耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMOの値は、 1.0 eV 以下であることが好ましく、 0.70 eV 以下であることがより好ましく、 0.60 eV 以下であることが特に好ましい。また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMOの値は、 -0.200 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

また、耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 1.00 eV 以下であることが好ましく、

0.700 eV以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、-0.200 eV以上であることが好ましく、-0.100 eV以上であることがより好ましい。

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

[0106] [重合性化合物]

本開示における画像記録層は、重合性化合物を含むことが好ましい。

本開示において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物をいう。

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

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

重合性化合物の分子量(分子量分布を有する場合には、重量平均分子量)は、50以上2,500未満であることが好ましい。

[0107] 本開示に用いられる重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物(エチレン性不飽和化合物)であることが好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であることがより好ましい。重合性化合物は、例えばモ

ノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

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

[0108] また、上記重合性化合物としては、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、2官能以下の重合性化合物を含むことが好ましく、2官能重合性化合物を含むことがより好ましく、2官能（メタ）アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

2官能以下の重合性化合物（好ましくは2官能重合性化合物）の含有量は、耐刷性、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、上記画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、5質量%～100質量%であることが好ましく、10質量%～100質量%であることがより好ましく、15質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0109] —オリゴマー—

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

本開示においてオリゴマーとは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が600以上40,000以下であり、かつ、重合性基を少なくとも1つ含む重合性化合物を表す。

耐薬品性、耐刷性に優れる観点から、オリゴマーの分子量としては、1,000以上25,000以下であることが好ましい。

[0110] また、耐刷性を向上させる観点から、1分子のオリゴマーにおける重合性

基数は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、6以上であることが更に好ましく、10以上であることが特に好ましい。

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

[0111] 耐刷性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーとしては、重合性基の数が7以上であり、かつ、分子量が1,000以上40,000以下であることが好ましく、重合性基の数が7以上20以下であり、かつ、分子量が1,000以上25,000以下であることがより好ましい。

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

[0112] 耐刷性、視認性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、ウレタン結合を有する化合物を有することが好ましい。

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

[0113] ウレタン結合を有する化合物としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

[0114] また、ウレタン結合を有する化合物として、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、の反応により得られるポリウレタンに、高分子反応により重合性基を導入した化合物を用いてもよい。

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

[0115] オリゴマーの例であるエステル結合を有する化合物における重合性基の数は、3以上であることが好ましく、6以上であることが更に好ましい。

[0116] オリゴマーの例であるエポキシ残基を有する化合物としては、化合物内にヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。

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

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

[0117] オリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、UA510H、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学（株）製）、UV-1700B、UV-6300B、UV7620EA（いずれも日本合成化学工業（株）製）、U-15HA（新中村化学工業（株）製）、EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL885、EBECRYL800、EBECRYL3416、EBECRYL860（いずれもダイセルオルネクス（株）製）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0118] オリゴマーの含有量は、耐薬品性、耐刷性、及び機上現像カスの抑制性を向上させる観点から、画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、30質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0119] ー低分子重合性化合物ー

重合性化合物は、上記オリゴマー以外の重合性化合物を更に含んでもよい。

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

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

とが好ましい。

[0120] 本開示において低分子重合性化合物とは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）50以上800未満の重合性化合物を表す。

低分子重合性化合物の分子量としては、耐薬品性、耐刷性及び機上現像カスの抑制性に優れる観点から、100以上800未満であることが好ましく、300以上800未満であることがより好ましく、400以上800未満であることが更に好ましい。

[0121] 重合性化合物が、オリゴマー以外の重合性化合物として低分子重合性化合物を含む場合（2種以上の低分子重合性化合物を含む場合はその合計量）、耐薬品性、耐刷性及び機上現像カスの抑制性の観点から、上記オリゴマーと低分子重合性化合物との比（オリゴマー／低分子重合性化合物）は、質量基準で、10／1～1／10であることが好ましく、10／1～3／7であることがより好ましく、10／1～7／3であることが更に好ましい。

[0122] また、低分子重合性化合物としては、国際公開第2019／013268号の段落0082～0086に記載の重合性化合物も好適に用いることができる。

[0123] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、任意に設定できる。

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

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

[0124] [粒子]

上記画像記録層は、耐刷性の観点から、粒子を含むことが好ましい。

粒子としては、有機粒子であっても、無機粒子であってもよいが、耐刷性の観点から、有機粒子を含むことが好ましく、ポリマー粒子を含むことがよ

り好ましい。

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

[0125] ポリマー粒子は、熱可塑性樹脂粒子、熱反応性樹脂粒子、重合性基を有するポリマー粒子、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）よりなる群から選ばれることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子又はミクログルが好ましい。特に好ましい実施形態では、ポリマー粒子は少なくとも1つのエチレン性不飽和基を含む。このようなポリマー粒子の存在により、露光部の耐刷性及び未露光部の機上現像性を高める効果が得られる。

また、ポリマー粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、熱可塑性樹脂粒子であることが好ましい。

[0126] 熱可塑性樹脂粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性ポリマー粒子が好ましい。

熱可塑性樹脂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若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。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、又は、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。熱可塑性樹脂粒子の平均粒径は0.01 μm ~ 3.0 μm が好ましい。

[0127] 熱反応性樹脂粒子としては、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。

- [0128] 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いが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。
- [0129] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の少なくとも一部をマイクログルに内包させたものである。画像記録層の構成成分は、マイクログル外にも含有させることもできる。マイクログルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクログルに内包し、親水性の構成成分をマイクログル外に含有する構成が好ましい態様である。
- [0130] ミクログル（架橋ポリマー粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有する反応性ミクログルは、得られる平版印刷版原版の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。
- [0131] 画像記録層の構成成分をマイクログル化又はミクログル化するには、公知の方法が適用できる。
- [0132] また、ポリマー粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性、耐汚れ性及び保存安定性の観点から、分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られるもの

が好ましい。

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

上記活性水素を有する化合物としては、ポリオール化合物、又は、ポリアミン化合物が好ましく、ポリオール化合物がより好ましく、プロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が更に好ましい。

分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、活性水素を有する化合物の反応により得られる樹脂の粒子としては、特開2012-206495号公報の段落0032~0095に記載のポリマー粒子が好ましく挙げられる。

[0133] 更に、ポリマー粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性及び耐溶剤性の観点から、疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたペンダントシアノ基を有する構成ユニット、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成ユニットの両方を含むことが好ましい。

上記疎水性主鎖としては、アクリル樹脂鎖が好ましく挙げられる。

上記ペンダントシアノ基の例としては、 $-\text{[CH}_2\text{CH(C}\equiv\text{N)]}-$ 又は $-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)(C}\equiv\text{N)]}-$ が好ましく挙げられる。

また、上記ペンダントシアノ基を有する構成ユニットは、エチレン系不飽和型モノマー、例えば、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルから、又は、これらの組み合わせから容易に誘導することができる。

また、上記親水性ポリアルキレンオキシドセグメントにおけるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドがより好ましい。

上記親水性ポリアルキレンオキシドセグメントにおけるアルキレンオキシド構造の繰り返し数は、10~100であることが好ましく、25~75で

あることがより好ましく、40～50であることが更に好ましい。

疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたペンダントシアノ基を有する構成ユニット、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成ユニットの両方を含む樹脂の粒子としては、特表2008-503365号公報の段落0039～0068に記載のものが好ましく挙げられる。

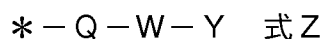
[0134] また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましい。

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

中でも、機上現像性、及び、耐刷性の観点から、ポリアルキレンオキシド構造が好ましく、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリエチレン／プロピレンオキシド構造がより好ましい。

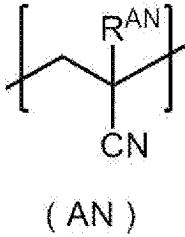
また、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点からは、上記ポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を有することが好ましく、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有することがより好ましい。

また、上記親水性基としては、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、シアノ基を有する構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことが好ましく、下記式(A N)で表される構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことがより好ましく、下記式Zで表される基を含むことが特に好ましい。



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

[0135] [化11]



[0136] 式 (AN) 中、 R^{AN} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0137] 上記ポリマー粒子に含まれるポリマーは、耐刷性の観点から、シアノ基を有する化合物により形成される構成単位を含むことが好ましい。

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

シアノ基を有する構成単位としては、アクリロニトリル化合物により形成される構成単位であることが好ましく、（メタ）アクリロニトリルにより形成される構成単位、すなわち、上記式 (AN) で表される構成単位がより好ましい。

上記ポリマーが、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーを含む場合、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーにおけるシアノ基を有する構成単位、好ましくは上記式 (AN) で表される構成単位の含有量は、耐刷性の観点から、シアノ基を有する構成単位を有するポリマーの全質量に対し、5質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、30質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0138] また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、上記式Zで表される基を有するポリマー粒子を含むことが好ましい。

[0139] 上記式ZにおけるQは、炭素数1～20の二価の連結基であることが好ましく、炭素数1～10の二価の連結基であることがより好ましい。

また、上記式ZにおけるQは、アルキレン基、アリーレン基、エステル結

合、アミド結合、又は、これらを2以上組み合わせた基であることが好ましく、フェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であることがより好ましい。

[0140] 上記式ZのWにおける親水性構造を有する二価の基は、ポリアルキレンオキシ基、又は、ポリアルキレンオキシ基の一方の末端に $-CH_2CH_2NR^W-$ が結合した基であることが好ましい。なお、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

上記式ZのWにおける疎水性構造を有する二価の基は、 $-R^{WA}-$ 、 $-O-R^{WA}-O-$ 、 $-R^WN-R^{WA}-NR^W-$ 、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ 、又は、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ であることが好ましい。なお、 R^{WA} はそれぞれ独立に、炭素数6~120の直鎖、分岐若しくは環状アルキレン基、炭素数6~120のハロアルキレン基、炭素数6~120のアリーレン基、炭素数6~120のアルカーリレン基（アルキルアリアル基から水素原子を1つ除いた二価の基）、又は、炭素数6~120のアラルキレン基を表す。

[0141] 上記式ZのYにおける親水性構造を有する一価の基は、 $-OH$ 、 $-C(=O)OH$ 、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基、又は、末端が水素原子又はアルキル基であるポリアルキレンオキシ基の他方の末端に $-CH_2CH_2NR^W-$ が結合した基であることが好ましい。

上記式ZのYにおける疎水性構造を有する一価の基は、炭素数6~120の直鎖、分岐若しくは環状アルキル基、炭素数6~120のハロアルキル基、炭素数6~120のアリアル基、炭素数7~120のアルカーリル基（アルキルアリアル基）、炭素数7~120のアラルキル基、 $-OR^{WB}$ 、 $-C(=O)OR^{WB}$ 、又は、 $-OC(=O)R^{WB}$ であることが好ましい。 R^{WB} は、炭素数6~20を有するアルキル基を表す。

[0142] 上記式Zで表される基を有するポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、Wが親水性構造を有する二価の基であることがより好ましく、Qがフェニレン基、エステル結合、又は、アミド結合であり、Wは、ポリアルキレンオキシ基であり、Yが、末端が水素原子又はアルキル基

であるポリアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

[0143] また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、重合性基を有するポリマー粒子を含むことが好ましく、粒子表面に重合性基を有するポリマー粒子を含むことがより好ましい。

更に、上記ポリマー粒子は、耐刷性の観点から、親水性基及び重合性基を有するポリマー粒子を含むことが好まし

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

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

また、重合性基を有するポリマー粒子におけるポリマーは、重合性基を有する構成単位を有することが好ましい。

更に、高分子反応によりポリマー粒子表面に重合性基を導入してもよい。

[0144] また、上記画像記録層は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、上記ポリマー粒子として、分散性基を有する付加重合型樹脂粒子を含むことが好ましく、上記分散性基が、上記式Zで表される基を含むことがより好ましい。

[0145] また、上記ポリマー粒子は、耐刷性、着肉性、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点から、ウレア結合を有する樹脂を含むことが好ましい。

上記ウレア結合を有する樹脂としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0146] また、上記画像記録層は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、熱可塑性樹脂粒子を含むことが好ましい。

熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂は、特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ

(メタ) アクリル酸メチル、ポリ (メタ) アクリル酸エチル、ポリ (メタ) アクリル酸ブチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、それらの共重合体等が挙げられる。熱可塑性樹脂はラテックス状態であってもよい。

本開示に係る熱可塑性樹脂は、後述する露光工程において生成された熱により、熱可塑性樹脂が溶融又は軟化することで、画像記録層を形成する疎水性の膜の一部又は全部を形成する樹脂であることが好ましい。

[0147] 上記熱可塑性樹脂としては、インキ着肉性及び耐刷性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位、及び、シアノ基を有する構成単位を有する樹脂を含むことが好ましい。

芳香族ビニル化合物により形成される構成単位、及び、シアノ基を有する構成単位を有する樹脂としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0148] 上記熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂は、耐刷性及び機上現像性の観点から、親水性基を有することが好ましい。

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

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

[0149] 上記ポリアルキレンオキシド構造としては、機上現像性の観点から、ポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、又は、ポリ (エチレンオキシド/プロピレンオキシド) 構造であることが好ましい。

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

より好ましい。

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

[0150] また、機上現像性の観点から、上記親水性基として、上記式Zで表される基が好ましい。

[0151] 熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、耐刷性及びインキ着肉性の観点から、60℃～150℃であることが好ましく、80℃～140℃であることがより好ましく、90℃～130℃であることが更に好ましい。

熱可塑性樹脂粒子が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合には、後述するFOX式により求められた値を、熱可塑性樹脂のガラス転移温度という。

[0152] 本開示において、樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定することができる。

具体的な測定方法は、JIS K 7121（1987年）又はJIS K 6240（2011年）に記載の方法に順じて行う。本明細書におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度（以下、 T_{ig} と称することがある）を用いている。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想される樹脂の T_g より約50℃低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度：20℃/分で、ガラス転移が終了した温度よりも約30℃高い温度まで加熱し、示差熱分析（DTA）曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度（ T_{ig} ）、すなわち、本明細書におけるガラス転移温度 T_g は、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度として求める。

[0153] 熱可塑性樹脂粒子が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合、熱可塑性樹脂粒

子に含まれる熱可塑性樹脂の T_g は下記のように求められる。

1つ目の熱可塑性樹脂の T_g を T_{g1} (K)、熱可塑性樹脂粒子における熱可塑性樹脂成分の合計質量に対する1つ目の熱可塑性樹脂の質量分率を W_1 とし、2つ目の T_g を T_{g2} (K) とし、熱可塑性樹脂粒子における熱可塑性樹脂成分の合計質量に対する2つ目の樹脂の質量分率を W_2 としたときに、熱可塑性樹脂粒子の T_{g0} (K) は、以下のFOX式にしたがって推定することが可能である。

$$\text{FOX式: } 1/T_{g0} = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2})$$

また、熱可塑性樹脂粒子が3種の樹脂を含むか、含まれる熱可塑性樹脂種の異なる3種の熱可塑性樹脂粒子が前処理液に含有される場合、熱可塑性樹脂粒子の T_g は、 n 個目の樹脂の T_g を T_{gn} (K)、熱可塑性樹脂粒子における樹脂成分の合計質量に対する n 個目の樹脂の質量分率を W_n としたときに、上記と同様、以下の式にしたがって推定することが可能である。

$$\text{FOX式: } 1/T_{g0} = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + (W_3/T_{g3}) \cdots + (W_n/T_{gn})$$

- [0154] 示差走査熱量計 (DSC) としては、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社のEXSTAR6220を用いることができる。
- [0155] 熱可塑性樹脂粒子の算術平均粒子径は、耐刷性の観点から、1nm以上200nm以下であることが好ましく、3nm以上80nm未満であることがより好ましく、10nm以上49nm以下であることが更に好ましい。
- [0156] 本開示における熱可塑性樹脂粒子における算術平均粒子径は、特に断りのない限り、動的光散乱法 (DLS) によって測定された値を指す。DLSによる熱可塑性樹脂粒子の算術平均粒子径の測定は、Brookhaven BI-90 (Brookhaven Instrument Company 製) を用い、上記機器のマニュアルに沿って行われる。
- [0157] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、3,000~300,000であることが好ましく、5,000~100,000であることがより好ましい。

[0158] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

例えば、スチレン化合物と、アクリロニトリル化合物と、必要に応じてN-ビニル複素環化合物、エチレン性不飽和基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、酸性基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、疎水性基を有する構成単位の形成に用いられる化合物、及び、その他の構成単位の形成に用いられる化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、とを、公知の方法により重合することにより得られる。

[0159] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0160] 上記粒子の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ ～ $2.0\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。この範囲で良好な解像度と経時安定性が得られる。

本開示における上記粒子の平均一次粒径は、光散乱法により測定するか、又は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、平均値を算出するものとする。なお、非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を有する球形粒子の粒径値を粒径とする。

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

[0161] 上記画像記録層は、粒子、特にポリマー粒子を1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

また、上記画像記録層における粒子、特にポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及び、耐刷性の観点から、上記画像記録層の全質量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましく、20質量%～90質量%であることが更に好ましく、50質量%～90質量%であることが特に好ましい。

また、上記画像記録層におけるポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及

び、耐刷性の観点から、上記画像記録層の分子量3,000以上の成分の全質量に対し、20質量%~100質量%が好ましく、35質量%~100質量%であることがより好ましく、50質量%~100質量%であることが更に好ましく、80質量%~100質量%であることが特に好ましい。

[0162] [バインダーポリマー]

画像記録層は、バインダーポリマーを含んでいてもよい。

上記ポリマー粒子は、上記バインダーポリマーに該当しない。すなわち、バインダーポリマーは、粒子形状ではない重合体である。

バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、又は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0163] 中でも、バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー(以下、機上現像用バインダーポリマーともいう。)について、詳細に記載する。

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

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

[0164] また、バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、上記ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう。）が挙げられる。

星型高分子化合物は、硬化性の観点から、エチレン性不飽和基等の重合性基を、主鎖又は側鎖、より好ましくは側鎖に有しているものが好ましく挙げられる。

星型高分子化合物としては、例えば、特開2012-148555号公報、又は、国際公開第2020/262692号に記載のものが挙げられる。

[0165] バインダーポリマーの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量（Mw）が、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000～300,000であることが更に好ましい。

[0166] 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。

[0167] また、上記画像記録層は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有するポリマーを含むことが好ましく、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位を有するポリマーを含み、かつ赤外線露光により分解する赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

[0168] また、本開示に用いられるバインダーポリマーは、例えば、経時による機上現像性の低下を抑制する観点から、ガラス転移温度（T_g）が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることが更に好ましく、90℃以上であることが特に好ましい。

また、バインダーポリマーのガラス転移温度の上限としては、画像記録層への水の浸み込みやすさの観点から、200℃が好ましく、120℃以下がより好ましい。

[0169] 上記のガラス転移温度を有するバインダーポリマーとしては、経時による機上現像性の低下をより抑制する観点から、ポリビニルアセタールが好ましい。

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化させて得られた樹脂である。

特に、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、ブチルアルデヒドでアセタール化（即ち、ブチラール化）したポリビニルブチラールが好ましい。

また、ポリビニルアセタールは、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有することが好ましい。

ポリビニルアセタールとしては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0170] 本開示における画像記録層には、フッ素原子を有する樹脂を含有することが好ましく、フルオロ脂肪族基含有共重合体を含有することがより好ましい。

フッ素原子を有する樹脂、特にフルオロ脂肪族基含有共重合体を用いることで、画像記録層の形成時の発泡による面質異常を抑制し、塗布面状を高めることができ、更に、形成された画像記録層のインキの着肉性を高められる。

また、フルオロ脂肪族基含有共重合体を含む画像記録層は、階調が高くなり、例えば、レーザー光に対して高感度となり、散乱光、反射光等によるかぶり性が良好で耐刷性に優れる平版印刷版が得られる。

[0171] 上記フルオロ脂肪族基含有共重合体としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

[0172] 本開示において用いられる画像記録層においては、バインダーポリマーを1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

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

がより好ましい。

[0173] 〔連鎖移動剤〕

本開示において用いられる画像記録層は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

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

連鎖移動剤の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0174] 連鎖移動剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

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

[0175] 〔感脂化剤〕

画像記録層は、インキ着肉性を向上させるために、感脂化剤を更に含有することが好ましい。

上記感脂化剤としては、例えば、オニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等のアンモニウム化合物などが挙げられる。

特に、最外層に無機層状化合物を含有させる場合、これら化合物は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途中の着肉性低下を抑制することができる。

[0176] また、感脂化剤は、着肉性の観点から、オニウム化合物であることが好ましい。

オニウム化合物としては、ホスホニウム化合物、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物等が挙げられ、オニウム化合物としては、上記観点から、ホスホニウム化合物及びアンモニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1つが好ましい。

アンモニウム化合物としては、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等を好ましく挙げることができる。

感脂化剤の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0177] 感脂化剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%~40.0質量%が好ましく、2質量%~25.0質量%がより好ましく、3質量%~20.0質量%が更に好ましい。

[0178] 画像記録層は、感脂化剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示において用いられる画像記録層の好ましい態様の一つは、感脂化剤として、2種以上の化合物を含有する態様である。

具体的には、本開示において用いられる画像記録層は、機上現像性及び着肉性を両立させる観点から、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。

[0179] [現像促進剤]

本開示において用いられる画像記録層は、現像促進剤を更に含むことが好ましい。

現像促進剤は、SP値の極性項の値が6.0~26.0であることが好ましく、6.2~24.0であることがより好ましく、6.3~23.5であることが更に好ましく、6.4~22.0であることが特に好ましい。

[0180] 本開示におけるSP値（溶解度パラメーター、単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）の極性項の値は、ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターにおける極性項 δ_p の値を用いるものとする。ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、水素結合項 δ_h の3成分に分割し、3次元空間に表したものであるが、本開示においては上記極性項

δ_p を用いる。

δ_p [cal/cm³] はHansen溶解度パラメーター双極子間力項、 V [cal/cm³] はモル体積、 μ [D] は双極子モーメントである。 δ_p としては、一般的にはHansenとBeerbowerによって簡素化された下記式が用いられている

[0181] [数1]

$$\delta_p = \frac{37.4\mu}{V^{1/2}}$$

[0182] 現像促進剤としては、親水性高分子化合物又は親水性低分子化合物であることが好ましい。

本開示において、親水性とは、SP値の極性項の値が6.0～26.0であることをいい、親水性高分子化合物とは分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）が3,000以上の化合物をいい、親水性低分子化合物とは分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）が3,000未満の化合物をいう。

[0183] 親水性高分子化合物としては、セルロース化合物等が挙げられ、セルロース化合物が好ましい。

セルロース化合物としては、セルロース、又は、セルロースの少なくとも一部が変性された化合物（変性セルロース化合物）が挙げられ、変性セルロース化合物が好ましい。

変性セルロース化合物としては、セルロースのヒドロキシ基の少なくとも一部が、アルキル基及びヒドロキシアルキル基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の基により置換された化合物が好ましく挙げられる。

上記セルロースのヒドロキシ基の少なくとも一部が、アルキル基及びヒドロキシアルキル基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の基により置換された化合物の置換度は、0.1～6.0であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。

変性セルロース化合物としては、アルキルセルロース化合物又はヒドロキシアルキルセルロース化合物が好ましく、ヒドロキシアルキルセルロース化合物がより好ましい。

アルキルセルロース化合物としては、メチルセルロースが好ましく挙げられる。

ヒドロキシアルキルセルロース化合物としては、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましく挙げられる。

[0184] 親水性高分子化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、3,000～5,000,000であることが好ましく、5,000～200,000であることがより好ましい。

[0185] 親水性低分子化合物としては、グリコール化合物、ポリオール化合物、有機アミン化合物、有機スルホン酸化合物、有機スルファミン化合物、有機硫酸化合物、有機ホスホン酸化合物、有機カルボン酸化合物、ベタイン化合物等が挙げられ、ポリオール化合物、有機スルホン酸化合物又はベタイン化合物が好ましい。

[0186] グリコール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びこれらの化合物のエーテル又はエステル誘導体類が挙げられる。

ポリオール化合物としては、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

有機アミン化合物としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等及びその塩が挙げられる。

有機スルホン酸化合物としては、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等及びその塩が挙げられ、アルキル基の炭素数が1～10のアルキルスルホン酸が好ましく挙げられる。

有機スルファミン化合物としては、アルキルスルファミン酸等及びその塩が挙げられる。

有機硫酸化合物としては、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等及びその塩が挙げられる。

有機ホスホン酸化合物としては、フェニルホスホン酸等及びその塩、が挙げられる。

有機カルボン酸化合物としては、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸等及びその塩が挙げられる。

ベタイン化合物としては、ホスホベタイン化合物、スルホベタイン化合物、カルボキシベタイン化合物等が挙げられ、トリメチルグリシンが好ましく挙げられる。

[0187] 親水性低分子化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、100以上3,000未満であることが好ましく、300～2,500であることがより好ましい。

[0188] 現像促進剤は、環状構造を有する化合物であることが好ましい。

環状構造としては、特に限定されないが、ヒドロキシ基の少なくとも一部が置換されていてもよいグルコース環、イソシアヌル環、ヘテロ原子を有していてもよい芳香環、ヘテロ原子を有していてもよい脂肪族環等が挙げられ、グルコース環又はイソシアヌル環が好ましく挙げられる。

グルコース環を有する化合物としては、上述のセルロース化合物が挙げられる。

イソシアヌル環を有する化合物としては、上述のトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

芳香環を有する化合物としては、上述のトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

脂肪族環を有する化合物としては、上述のアルキル硫酸であって、アルキル基が環構造を有する化合物等が挙げられる。

[0189] また、上記環状構造を有する化合物は、ヒドロキシ基を有することが好ましい。

ヒドロキシ基を有し、かつ、環状構造を有する化合物としては、上述のセ

ルロース化合物、及び、上述のトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートが好ましく挙げられる。

[0190] また、現像促進剤としては、オニウム化合物であることが好ましい。

オニウム化合物としては、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物等が挙げられ、アンモニウム化合物が好ましい。

オニウム化合物である現像促進剤としては、トリメチルグリシン等が挙げられる。

また、上記電子受容型重合開始剤におけるオニウム化合物はS P値の極性項の値が6.0～26.0ではない化合物であり、現像促進剤には含まれない。

[0191] 画像記録層は、現像促進剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示において用いられる画像記録層の好ましい態様の一つは、現像促進剤として、2種以上の化合物を含有する態様である。

具体的には、本開示において用いられる画像記録層は、機上現像性及び着肉性の観点から、現像促進剤として、上記ポリオール化合物及び上記ベタイン化合物、上記ベタイン化合物及び上記有機スルホン酸化合物、又は、上記ポリオール化合物及び上記有機スルホン酸化合物を含むことが好ましい。

[0192] 画像記録層の全質量に対する現像促進剤の含有量は、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下がより好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

[0193] [その他の成分]

画像記録層には、その他の成分として、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機層状化合物等を含有することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落0114～段落0159の記載を参照することができる。

重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジンなどの公知の重合禁止剤を用いることができる。

[0194] 〔画像記録層の形成〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～段落0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布液を支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。

溶剤としては、公知の溶剤を用いることができる。具体的には、例えば、水、アセトン、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。塗布液中の固形分濃度は1質量%～50質量%であることが好ましい。

塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性を得る観点から、0.3 g/m²～3.0 g/m²が好ましい。

また、上記画像記録層の層厚は、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

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

[0195] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体を有する。

支持体としては、公知の平版印刷版原版用支持体から適宜選択して用いることができる。

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

[0196] 本開示における支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。即ち、本開示における支持体は、アルミニウム板とアルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化被膜とを有することが好ましい。

[0197] また、上記支持体は、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 $10\ \text{nm}$ を超え $100\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

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

[0198] 支持体における画像記録層側の表面の明度 L^* の値、すなわち、支持体の画

像記録層側の表面（陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面）の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値は、オゾン変色抑制性、及び、視認性の観点から、85以下であることが好ましく、75以下であることがより好ましく、50以上72以下であることが更に好ましく、62以上72以下であることが特に好ましい。

上記明度 L^* の測定は、エクスライト（株）製、色彩色差計Spectro Eyeを用いて測定する。

[0199] 図1は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。

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

[0200] ー陽極酸化皮膜ー

以下、陽極酸化被膜20aの好ましい態様について説明する。

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

[0201] 陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aの陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、10nmを超え100nm以下であることが好ましい。中でも、耐刷性、耐汚れ性、及び、画像視認性のバランスの点から、15nm～60nmがより好ましく、20nm～50nmが更に好ましく、25nm～40nmが特に好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

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

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

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

[0202] マイクロポア22aの形状は特に制限されず、図1では、略直管状(略円柱状)であるが、深さ方向(厚み方向)に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア22aの底部の形状は特に制限されず、曲面状(凸状)であっても、平面状であってもよい。

[0203] 支持体において、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面からある深さの位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置からある深さの位置までのびる小径孔部とから構成されていてもよい。

例えば、図2に示すように、アルミニウム支持体12bが、アルミニウム板18と、大径孔部24と小径孔部26とから構成されるマイクロポア22bを有する陽極酸化皮膜20bとを含む形態であってもよい。

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

[0204] 一支持体の製造方法一

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

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

以下、各工程の手順について詳述する。

[0205] <<粗面化処理工程>>

粗面化処理工程は、アルミニウム板の表面に、電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施す工程である。本工程は、後述する陽極酸化処理工程の前に実施されることが好ましいが、アルミニウム板の表面がすでに好ましい表面形状を有していれば、特に実施しなくてもよい。特開2019-162855号公報の段落0086～0101に記載された方法で行うことができる。

[0206] <<陽極酸化処理工程>>

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

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、及び、シュウ酸等の水溶液を電解浴として用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、 100 g/L ～ 300 g/L が挙げられる。

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって適宜設定されるが、例えば、液温 5°C ～ 70°C （好ましくは 10°C ～ 60°C ）、電流密度 0.5 A/dm^2 ～ 60 A/dm^2 （好ましくは 1 A/dm^2 ～ 60 A/dm^2 ）、電圧 1 V ～ 100 V （好ましくは 5 V ～ 50 V ）、電解時間 1 秒 ～ 100 秒 （好ましくは 5 秒 ～ 60 秒 ）、及び、皮膜量 0.1 g/m^2 ～ 5 g/m^2 （好ましくは 0.2 g/m^2 ～ 3 g/m^2 ）が挙げられる。

[0207] <<ポアワイド処理>>

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

理)である。

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

[0208] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0209] <最外層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の、支持体側とは反対の側の面上に最外層（「保護層」又は「オーバーコート層」と呼ばれることもある。）を有していてもよい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有することが好ましい。

上記最外層の膜厚は、上記画像記録層の膜厚よりも厚いことが好ましい。

最外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していてもよい。

[0210] このような特性の最外層については、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。最外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が、機上現像性の観点から、水溶性ポリマーを含むことが好ましい。

本開示において、水溶性ポリマーとは、25℃の水に対する溶解度が5質量%を超えるポリマーを意味する。

最外層において用いられる水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコー

ル、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

また、親水性ポリマーは、変性ポリビニルアルコール及びセルロース誘導体よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

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。

セルロース誘導体としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

[0211] 上記水溶性ポリマーの中でも、ポリビニルアルコールを含むことが好ましく、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールを含むことが更に好ましい。

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

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

また、最外層の一態様として、ポリビニルアルコールと、ポリエチレングリコールとを含む態様も好ましく挙げられる。

[0212] 本開示における最外層が水溶性ポリマーを含む場合、最外層の全質量に対する水溶性ポリマーの含有量は、1質量%～99質量%であることが好ましく、3質量%～97質量%であることがより好ましく、5質量%～95質量%であることが更に好ましい。

[0213] 最外層は、疎水性ポリマーを含むことが好ましい。

疎水性ポリマーとは、125℃、100gの純水に対し5g未満で溶解するか、又は、溶解しないポリマーをいう。

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

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

更に、疎水性ポリマーとしては、スチレン-アクリル共重合体（スチレンアクリル樹脂ともいう。）を含むことが好ましい。

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

[0214] 疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0215] 最外層が疎水性ポリマーを含む場合、疎水性ポリマーの含有量は、最外層の全質量に対して、1質量%~70質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましく、10質量%~40質量%であることが更に好ましい。

[0216] 本開示において、疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率が30面積%以上であることが好ましく、40面積%以上であることがより好ましく、50面積%以上であることが更に好ましい。

疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率の上限としては、例えば、90面積%が挙げられる。

疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率は、以下のようにして測定することができる。

アルバック・ファイ社製PHI nano TOF II型飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）を用い、最外層表面に加速電圧30kVでBiイオンビーム（一次イオン）を照射し、表面から放出される疎水部（即ち、疎水性ポリマーによる領域）に相当するイオン（二次イオン）の

ピークを測定することで、疎水部のマッピングを行い、 $100\mu\text{m}^2$ あたりに占める疎水部の面積を測定し、疎水部の占有面積率を求め、これを「疎水性ポリマーの最外層表面における占有面積率」とする。

例えば、疎水性ポリマーがアクリル樹脂である場合は、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}^-$ のピークにより測定を行う。また、疎水性ポリマーがポリ塩化ビニリデンである場合は、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^+$ のピークにより測定を行う。

上記占有面積率は、疎水性ポリマーの添加量等によって、調整しうる。

[0217] 最外層は、視認性、及び、保存安定性の観点から、赤外線吸収剤を含むことが好ましく、分解型赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

赤外線吸収剤としては、画像記録層において上述したものが好適に挙げられる。

[0218] 最外層における赤外線吸収剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用してもよい。

最外層中の赤外線吸収剤の含有量は、経時視認性、及び、保存安定性の観点から、最外層の全質量に対し、0.10質量%~50質量%が好ましく、0.50質量%~30質量%がより好ましく、1.0質量%~20質量%が更に好ましい。

[0219] 最外層は、露光部の視認性を高める観点から、発色剤を含むことが好ましい。

発色剤としては、画像記録層において上述したものが好適に挙げられる。

[0220] 最外層における発色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用してもよい。

最外層中の発色剤の含有量は、発色性の観点から、最外層の全質量に対し、0.10質量%~50質量%が好ましく、0.50質量%~30質量%がより好ましく、1.0質量%~20質量%が更に好ましい。

[0221] 最外層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有してもよい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク

、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $A(B, C)_{2-5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0222] 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 $KMg_3(AISi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、Naテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0223] 上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、膨潤性合成雲母は、 $10 \text{ \AA} \sim 15 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0224] 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。

[0225] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 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 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 程度、面サイズ（長径）が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。

[0226] 無機層状化合物の含有量は、最外層の全質量に対して、1質量%~60質量%が好ましく、3質量%~50質量%がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲で酸素遮断性が向上し、良好な感度を得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0227] 最外層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を最外層に含有させてもよい。

[0228] 最外層は公知の方法で塗布される。最外層の塗布量（固形分）は、 $0.01\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.02\text{g}/\text{m}^2\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましく、 $0.02\text{g}/\text{m}^2\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ が特に好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版における最外層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版における最外層の膜厚は、上記画像記録層の

膜厚に対し、1.1倍～5.0倍であることが好ましく、1.5倍～3.0倍であることがより好ましい。

[0229] 本開示に係る平版印刷版原版は、上述した以外のその他の層を有していてもよい。

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

[0230] (平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法)

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

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

[0231] <露光工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程を含むことが好ましい。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は750nm～1,400nmが好ましく用いられる。波長750nm～1,400nmの光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ

秒以内であることが好ましく、また照射エネルギー量は $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

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

[0232] <機上現像工程>

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

以下に、機上現像方式について説明する。

[0233] [機上現像方式]

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

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

版印刷用の印刷インキ及び湿し水が好適に用いられる。

[0234] <印刷工程>

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

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

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

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

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

- [0235] 本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100℃～500℃の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を抑制することができる。

実施例

- [0236] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、構成繰り返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均

分子量 (M_w) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

[0237] (実施例 1 ~ 17、並びに、比較例 1 ~ 8)

(1) 支持体 A の作製: (MGV)

<<機械的粗面化処理 (ブラシグレイン法)>>

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い、アルミニウム板表面を砂目立てした。機械的粗面化処理では、研磨材のメジアン径 (μm) を 30 μm 、ブラシ本数を 4 本、ブラシの回転数 (rpm: revolutions per minute) 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、 $\phi 300$ 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 ($\phi 200$ 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。

[0238] <<アルカリエッチング処理>>

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量% 及びアルミニウムイオン濃度 6.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 70 °C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、6 g/m^2 であった。

[0239] <<酸性水溶液を用いたデスマット処理>>

次に、硝酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硝酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的粗面化処理に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は 35 °C であった。

[0240] <<電気化学的粗面化処理>>

硝酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、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 3 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 4 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/dm²、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/dm²) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 185 C/dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0241] <<アルカリエッチング処理>>

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 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 45 °C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

なお、アルカリエッチング処理の温度を変更することで、上記粗面化処理が施された面のアルミニウムのエッチング量を制御して、支持体の L 値を調整することができる。

[0242] <<酸性水溶液を用いたデスマット処理>>

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

[0243] <<電気化学的粗面化処理>>

塩酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的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℃の電解液を用いた。交流電源波形は図3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4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/dm²であり、塩酸電解における電気量(C/dm²)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で63 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0244] <<酸性水溶液を用いたデスマット処理>>

次に、硫酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硫酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、具体的には、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）を用いた。その液温は、35℃であった。

[0245] <<第1段階の陽極酸化処理>>

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い、皮膜厚110 nmの陽極酸化皮膜を形成した。

[0246] <<ポアワイド処理>>

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度40℃、カセイソーダ濃度5質量%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2.7秒浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0247] <<第2段階の陽極酸化処理>>

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い、皮膜厚1,500 nmの陽極酸化皮膜を形成し、支持体Aを作製した。

[0248] <下塗層の形成>

支持体A上に、下記組成、かつ表1に記載のpHとなるようにエチレンジアミン四酢酸とそのナトリウム塩とにより調整した下塗層用水溶液（固形分

1質量%)を、乾燥後における下塗層中の各成分の含有量が表1に記載の含有量となるように塗布して、下塗層を形成した。

[0249] ー下塗層用水溶液ー

・表1に記載のエチレン性不飽和基を有するポリマー：表1に記載の乾燥塗布量となる量

・表1に記載の水溶性の単官能モノマー：表1に記載の乾燥塗布量となる量

・界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）：乾燥塗布量が4.0 mg/m²となる量

・防腐剤：ケイ・アイ化成（株）製バイオホープ：乾燥塗布量が0.75 mg/m²となる量

[0250] <画像記録層の形成>

下塗層上に、下記画像記録層塗布液1をバー塗布し、120℃で40秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量1.0 g/m²の画像記録層を形成し、各実施例及び比較例の平版印刷版原版を得た。

なお、実施例11及び比較例5では、表1に記載の成分を、乾燥後における画像記録層中の含有量が表1に記載の含有量となるように更に添加して、下記画像記録層塗布液1を作製した。

[0251] ー画像記録層塗布液1ー

下記に示す各成分を、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）の混合溶媒で溶解又は分散し、固形分が6質量%になるように調製し、画像記録層塗布液1を作製した。

・赤外線吸収剤IR Dye-1（下記化合物）：乾燥後に画像記録層中の含有量が40 mg/m²となる量

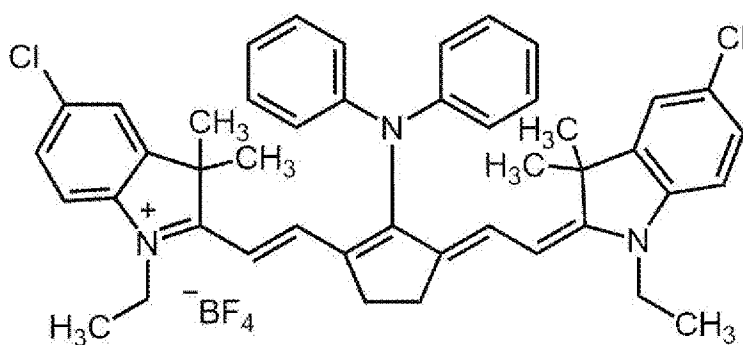
・重合開始剤IA-1（下記化合物、LUMO=-3.02 eV）：100質量部

・赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤TPB（テトラフェニルホウ酸ナトリウム、HOMO=-5.90 eV）：乾燥後に画像記録層中の含有量が表

1に記載の量となる量

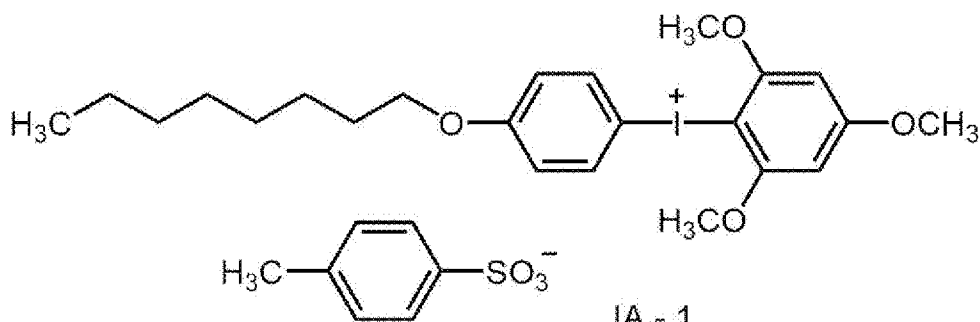
- ・重合性化合物M-1（ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、U-1 OHA（官能基数：10）、新中村化学工業（株）製）：500質量部
- ・発色剤前駆体1（下記Leuco-1）：25質量部
- ・アニオン界面活性剤A-1（下記構造の化合物）：25質量部
- ・フッ素系界面活性剤W-1（下記構造の化合物、重量平均分子量：13,000）：5質量部

[0252] [化12]



IR Dye - 1

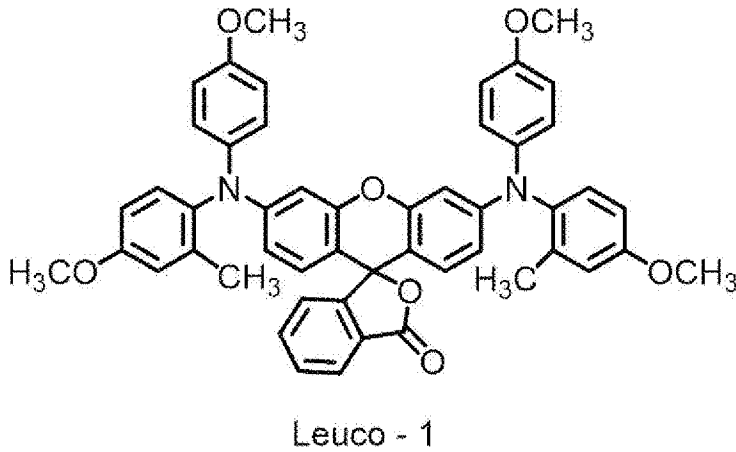
[0253] [化13]



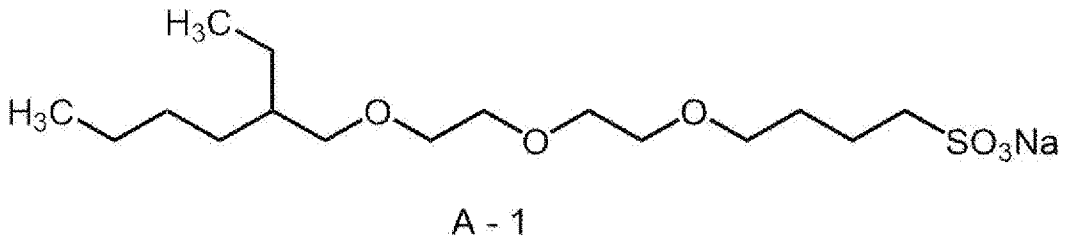
IA - 1

[0254]

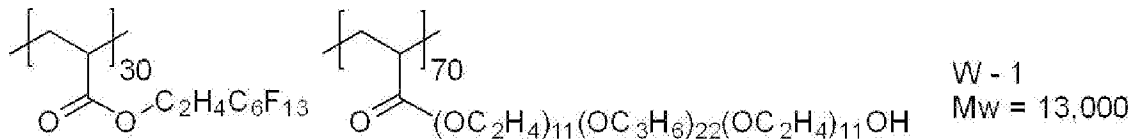
[化14]



[0255] [化15]



[0256] [化16]



[0257] <最外層の形成>

下記最外層塗布液 1 を画像記録層上にバー塗布し、120℃で60秒間オーブンにて乾燥して、乾燥塗布量0.2g/m²の最外層を形成した。

[0258] -最外層塗布液 1 の調製-

最外層塗布液 1 は、下記各成分を下記質量比で含み、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。なお、下記添加量は、固形量を示す。

親水性ポリマーWP-6 : 60部

疎水性ポリマーL-3 : 20部

界面活性剤F-1 : 5部

[0259] [親水性ポリマー]

WP-6 : セルロース、信越化学工業（株）製メトローズSM04

[0260] [疎水性ポリマー]

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

[0261] [界面活性剤]

F-1 : アニオン性界面活性剤、ラピゾールA-80、日油（株）製

[0262] <評価>

—経時機上現像性—

得られた平版印刷版原版を25℃60%RHの環境下で1時間調湿した後、合紙を挟んで30枚の積層体にして、アルミ蒸着クラフトで包装した。外気が入らないように、ガムテープで隙間を完全にふさぎ、密閉状態にした。その後、55℃の設定した恒温室の中で、7日間包装状態で静置した。恒温室から取り出し、25℃に冷却されるまで待った。25℃の冷却した後、包装を開封し、真ん中（15枚目）の平版印刷版原版を用いて、下記評価基準に基づいて、経時機上現像性の評価を実施した。

- 5 : 現像完了枚数 20枚未満
- 4 : 現像完了枚数 20枚以上、25枚未満
- 3 : 現像完了枚数 25枚以上、30枚未満
- 2 : 現像完了枚数 30枚以上、35枚未満
- 1 : 現像完了枚数 35枚以上

[0263] —耐刷性—

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1,000rpm、レーザー出力70%、及び、解像度2,400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び20μmドットFM (Frequency Modulation) スクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、（株）小森コ

ーポレーション製印刷機L I T H R O N E 2 6の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2（富士フィルム（株）製）／水道水＝2／98（容量比）の湿し水とV a l u e s - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、L I T H R O N E 2 6の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10,000枚の印刷速度で、特菱アート（連量：76.5kg、三菱製紙（株）製）紙に印刷を100枚行った。

更に、印刷を続け、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、下記評価基準に基づいて、耐刷性を評価した。

- 5：刷了枚数 7.5万枚以上
- 4：刷了枚数 6.5万枚以上、7.5万枚未満
- 3：刷了枚数 5.5万枚以上、6.5万枚未満
- 2：刷了枚数 4.5万枚以上、5.5万枚未満
- 1：刷了枚数 4.5万枚未満

[0264] ー視認性ー

<露光前後の明度変化 ΔL の測定>

得られた平版印刷版原版を、波長830nmの赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルムグラフィックシステムズ（株）製L u x e l P L A T E S E T T E R T - 9 8 0 0により、出力99.5%、外面ドラム回転数220rpm、解像度2,400dpi（dots per inch、1inch=25.4mm）の条件（エネルギー密度110mJ/cm²）で露光した。露光は25℃、50%RHの環境下で行った。露光前後の平版印刷版原版の明度変化を測定した。測定には、X-Rite社製分光測色計e X a c tを用いた。L*a*b*表色系のL*値（明度）を用い、露光後の画像記録層のL*値と露光前の画像記録層のL*値との差の絶対値を明度変化 ΔL とした。

下記評価基準に基づいて、視認性の評価を行った。

- 4点： ΔL が7以上

3点： ΔL が5以上、7未満

2点： ΔL が3以上、5未満

1点： ΔL が3未満

[0265]

[表1]

	下塗層										画像記録層						評価結果		
	エチレン性不飽和基を有するポリマー		水溶性の単官能モノマー		比率 M ^p /M ^a	塗布液のpH	重合禁止剤		追加で添加した化合物		TPB	発色体前駆体		経時機上現象性	耐刷性	視認性			
	種類	添加量 (mg/m ²)	種類	添加量 (mg/m ²)			種類	添加量 (mg/m ²)	種類	添加量 (mg/m ²)		種類	添加量 (mg/m ²)				種類	添加量 (mg/m ²)	
					種類	添加量 (mg/m ²)													
実施例1	ポリマー1	5	A(単官能)	30	6.0	6.5	--	--	--	20	1	25	5	3	3				
実施例2	ポリマー1	7.5	A(単官能)	30	4.0	6.5	--	--	--	20	1	25	5	4	3				
実施例3	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	5	5	3				
実施例4	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	--	1	25	3	5	3				
実施例5	ポリマー1	15	A(単官能)	30	2.0	6.5	--	--	--	20	1	25	4	5	3				
実施例6	ポリマー1	30	A(単官能)	30	1.0	6.5	--	--	--	20	1	25	3	5	3				
実施例7	ポリマー1	10	A(単官能)	8	0.8	6.5	--	--	--	20	1	25	2	5	3				
実施例8	ポリマー1	10	A(単官能)	10	1.0	6.5	--	--	--	20	1	25	2	5	3				
実施例9	ポリマー1	10	A(単官能)	20	2.0	6.5	--	--	--	20	1	25	4	5	3				
実施例10	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	9.5	--	--	--	20	1	25	4	5	2				
実施例11	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	3.5	--	--	--	20	1	25	5	4	4				
実施例12	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	3.5	--	--	--	20	2	25	5	4	2				
実施例13	ポリマー1	12.5	--	--	--	6.5	--	--	A(単官能)	30	1	25	4	4	3				
実施例14	ポリマー2	12.5	A(単官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	5	5	3				
実施例15	ポリマー3	12.5	A(単官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	5	5	3				
実施例16	ポリマー1	12.5	SR256	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	5	5	3				
実施例17	ポリマー1	12.5	β -CEA	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	4	5	3				
比較例1	--	--	A(単官能)	30	--	6.5	--	--	--	20	1	25	5	1	3				
比較例2	ポリマー1	12.5	--	--	--	6.5	--	--	--	20	1	25	1	5	3				
比較例3	ポリマー1	12.5	B(二官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	1	5	3				
比較例4	ポリマー1	12.5	--	--	--	6.5	OH-TEMPO	30	--	20	1	25	5	1	3				
比較例5	ポリマー1	12.5	--	--	--	6.5	--	--	フェノチアジン	30	1	25	5	1	3				
比較例6	ポリマー1	12.5	SR257	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	1	5	3				
比較例7	ポリマー1	12.5	SR610 NS	30	2.4	6.5	--	--	--	20	1	25	1	5	3				
比較例8	ポリマー1	12.5	A(単官能)	30	2.4	6.5	--	--	--	20	--	--	5	5	1				

[0266] 表1における各成分の添加量は、乾燥後の各層における単位面積あたりの含有量 (mg/m²) を表す。

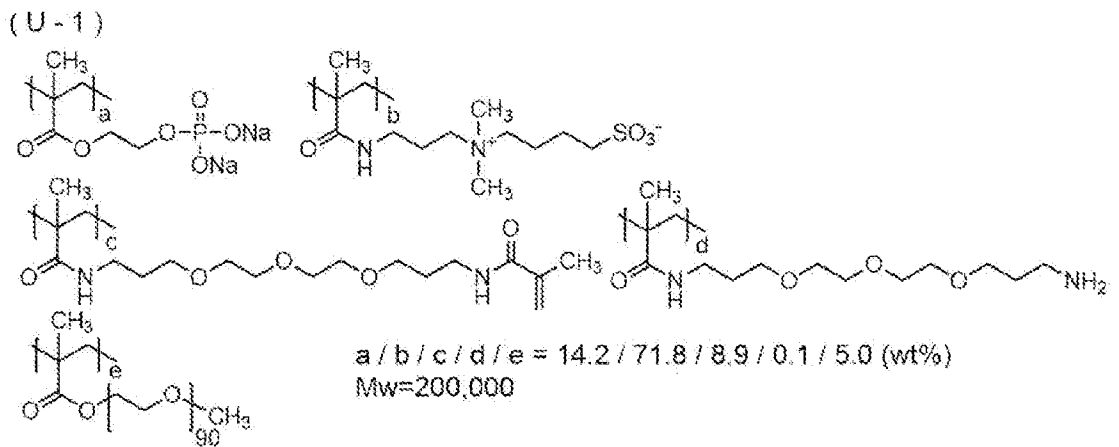
また、表1における「比率M^B/M^A」は、機上現像型平版印刷版原版の単位面積あたりにおけるエチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量M^Aに対する水溶性の単官能モノマーの含有量M^Bの比率M^B/M^Aを表す。

表1で用いた各成分の詳細は、以下の通りである。

[0267] <エチレン性不飽和基を有するポリマー>

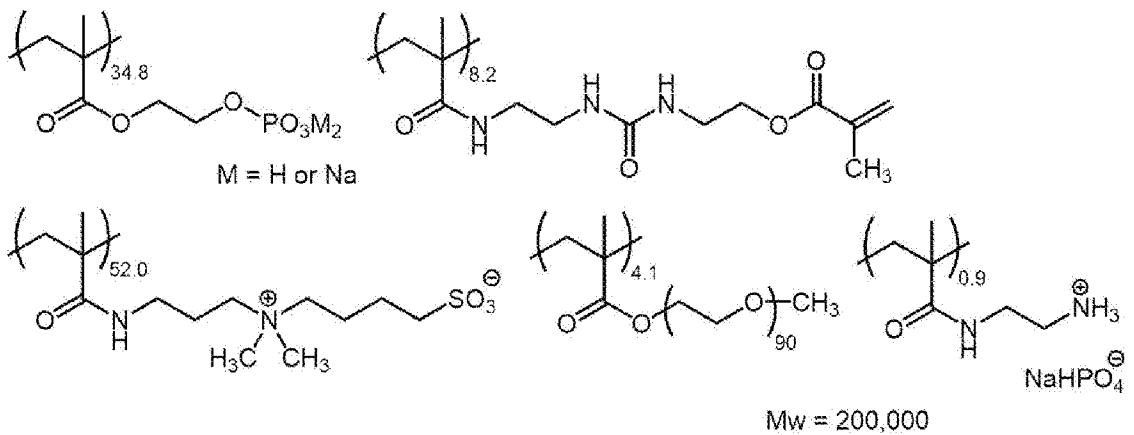
ポリマー1：下記に示す (U-1)

[0268] [化17]



[0269] ポリマー2：下記ポリマー

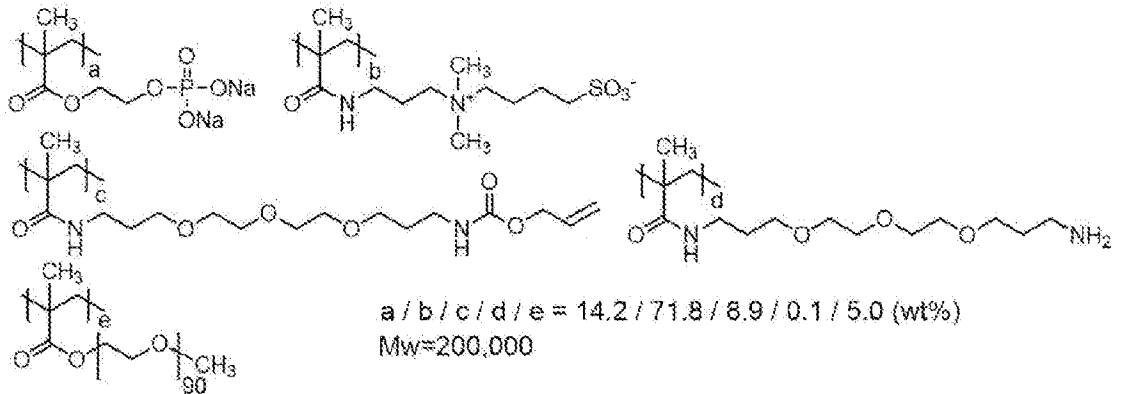
[0270] [化18]



[0271] ポリマー3：下記ポリマー

[0272]

[化19]



[0273] <水溶性の単官能モノマー>

A (単官能) : 2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、共栄社化学(株)製ライトエステルP-1M

SR256 : 2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、サートマー社製

β -CEA : β -カルボキシエチルアクリレート、ダイセル・オルネクス社製

[0274] <比較用モノマー>

B (二官能) : トリエチエングルコールジメタクリレート、水溶性の二官能モノマー、共栄社化学(株)製ライトエステル3EG

SR257 : ステアリルアクリレート、非水溶性の単官能モノマー、サートマー社製

SR610 NS : ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、水溶性の二官能モノマー、サートマー社製

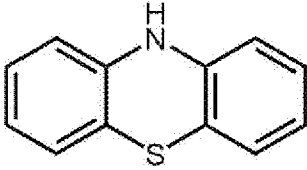
[0275] <重合禁止剤>

OH-TEMPO : 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル

フェノチアジン : 下記化合物

[0276]

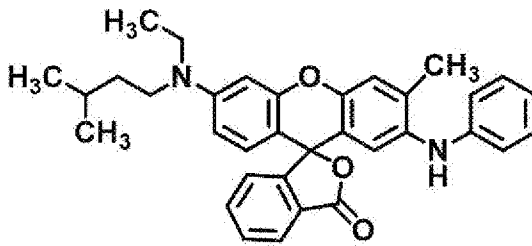
[化20]



[0277] <発色体前駆体>

発色体前駆体 2 : 下記 L e u c o - 2

[0278] [化21]



Leuco - 2

[0279] いずれの実施例の平版印刷版原版においても、MEKにより画像記録層を除去し、支持体を純水で十分洗浄した後、支持体の表面における吸着物を蛍光X線による元素分析にて検出したところ、上記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在することが確認された。

[0280] 表1から明らかなように、実施例に係る機上現像型平版印刷版原版は、比較例に係る平版印刷版原版と比べて、耐刷性、視認性、及び、経時機上現像性に優れることが分かる。

[0281] 2022年1月31日に出願された日本国特許出願第2022-13338号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0282] 12a, 12b : アルミニウム支持体、18 : アルミニウム板、20a, 20b : 陽極酸化皮膜、22a, 22b : マイクロポア、24 : 大径孔部、

26 : 小径孔部、D : 大径孔部の深さ、50 : 主電解槽、51 : 交流電源、
52 : ラジアルドラムローラ、53 a, 53 b : 主極、54 : 電解液供給口
、55 : 電解液、56 : 補助陽極、57 : 電解液通路、58 : 補助陽極、6
0 : 補助陽極槽、W : アルミニウム板、S : 給液方向、Ex : 電解液排出方
向、 t_a : アノード反応時間、 t_c : カソード反応時間、 t_p : 電流が0か
らピークに達するまでの時間、 I_a : アノードサイクル側のピーク時の電流
、 I_c : カソードサイクル側のピーク時の電流、AA : アルミニウム板のア
ノード反応の電流、CA : アルミニウム板のカソード反応の電流

請求の範囲

- [請求項1] 支持体、及び、
前記支持体上に画像記録層を有し、
前記画像記録層が、重合開始剤、赤外線吸収剤、発色体前駆体、及び、前記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤を含み、
前記支持体の画像記録層側の表面に、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーが存在するか、前記画像記録層側の前記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマー及び水溶性の単官能モノマーを含むか、又は、前記画像記録層以外の前記画像記録層側の前記支持体と接する層が、エチレン性不飽和基を有するポリマーを含み、かつ前記画像記録層が、水溶性の単官能モノマーを含む
机上現像型平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記エチレン性不飽和基を有するポリマーが、ポリアルキレンオキシド鎖を有する請求項1に記載の机上現像型平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記エチレン性不飽和基を有するポリマーが、前記ポリアルキレンオキシド鎖を有する構成単位、及び、前記エチレン性不飽和基を有する構成単位を有するポリマーである請求項2に記載の机上現像型平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記机上現像型平版印刷版原版的単位面積あたりにおける前記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量が、 $1\text{ mg}/\text{m}^2 \sim 30\text{ mg}/\text{m}^2$ である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の机上現像型平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記机上現像型平版印刷版原版的単位面積あたりにおける、前記エチレン性不飽和基を有するポリマーの含有量 M^A に対する前記水溶性の単官能モノマーの含有量 M^B の比率 M^B/M^A が、 $0.8 \sim 1.0$ である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の机上現像型平版印刷版原版。

- [請求項6] 前記水溶性の単官能モノマーが、支持体吸着性基を有する請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項7] 前記水溶性の単官能モノマーが有する前記支持体吸着性基が、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、及び、 $-COCH_2COCH_3$ よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基である請求項6に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記支持体の画像記録層側の表面に、前記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び前記水溶性の単官能モノマーが存在する請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項9] 前記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び前記水溶性の単官能モノマーが、前記支持体の画像記録層側の表面に吸着している請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項10] 前記支持体と前記画像記録層との間に、下塗層を有し、
前記下塗層が、前記エチレン性不飽和基を有するポリマー及び前記水溶性の単官能モノマーを含む請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項11] 前記重合開始剤が、オニウム化合物である請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項12] 前記赤外線吸収剤に電子を供与できる助剤が、ボレート化合物である請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。
- [請求項13] 前記発色体前駆体から生成した発色体のモル吸光係数 ϵ が、35,000以上であり、
前記発色体前駆体の下記式で求められる開環率が、40モル%～99モル%であり、
前記発色体前駆体から生成した発色体の波長380nm～750nmの範囲における最大吸収波長が、500nm～650nmである請

求項 1 ～請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

開環率 = 上記発色体前駆体に酸を 1 モル当量添加した際のモル吸光係数 / 上記発色体前駆体から生じる発色体のモル吸光係数 $\varepsilon \times 100$

[請求項 14] 請求項 1 ～請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

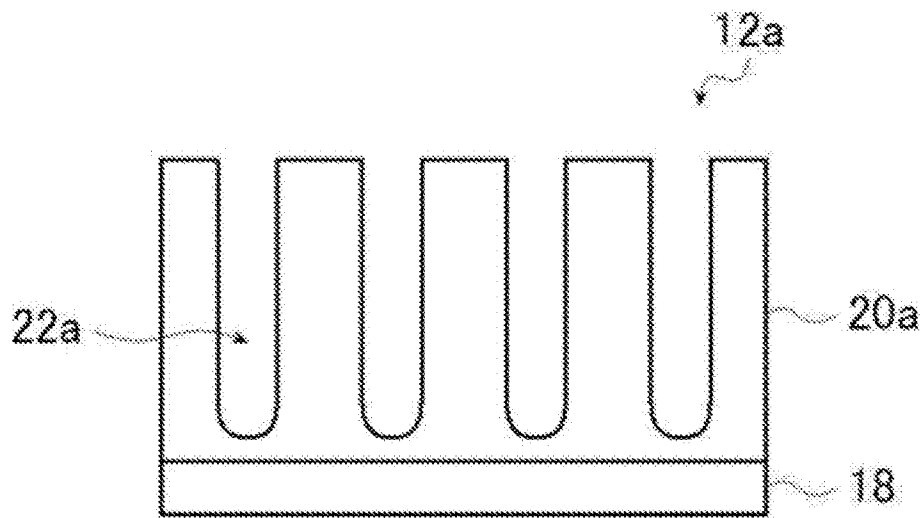
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

[請求項 15] 請求項 1 ～請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の機上現像型平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

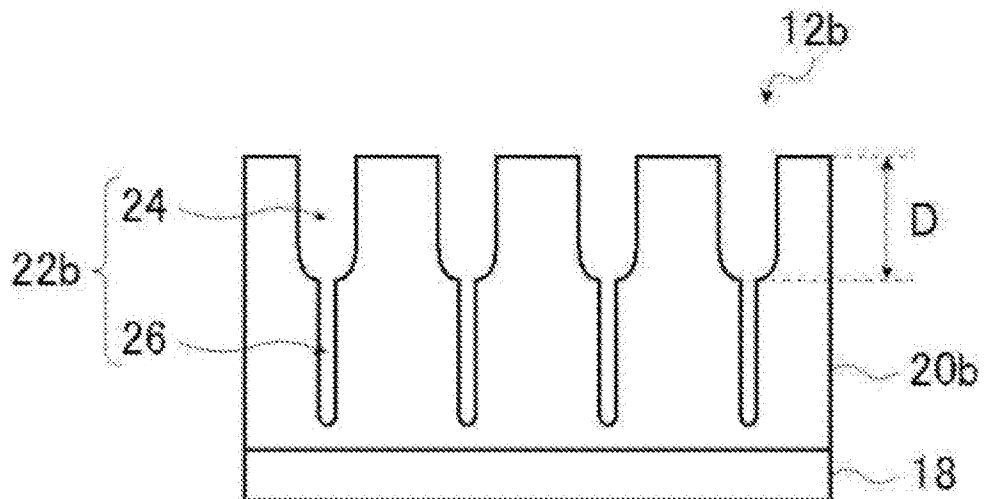
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む平版印刷方法。

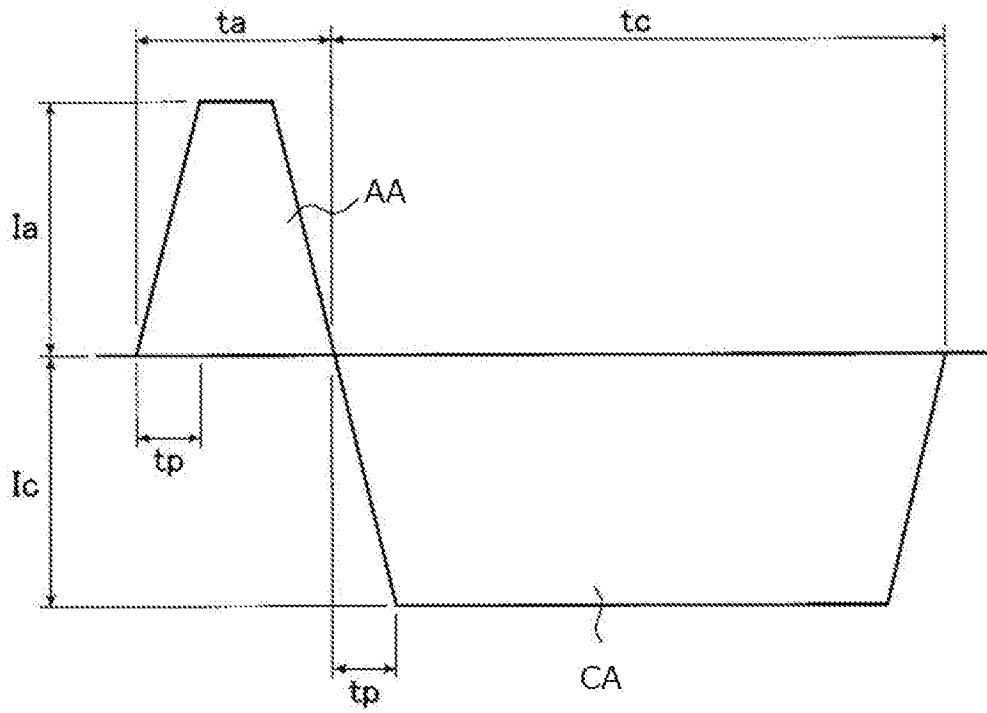
[図1]



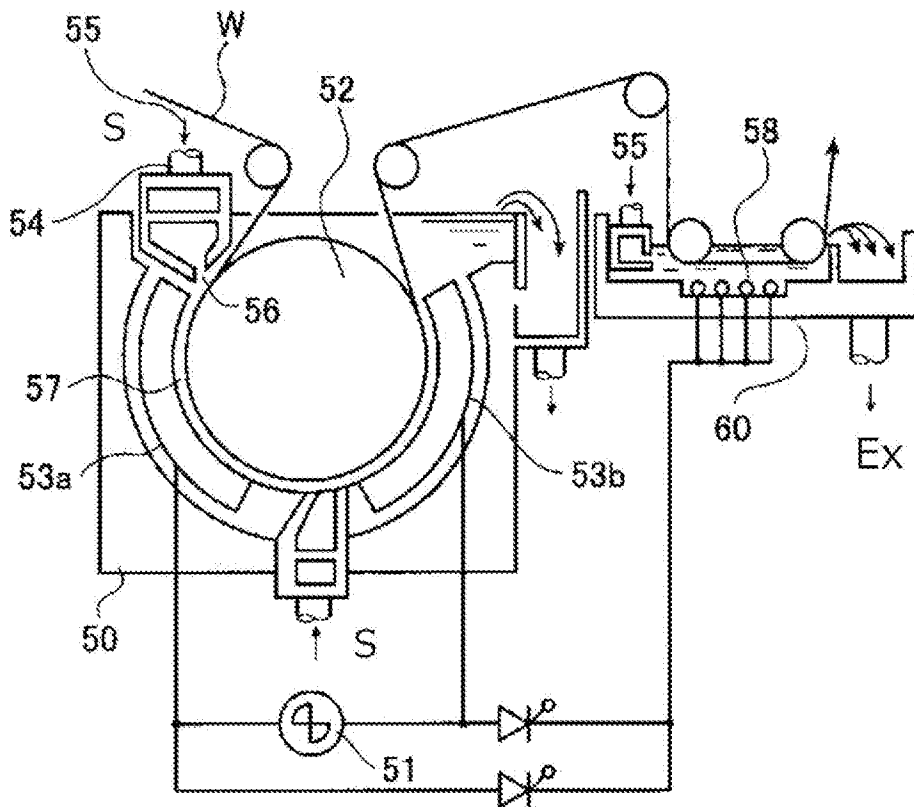
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>B41N 1/14(2006.01)i; B41C 1/10(2006.01)i; B41M 1/06(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/028(2006.01)i; G03F 7/029(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i</p> <p>FI: B41N1/14; B41C1/10; B41M1/06; G03F7/00 503; G03F7/004 505; G03F7/004 507; G03F7/11 503; G03F7/029; G03F7/028</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B41N1/14; B41C1/10; B41M1/06; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/028; G03F7/029; G03F7/11		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-93518 A (FUJIFILM CORPORATION) 18 June 2020 (2020-06-18) claims 1-25, paragraphs [0383]-[0389], [0397]-[0455]	1, 4-5, 11-12, 14-15
Y		1-15
Y	JP 2013-57747 A (FUJIFILM CORPORATION) 28 March 2013 (2013-03-28) claims 1-18, paragraphs [0027]-[0110], [0237]-[0316]	1-15
Y	WO 2020/262692 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 December 2020 (2020-12-30) claims 1-39, paragraphs [0553]-[0706]	13
A	JP 2005-41206 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY, LIMITED) 17 February 2005 (2005-02-17) entire text	1-15
A	WO 2016/136654 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 September 2016 (2016-09-01) entire text	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 March 2023		11 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003123

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/054237 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 26 April 2012 (2012-04-26) whole document	1-15
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/003123

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-93518	A	18 June 2020	WO	2020/111259	A1	
JP	2013-57747	A	28 March 2013	(Family: none)			
WO	2020/262692	A1	30 December 2020	US	2022/0111629	A1	
				claims 1-24, paragraphs [1183]-[1549]			
				EP	3991986	A1	
				CN	114051598	A	
JP	2005-41206	A	17 February 2005	US	2005/0008971	A1	
				whole document			
				EP	1495866	A2	
				CN	1577087	A	
WO	2016/136654	A1	01 September 2016	(Family: none)			
WO	2012/054237	A1	26 April 2012	US	2012/0090486	A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41N 1/14(2006.01)i; B41C 1/10(2006.01)i; B41M 1/06(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/028(2006.01)i; G03F 7/029(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i FI: B41N1/14; B41C1/10; B41M1/06; G03F7/00 503; G03F7/004 505; G03F7/004 507; G03F7/11 503; G03F7/029; G03F7/028</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41N1/14; B41C1/10; B41M1/06; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/028; G03F7/029; G03F7/11</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>X</td> <td>JP 2020-93518 A (富士フイルム株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18) [請求項1]-[請求項25], [0383]-[0389], [0397]-[0455]</td> <td>1, 4-5, 11- 12, 14-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-57747 A (富士フイルム株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) [請求項1]-[請求項18], [0027]-[0110], [0237]-[0316]</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/262692 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30) [請求項1]-[請求項39], [0553]-[0706]</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-41206 A (富士写真フイルム株式会社) 17.02.2005 (2005 - 02 - 17) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/136654 A1 (富士フイルム株式会社) 01.09.2016 (2016 - 09 - 01) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/054237 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 26.04.2012 (2012 - 04 - 26) Whole Document</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2020-93518 A (富士フイルム株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18) [請求項1]-[請求項25], [0383]-[0389], [0397]-[0455]	1, 4-5, 11- 12, 14-15	Y		1-15	Y	JP 2013-57747 A (富士フイルム株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) [請求項1]-[請求項18], [0027]-[0110], [0237]-[0316]	1-15	Y	WO 2020/262692 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30) [請求項1]-[請求項39], [0553]-[0706]	13	A	JP 2005-41206 A (富士写真フイルム株式会社) 17.02.2005 (2005 - 02 - 17) 全文	1-15	A	WO 2016/136654 A1 (富士フイルム株式会社) 01.09.2016 (2016 - 09 - 01) 全文	1-15	A	WO 2012/054237 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 26.04.2012 (2012 - 04 - 26) Whole Document	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2020-93518 A (富士フイルム株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18) [請求項1]-[請求項25], [0383]-[0389], [0397]-[0455]	1, 4-5, 11- 12, 14-15																								
Y		1-15																								
Y	JP 2013-57747 A (富士フイルム株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) [請求項1]-[請求項18], [0027]-[0110], [0237]-[0316]	1-15																								
Y	WO 2020/262692 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30) [請求項1]-[請求項39], [0553]-[0706]	13																								
A	JP 2005-41206 A (富士写真フイルム株式会社) 17.02.2005 (2005 - 02 - 17) 全文	1-15																								
A	WO 2016/136654 A1 (富士フイルム株式会社) 01.09.2016 (2016 - 09 - 01) 全文	1-15																								
A	WO 2012/054237 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 26.04.2012 (2012 - 04 - 26) Whole Document	1-15																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.04.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中村 博之 2P 3709</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3261</p>																									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/003123

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-93518	A	18.06.2020	WO	2020/111259	A1	
JP	2013-57747	A	28.03.2013	(ファミリーなし)			
WO	2020/262692	A1	30.12.2020	US	2022/0111629	A1	
				Claims 1-24, [1183]- [1549]			
				EP	3991986	A1	
				CN	114051598	A	
JP	2005-41206	A	17.02.2005	US	2005/0008971	A1	
				Whole Document			
				EP	1495866	A2	
				CN	1577087	A	
WO	2016/136654	A1	01.09.2016	(ファミリーなし)			
WO	2012/054237	A1	26.04.2012	US	2012/0090486	A1	