

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7413526号
(P7413526)

(45)発行日 令和6年1月15日(2024.1.15)

(24)登録日 令和6年1月4日(2024.1.4)

(51)国際特許分類	F I		
B 4 1 N	1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 M	1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06
G 0 3 F	7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F	7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11 5 0 1
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 5
請求項の数 31 (全129頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2022-527002(P2022-527002)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和3年5月21日(2021.5.21)	(74)代理人	110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/019462	(72)発明者	榎本 和朗 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/241457	(72)発明者	山本 昌 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和3年12月2日(2021.12.2)	(72)発明者	難波 優介 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	令和4年9月22日(2022.9.22)	(72)発明者	野越 啓介
(31)優先権主張番号	特願2020-95076(P2020-95076)		
(32)優先日	令和2年5月29日(2020.5.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-124464(P2020-124464)		
(32)優先日	令和2年7月21日(2020.7.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

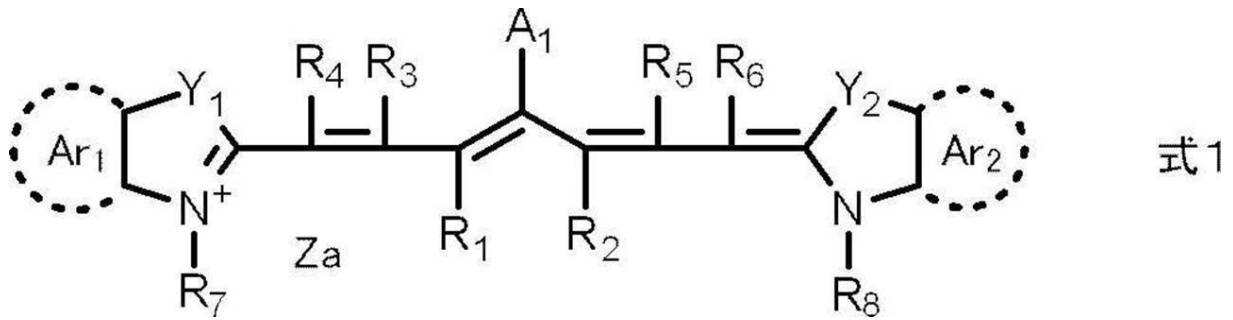
(54)【発明の名称】 機上現像型平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有し、
前記画像記録層が、赤外線吸収剤、電子受容型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、
前記電子受容型重合開始剤のLUMO - 前記赤外線吸収剤のLUMOの値が、0.45 eV以上であり、
前記最外層が、変色性化合物を含み、
前記赤外線吸収剤が、下記式1で表される化合物を含み、
前記式1で表される化合物は、塩素原子及び臭素原子よりなる群から選ばれたハロゲン原子を2つ以上有し、
前記電子受容型重合開始剤が、下記式(II)で表される化合物を含む
機上現像型平版印刷版原版。

【化1】



10

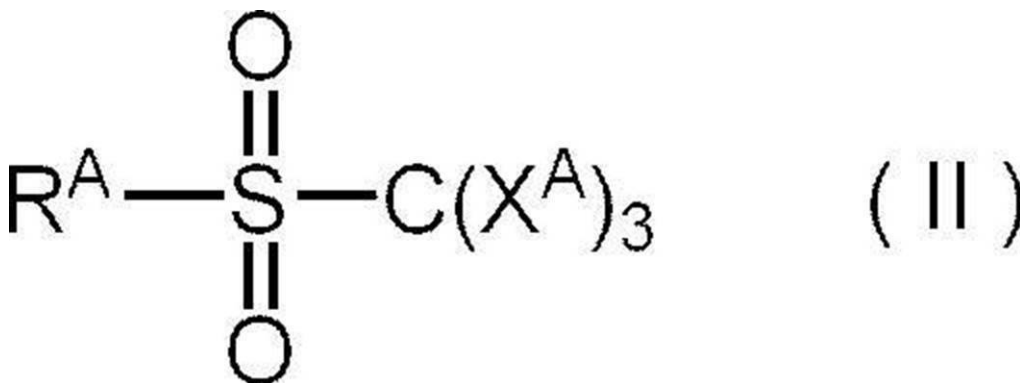
式1中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表し、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、下記式2で表される基を有する。

20

- X 式2

式2中、 X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【化2】



30

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

【請求項2】

支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有し、

前記画像記録層が、赤外線吸収剤、電子受容型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、
前記電子受容型重合開始剤のLUMO-前記赤外線吸収剤のLUMOの値が、0.45 eV以上であり、

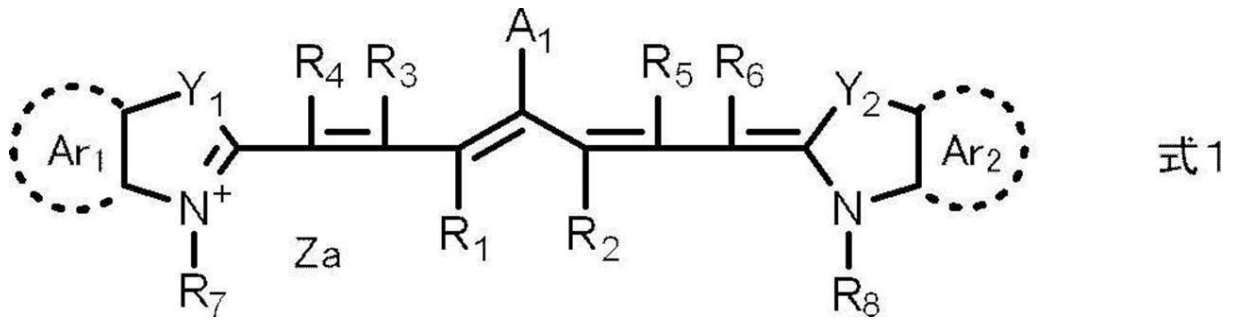
前記最外層が、変色性化合物を含み、

前記赤外線吸収剤が、下記式1で表される化合物を含む
機上現像型平版印刷版原版。

40

50

【化3】



式1

式1中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表し、 Ar_1 及び Ar_2 の両方に、臭素原子を有する。

【請求項3】

前記電子受容型重合開始剤のLUMO - 前記赤外線吸収剤のLUMOの値が、 0.62 eV 以上である請求項1又は請求項2に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項4】

前記赤外線吸収剤のLUMOが、 -3.80 eV より小さい請求項1～請求項3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5】

式(1)における Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、ハロゲン原子を有する請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項6】

式(1)における Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、臭素原子を有する請求項1に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項7】

前記電子受容型重合開始剤のLUMOが、 -3.2 eV より大きい請求項1～請求項6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8】

前記電子受容型重合開始剤が、オニウム塩化合物である請求項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】

前記電子受容型重合開始剤が、下記式(II)で表される化合物を含む請求項2に記載の機上現像型平版印刷版原版。

10

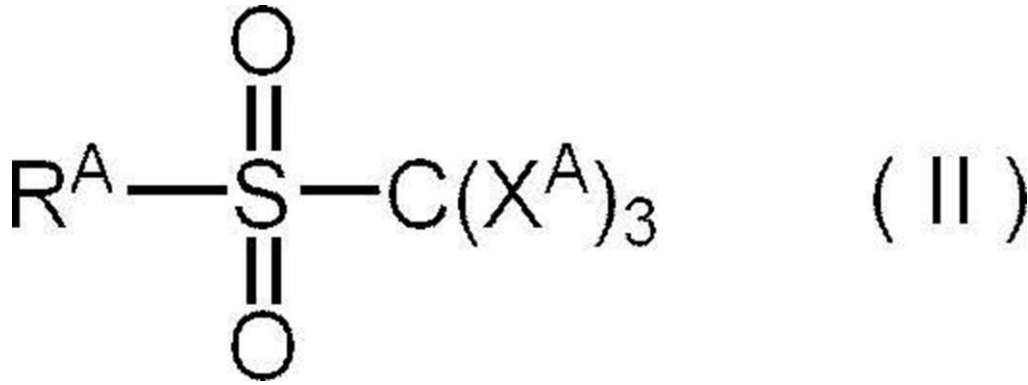
20

30

40

50

【化 4】



10

式(II)中、 X^{A} はハロゲン原子を表し、 R^{A} はアリール基を表す。

【請求項 10】

前記重合性化合物が、2官能以下の重合性化合物を含む請求項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】

前記画像記録層が、ポリビニルアセタールを更に含む請求項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】

前記最外層が、疎水性ポリマーを含む請求項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。

20

【請求項 13】

前記疎水性ポリマーが、疎水性ポリマー粒子である請求項12に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 14】

エネルギー密度 $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、前記露光前後の明度変化 L が、 2.0 以上である請求項1～請求項13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 15】

前記変色性化合物が、赤外線露光に起因して発色する化合物を含む請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

30

【請求項 16】

前記変色性化合物が、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含む請求項1～請求項15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 17】

前記変色性化合物が、シアニン色素である請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

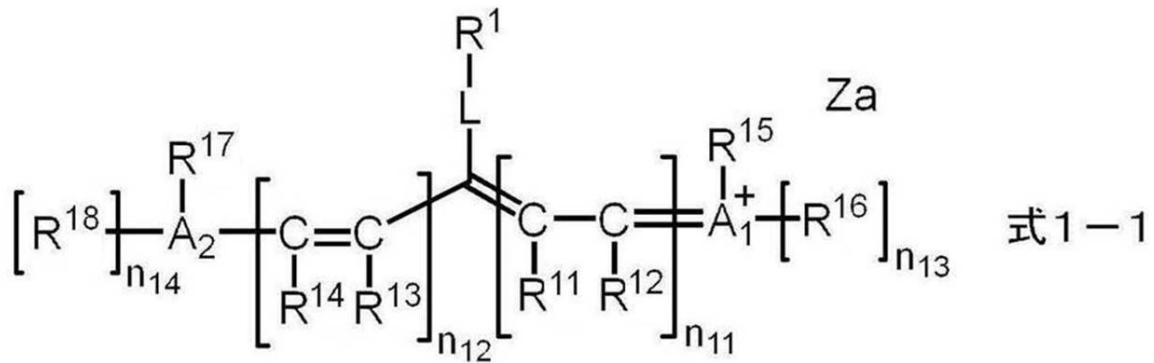
【請求項 18】

前記変色性化合物が、下記式 1-1 で表される化合物である請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の機上現像型平版印刷版原版。

40

50

【化5】

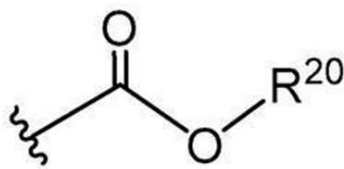


10

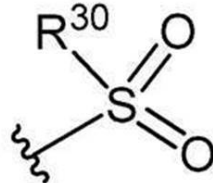
式1-1中、 R^1 は下記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の $R^{11} \sim R^{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、た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

20

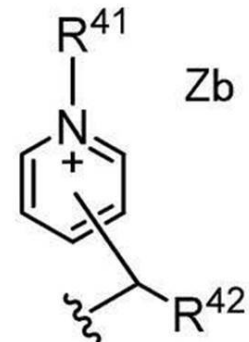
【化6】



式2-1



式3-1



式4-1

30

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

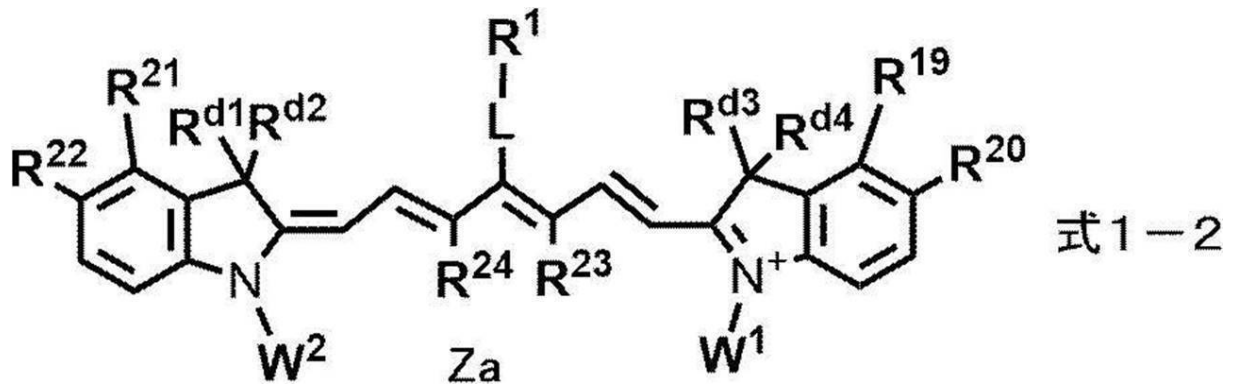
【請求項19】

40

前記変色性化合物が、下記式1-2で表される化合物である請求項18に記載の機上現像型平版印刷版原版。

50

【化 7】



10

式 1 - 2 中、 R^1 は前記式 2 - 1 ~ 式 4 - 1 のいずれかで表される基を表し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、 $-R^a$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{10})-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及び W^2 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

20

【請求項 20】

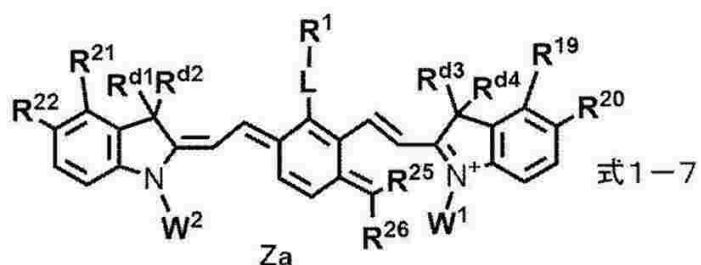
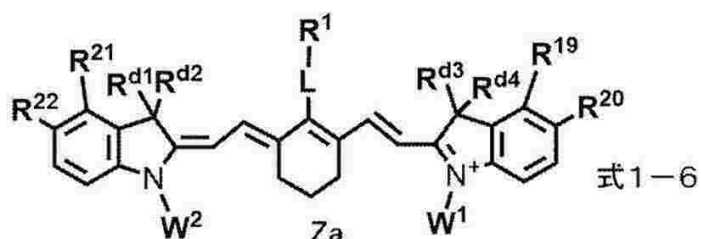
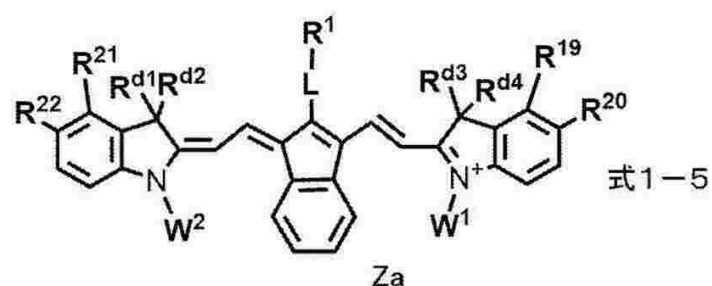
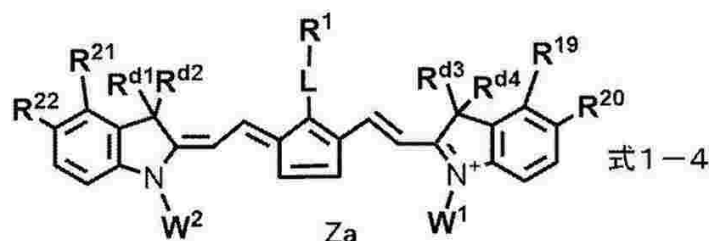
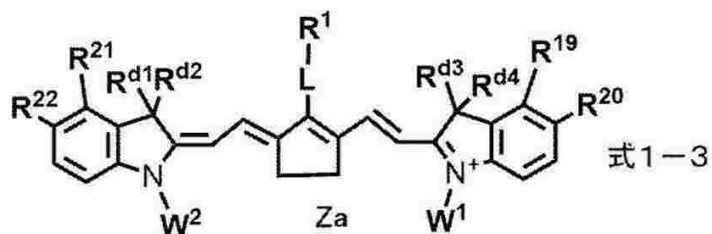
前記変色性化合物が、下記式 1 - 3 ~ 式 1 - 7 のいずれかで表される化合物である請求項 18 又は請求項 19 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

30

40

50

【化 8】



式 1 - 3 ~ 式 1 - 7 中、 R^1 は前記式 2 - 1 ~ 式 4 - 1 のいずれかで表される基を表し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は $-R^a$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{25} と R^{26} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{10})-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【請求項 21】

10

20

30

40

50

前記式 1 - 2 ~ 式 1 - 7 における W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、置換基を有するアルキル基であり、かつ、前記置換基として、 $-OCH_2CH_2-$ 、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基である請求項 19 又は請求項 20 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 22】

前記画像記録層が、電子供与型重合開始剤を更に含む、請求項 1 ~ 請求項 21 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 23】

前記電子供与型重合開始剤が、ボレート化合物である請求項 22 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 24】

前記電子受容型重合開始剤及び前記電子供与型重合開始剤として、前記電子受容性重合開始剤構造を有するカチオンと前記電子供与型重合開始剤構造を有するアニオンとが塩を形成してなる化合物を含む請求項 22 又は請求項 23 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 25】

前記赤外線吸収剤の HOMO - 前記電子供与型重合開始剤の HOMO の値が、 0.70 eV 以下である請求項 22 ~ 請求項 24 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 26】

前記重合性化合物が、7 官能以上の重合性化合物を含む請求項 1 ~ 請求項 25 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 27】

前記重合性化合物が、10 官能以上の重合性化合物を含む請求項 1 ~ 請求項 26 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 28】

前記支持体が、アルミニウム板と、前記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、

前記陽極酸化皮膜が、前記アルミニウム板よりも前記画像記録層側に位置し、

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

前記マイクロポアの前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 10 nm を超え 100 nm 以下である、請求項 1 ~ 請求項 27 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 29】

前記マイクロポアが、前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、前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、

前記大径孔部の前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 $15 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、前記小径孔部の前記連通位置における平均径が、 13 nm 以下である、請求項 28 に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【請求項 30】

請求項 1 ~ 請求項 29 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ク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む

平版印刷版の作製方法。

【請求項 31】

請求項 1 ~ 請求項 29 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ク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、

10

20

30

40

50

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

10

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。

20

【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。

30

【0004】

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

特許文献1には、トップコート層に熱分解性基を有する赤外線吸収剤を含むネガ型平版印刷版原版が記載されている。

また、特許文献2には、トップコート層に発色剤を含むネガ型平版印刷版原版が記載されている。

【0005】

特許文献1：国際公開第2019/219560号

特許文献2：米国特許出願公開第2010/0009130号明細書

40

【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、経時安定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。

50

< 1 > 支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤、電子受容型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上記電子受容型重合開始剤の LUMO - 上記赤外線吸収剤の LUMO の値が、 0.45 eV 以上であり、上記最外層が、変色性化合物を含む機上現像型平版印刷版原版。

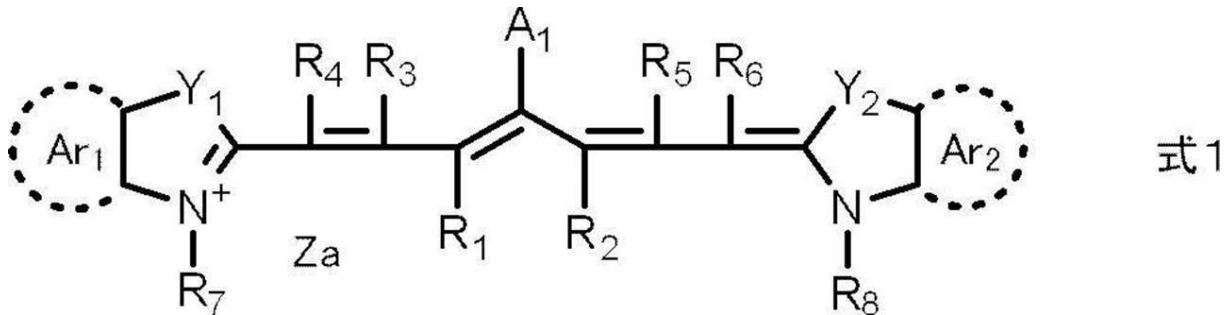
< 2 > 上記電子受容型重合開始剤の LUMO - 上記赤外線吸収剤の LUMO の値が、 0.62 eV 以上である < 1 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 3 > 上記赤外線吸収剤の LUMO が、 -3.80 eV より小さい < 1 > 又は < 2 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 4 > 上記赤外線吸収剤が、下記式 1 で表される化合物を含む < 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。

【0008】

【化1】



10

20

【0009】

式 1 中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式 2 で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は後述する式 2 で表される基を表し、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表し、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、下記式 2 で表される基を有する。

- X 式 2

式 2 中、 X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

30

40

【0010】

< 5 > 式 (1) における Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、ハロゲン原子を有する < 4 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 6 > 式 (1) における Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、臭素原子を有する < 5 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 7 > 上記電子受容型重合開始剤の LUMO が、 -3.2 eV より大きい < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 8 > 上記電子受容型重合開始剤が、オニウム塩化合物である < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

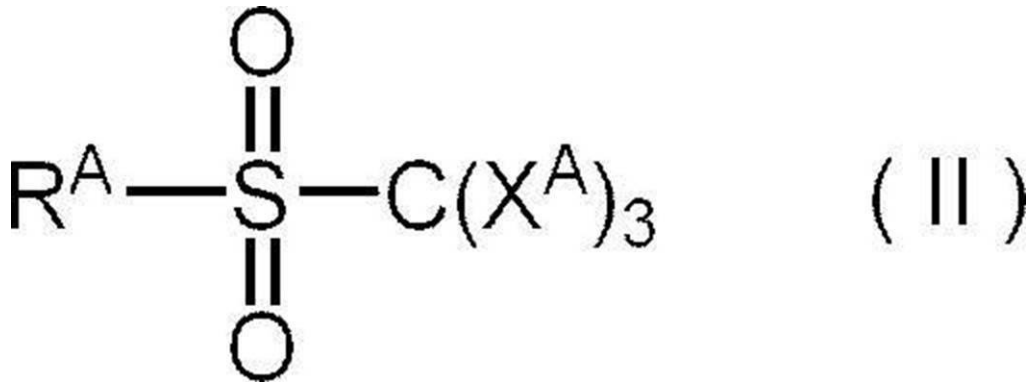
< 9 > 上記電子受容型重合開始剤が、下記式 (II) で表される化合物を含む < 1 > ~ < 8

50

> のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 2 】

式 (II) 中、 X^{A} はハロゲン原子を表し、 R^{A} はアリール基を表す。

【 0 0 1 3 】

< 1 0 > 上記重合性化合物が、2 官能以下の重合性化合物を含む < 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。

< 1 1 > 上記画像記録層が、ポリビニルアセタールを更に含む < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

20

< 1 2 > 上記最外層が、疎水性ポリマーを含む < 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 1 3 > 上記疎水性ポリマーが、疎水性ポリマー粒子である < 1 2 > に記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 1 4 > エネルギー密度 $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、上記露光前後の明度変化 L が、 2.0 以上である < 1 > ~ < 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。

< 1 5 > 上記変色性化合物が、赤外線露光に起因して発色する化合物を含む < 1 > ~ < 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。

30

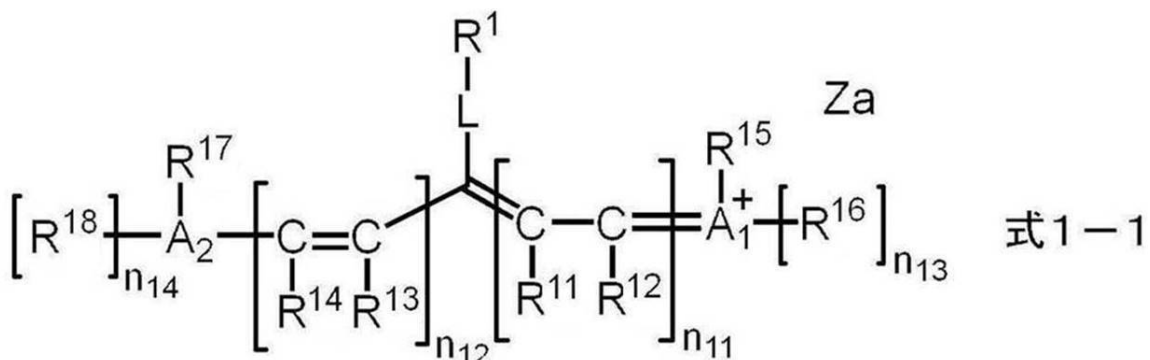
< 1 6 > 上記変色性化合物が、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含む < 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 1 7 > 上記変色性化合物が、シアニン色素である < 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

< 1 8 > 上記変色性化合物が、下記式 1 - 1 で表される化合物である < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



40

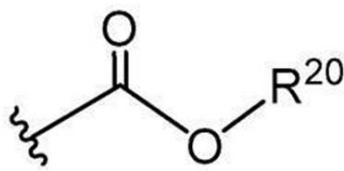
50

【0015】

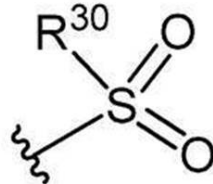
式1-1中、 R^1 は下記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の $R^{11} \sim R^{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、た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

【0016】

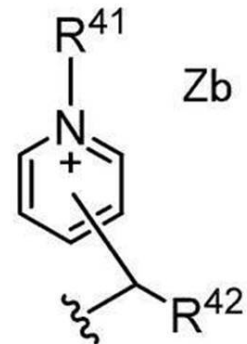
【化4】



式2-1



式3-1



式4-1

【0017】

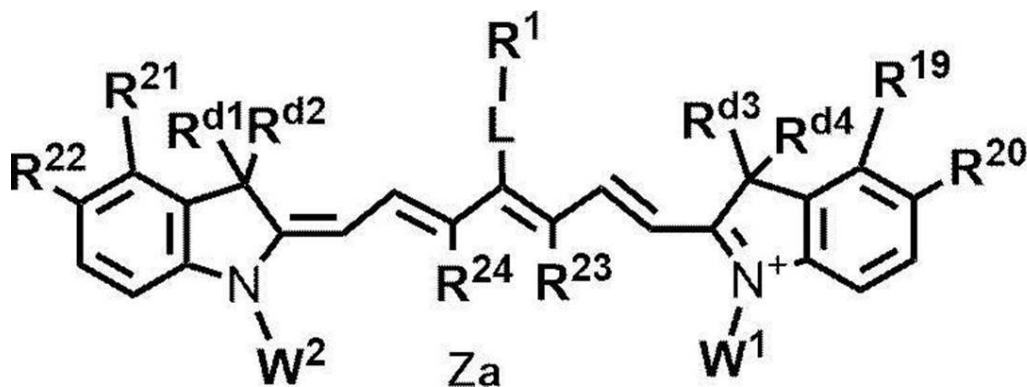
式2-1～式4-1中、 R^{20} 、 R^{30} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Zb は電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中の L で表される基との結合部位を表す。

【0018】

<19> 上記変色性化合物が、下記式1-2で表される化合物である<18>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0019】

【化5】



式1-2

【0020】

式1-2中、 R^1 は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は、 $-NR^dR^e$ を表し、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、 $-R^a$ を表し、 $R^a \sim R^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、

10

20

30

40

50

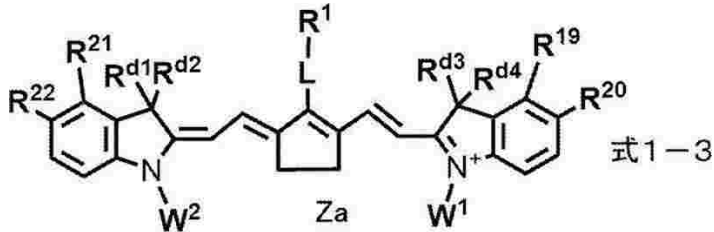
$N(R^{10})$ - を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 W^1 及び W^2 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【0021】

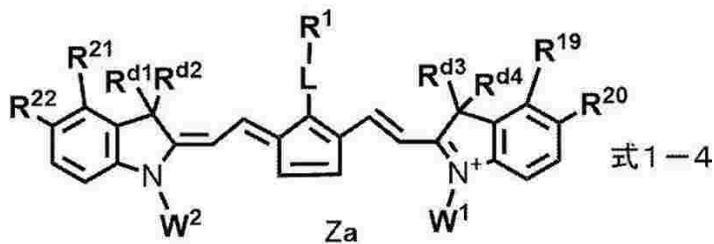
<20> 上記変色性化合物が、下記式1-3～式1-7のいずれかで表される化合物である<18>又は<19>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

【0022】

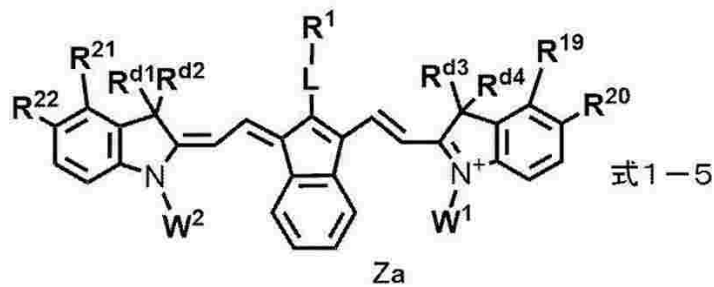
【化6】



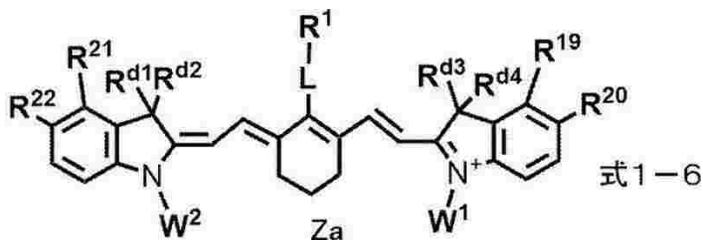
10



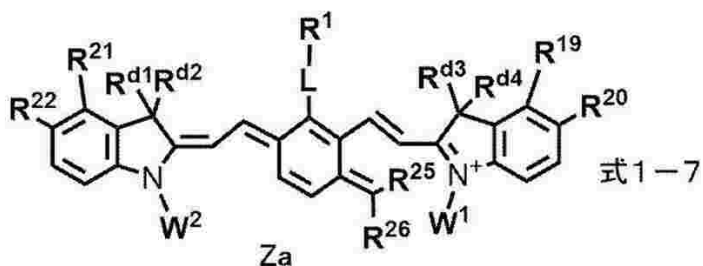
20



30



40



【0023】

式1-3～式1-7中、 R^1 は上記式2-1～式4-1のいずれかで表される基を表し

50

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

【0024】

<21> 上記式1-2~式1-7における W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、置換基を有するアルキル基であり、かつ、上記置換基として、 $-OCH_2CH_2-$ 、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基である<19>又は<20>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

10

<22> 上記画像記録層が、電子供与型重合開始剤を更に含む、<1>~<21>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<23> 上記電子供与型重合開始剤が、ボレート化合物である<22>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<24> 上記電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤として、上記電子受容性重合開始剤構造を有するカチオンと上記電子供与型重合開始剤構造を有するアニオンとが塩を形成してなる化合物を含む<22>又は<23>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

20

<25> 上記赤外線吸収剤のHOMO-上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値が、 0.70 eV 以下である<22>~<24>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<26> 上記重合性化合物が、7官能以上の重合性化合物を含む<1>~<25>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<27> 上記重合性化合物が、10官能以上の重合性化合物を含む<1>~<26>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

<28> 上記支持体が、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 10 nm を超え 100 nm 以下である、<1>~<27>のいずれか1つに記載の機上現像型平版印刷版原版。

30

<29> 上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ $10\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ の位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20\text{ nm} \sim 2,000\text{ nm}$ の位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 $15\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、 13 nm 以下である、<28>に記載の機上現像型平版印刷版原版。

<30> <1>~<29>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ク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

40

<31> <1>~<29>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ク及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、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】

【0025】

本開示の一実施形態によれば、経時安定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。

50

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

【図面の簡単な説明】

【0026】

【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。

10

【図5】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機械的粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図6】陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の製造方法における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

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。

20

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。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

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

30

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。

40

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、TSK gel GMHxL、TSK gel G4000HxL、TSK gel G2000HxL（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析装置により、溶媒THF（テトラヒドロフラン）、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

50

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

本開示において、「耐刷性に優れる」とは、平版印刷版の印刷可能な枚数が多いことを
いい、印刷の際のインクとして紫外線硬化性インク（UVインク）を用いた場合の耐刷性
を、以下、「UV耐刷性」ともいう。

以下、本開示を詳細に説明する。

【0028】

（機上現像型平版印刷版原版）

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版（単に「平版印刷版原版」ともいう。）は、支
持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有し、上記画像記録層が、赤外線吸収剤、電
子受容型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上記電子受容型重合開始剤のLUMO
- 上記赤外線吸収剤のLUMOの値が、 0.45 eV 以上であり、上記最外層が、変色性
化合物を含む。

また、本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、ネガ型平版印刷版原版であることが
好ましい。

【0029】

従来の特許文献1又は2に記載の平版印刷版原版のように、従来のネガ型平版印刷版原
版では、経時安定性が十分でない場合があることを本発明者らは見出した。

本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、経時安定性に優れる機上
現像型平版印刷版原版を提供できることを見出した。

上記効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

画像記録層が、赤外線吸収剤、電子受容型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、上
記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収剤のLUMOの値が、 0.45 eV
以上であることにより、露光前における赤外線吸収剤から電子受容型重合開始剤への電子
供与を抑制し、露光前における重合開始種が生じることを抑制するとともに、上記最外層
が、変色性化合物を含むことにより、白灯等に起因する重合開始種の生成を抑制し、経時
安定性に優れると推定している。

以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

【0030】

< 画像記録層 >

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し、
上記画像記録層が、赤外線吸収剤、電子供与型重合開始剤、及び、重合性化合物を含み、
上記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収剤のLUMOの値が、 0.45 eV
以上である。

本開示に用いられる画像記録層は、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
水及び印刷インク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。

【0031】

〔電子受容型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、上記電子受容型重合開始剤のLUMO - 上記赤外線吸収
剤のLUMOの値が、 0.45 eV 以上であり、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV
適性、感度の向上及びUV耐刷性の観点から、 0.58 eV 以上であることが好ましく、
 0.62 eV 以上であることがより好ましく、 $0.62\text{ eV} \sim 1.00\text{ eV}$ であることが
更に好ましく、 $0.62\text{ eV} \sim 0.95\text{ eV}$ であることが特に好ましい。

なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤のLUMOが、上記電子受容型重合開始剤の

10

20

30

40

50

LUMOよりも高くなることを意味する。

【0032】

なお、「版飛び」とは、平版印刷版における画像記録層が膜減りを起こし部分的にインクがつかなくなる現象を指す。平版印刷版における「版飛び」を起こすまでの印刷枚数が、「版飛びが発生しにくい」ことを示す指標となる。また、UVインクを用いた場合であっても、版飛び抑制性に優れることを、UV版飛び抑制性に優れるともいう。

また、平版印刷版原版に対する露光において、GLV (Grating Light Value) 技術を採用した露光ヘッドを搭載した露光機が用いられることがある。

この露光機にて露光を行うと、網点画像が走査方向に太ることで、スジ状のムラとして観察される。このスジ状のムラはスワスムラと呼ばれることもある。

上記スジ状のムラの抑制性に優れることを、GLV適性に優れるともいう。

【0033】

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授与型開始剤、カチオン性の赤外線吸収色素では対アニオンを、アニオン性の一電子授与型開始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。

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

〔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、およびLUMOを算出する際に用いる0.820139と-1.086039とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOの計算が実測の値に合うように定める。

【0034】

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。

【0035】

〔赤外線吸収剤〕

本開示における画像記録層は、赤外線吸収剤を含む。

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

染料が挙げられる。

【0036】

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

【0037】

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

10

【0038】

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2002-0440638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。

20

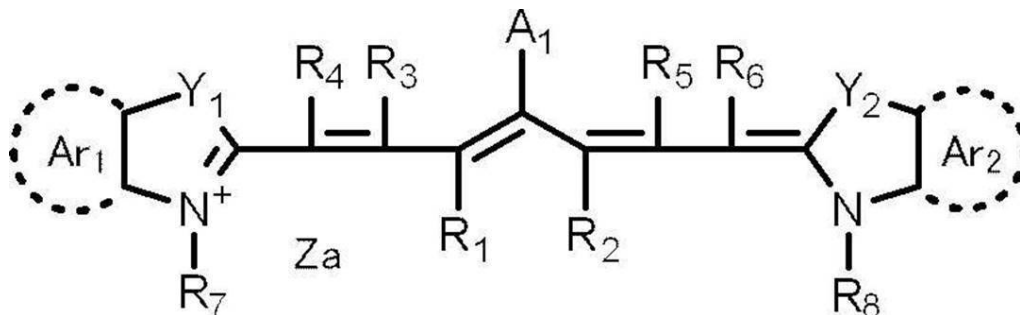
また、特開平5-5005号公報の段落0008~0009、特開2001-222101号公報の段落0022~0025に記載の化合物も好ましく使用することができる。顔料としては、特開2008-195018号公報の段落0072~0076に記載の化合物が好ましい。

【0039】

また、赤外線吸収剤は、下記式1で表される化合物を含むことが好ましい。

【0040】

【化7】



30

式1

【0041】

式1中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は互いに連結して環を形成してもよく、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_0-$ 又はジアルキルメチレン基を表し、 R_0 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、後述する式2で表される基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表し、 A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は後述する式2で表される基を表し、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L_1 は炭化水素基、ヘテロアリール基、又は、熱若しくは赤外線露光により X_1 との結合が開裂する基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表し、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、下記式2で表される基を有する。

40

50

- X 式 2

式 2 中、X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、 X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、 R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0042】

Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環を形成する基を表す。上記ベンゼン環及びナフタレン環上には、 $-X$ 以外の置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基であることが好ましい。

10

また、式 1 においては、 Ar_1 及び Ar_2 の少なくとも一方に、上記式 2 で表される基を有し、耐刷性、視認性、及び、画像記録層の形成に用いる塗布液の経時における保存安定性（経時安定性）の観点から、 Ar_1 及び Ar_2 の両方に、上記式 2 で表される基を有することが好ましい。

【0043】

式 2 における X は、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ 、又は、パーフルオロアルキル基を表し、耐刷性、視認性及び経時安定性の観点から、ハロゲン原子、 $-C(=O)-X_2-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、 $-O-C(=O)-R_{14}$ 、 CN 、又は、 $-SO_2NR_{15}R_{16}$ であることが好ましく、ハロゲン原子、 $-C(=O)-O-R_{11}$ 、 $-C(=O)-NR_{12}R_{13}$ 、又は、 $-O-C(=O)-R_{14}$ であることが更により好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、 $-C(=O)OR_{17}$ であることが更に好ましく、塩素原子、又は、臭素原子であることが特に好ましい。

20

また、 Ar_1 に置換する X と、 Ar_2 に置換する X と、 A_1 の X とは、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。また、 Ar_1 に置換する X と、 Ar_2 に置換する X とは、耐刷性、視認性及び経時安定性の観点から、同じ基であることが好ましい。

【0044】

X_2 は、単結合又は酸素原子を表し、酸素原子であることが好ましい。

R_{11} 及び R_{14} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

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

R_{17} は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

30

40

【0045】

A_1 は、 $-NR_9R_{10}$ 、 $-X_1-L_1$ 又は $-X$ を表し、耐刷性、視認性及び経時安定性の観点から、 $-NR_9R_{10}$ 又は $-X_1-L_1$ であることが好ましく、 $-NR_{18}R_{19}$ 、 $-S-R_{20}$ であることがより好ましい。

また、 A_1 は、UV 版飛び抑制性、GLV 適性及び UV 耐刷性の観点からは、 $-X$ であることが好ましく、ハロゲン原子であることがより好ましく、塩素原子、又は、臭素原子であることが更に好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。

R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表し、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリ

50

ール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。

X₁ は酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁ が炭化水素基又はヘテロアリアル基である場合は、硫黄原子であることが好ましく、L₁ が熱若しくは赤外線露光により X₁ との結合が開裂する基であることが好ましい。

L₁ は炭化水素基、ヘテロアリアル基、又は、熱若しくは赤外線露光により X₁ との結合が開裂する基を表し、耐刷性の観点からは、炭化水素基又はヘテロアリアル基が好ましく、アリアル基又はヘテロアリアル基がより好ましく、ヘテロアリアル基が更に好ましい。

また、L₁ は、視認性及び経時における退色抑制性の観点からは、熱若しくは赤外線露光により X₁ との結合が開裂する基が好ましい。

熱若しくは赤外線露光により X₁ との結合が開裂する基については、後述する。

R₁₈ 及び R₁₉ はそれぞれ独立に、アリアル基を表し、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

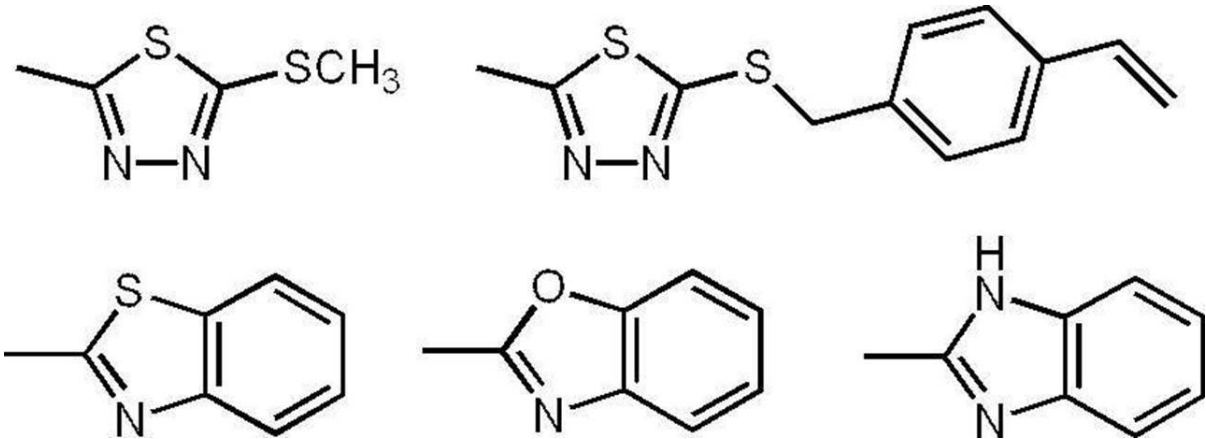
R₂₀ は炭化水素基又はヘテロアリアル基を表し、アリアル基又はヘテロアリアル基が好ましく、ヘテロアリアル基がより好ましい。

【0046】

L₁ 及び R₂₀ におけるヘテロアリアル基としては、下記の基が好ましく挙げられる。

【0047】

【化8】



【0048】

R₁ ~ R₁₀、及び R₀ におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

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

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

【0049】

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

【0050】

R₉、R₁₀、R₁₈、R₁₉ 及び R₀ におけるアリアル基としては、炭素数 6 ~ 30 の

アリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基が更に好ましい。

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

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

10

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

【0051】

R₁ 及び R₂ は、連結して環を形成していることが好ましい。

R₁ 及び R₂ が連結して環を形成する場合、好ましい環員数は 5 又は 6 員環が好ましく、6 員環がより好ましい。また、R₁ 及び R₂ が連結して形成される環は、エチレン性不飽和結合を有していてもよい炭化水素環であることが好ましい。

【0052】

Y₁ 及び Y₂ はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、-NR₀- 又はジアルキルメチレン基を表し、-NR₀- 又はジアルキルメチレン基が好ましく、ジアルキルメチレン基がより好ましい。

20

R₀ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基であることが好ましい。

【0053】

R₇ 及び R₈ は、同じ基であることが好ましい。

また、R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に、直鎖アルキル基又は末端にスルホネート基を有するアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基又は末端にスルホネート基を有するブチル基であることがより好ましい。

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

30

更に、式 1 で表される化合物の水溶性をさせる観点から、R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に、アニオン構造を有するアルキル基であることが好ましく、カルボキシレート基又はスルホネート基を有するアルキル基であることがより好ましく、末端にスルホネート基を注するアルキル基であることが更に好ましい。

また、式 1 で表される化合物の極大吸収波長を長波長化し、また、視認性及び平版印刷版における耐刷性の観点から、R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に、芳香環を有するアルキル基であることが好ましく、末端に芳香環を有するアルキル基であることがより好ましく、2 - フェニルエチル基、2 - ナフタレニルエチル基、又は、2 - (9 - アントラセニル)エチル基であることが特に好ましい。

【0054】

40

R₃ ~ R₆ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子であることが好ましい。

【0055】

また、式 1 で表される化合物は、経時安定性、UV 版飛び抑制性、GLV 適性及び UV 耐刷性の観点から、ハロゲン原子を 1 つ以上有することが好ましく、A₁、Ar₁ 及び Ar₂ よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つに、ハロゲン原子を 1 つ以上有することがより好ましく、A₁、Ar₁ 及び Ar₂ がそれぞれハロゲン原子を 1 つ以上有することが特に好ましい。

更に、式 1 で表される化合物は、経時安定性、UV 版飛び抑制性、GLV 適性及び UV 耐刷性の観点から、ハロゲン原子を 2 つ以上有することがより好ましく、ハロゲン原子を

50

3つ以上有することが更に好ましく、ハロゲン原子を3つ以上6つ以下有することが特に好ましい。

また、上記ハロゲン原子としては、塩素原子、又は、臭素原子が好ましく挙げられる。

更にまた、式1で表される化合物は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及びUV耐刷性の観点から、Ar₁及びAr₂の少なくとも1方に、ハロゲン原子を有することが好ましく、Ar₁及びAr₂の少なくとも1方に、塩素原子、又は、臭素原子を有することがより好ましく、Ar₁及びAr₂の少なくとも1方に、臭素原子を有することが更に好ましく、Ar₁及びAr₂の両方に、臭素原子を有することが特に好ましい。

【0056】

Zaは、電荷を中和する対イオンを表し、アニオン種を示す場合は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、過塩素酸塩イオン、スルホンアミドアニオン、スルホンイミドアニオン等が挙げられる。カチオン種を示す場合は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はスルホニウムイオンがより好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンが更に好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はトリアルキルアンモニウムイオンが特に好ましい。

10

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

20

R₁~R₈、R₀、A₁、Ar₁、Ar₂、Y₁及びY₂は、アニオン構造やカチオン構造を有していてもよく、R₁~R₈、R₀、A₁、Ar₁、Ar₂、Y₁及びY₂の全てが電荷的に中性の基であれば、Zaは一価の対アニオンであるが、例えば、R₁~R₈、R₀、A₁、Ar₁、Ar₂、Y₁及びY₂に2以上のアニオン構造を有する場合、Zaは対カチオンにもなり得る。

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

【0057】

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。

30

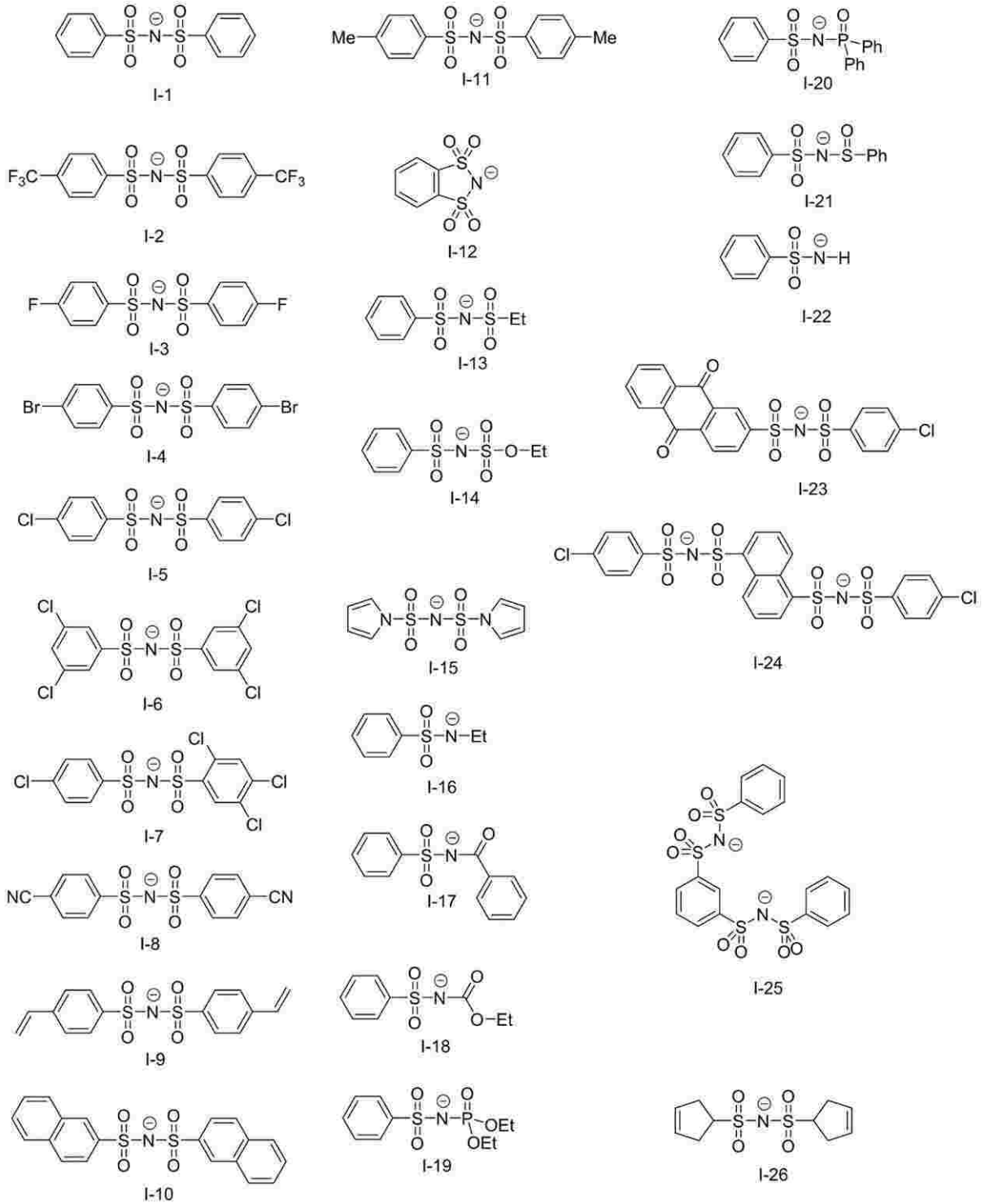
スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例を以下に示すが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、Phはフェニル基を、Meはメチル基を、Etはエチル基を、それぞれ表す。

【0058】

40

50

【化 9】



10

20

30

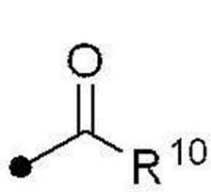
40

【 0 0 5 9 】

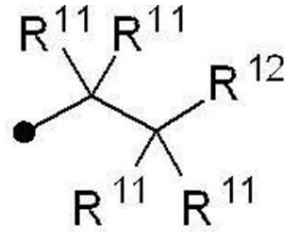
上記熱又は赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基は、視認性の観点から、下記式(1-1)~式(1-7)のいずれかで表される基であることが好ましく、下記式(1-1)~式(1-3)のいずれかで表される基であることがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

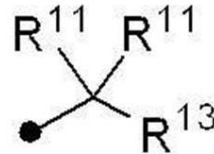
【化10】



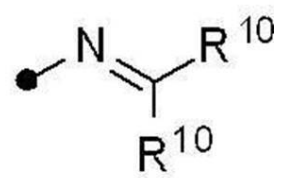
(1-1)



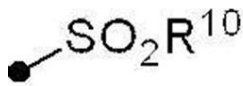
(1-2)



(1-3)



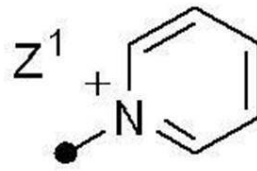
(1-4)



(1-5)



(1-6)



(1-7)

【0061】

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

【0062】

R^{10} 、 R^{11} 及び $R^{14} \sim R^{18}$ がアルキル基である場合の好ましい態様は、 $R^2 \sim R^9$ 及び R^0 におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

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

$R^{10} \sim R^{18}$ がアリール基である場合の好ましい態様は、 R^0 におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

【0063】

視認性の観点から、式(1-1)における R^{10} は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ であることが好ましく、アルキル基、 $-OR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 又は $-SR^{17}$ であることがより好ましく、アルキル基又は $-OR^{14}$ であることが更に好ましく、 $-OR^{14}$ であることが特に好ましい。

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

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

【0064】

視認性の観点から、式(1-2)における R^{11} は、水素原子であることが好ましい。

10

20

30

40

50

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

【0065】

視認性の観点から、式(1-3)における R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、また、式(1-3)における少なくとも1つの R^{11} が、アルキル基であることがより好ましい。

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

10

更に、 R^{11} におけるアルキル基は、分岐を有するアルキル基、又は、シクロアルキル基であることが好ましく、第二級又は第三級アルキル基、又は、シクロアルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又は、*t*-ブチル基であることが更に好ましい。

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

R^{13} におけるオニウム基としては、ピリジニウム基、アンモニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。オニウム基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられるが、アルキル基、アリール基及びこれらを組み合わせた基であることが好ましい。

20

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

30

また、 R^{13} がピリジニウム基である場合、対アニオンとしては、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、*p*-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、*p*-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましい。

【0066】

40

視認性の観点から、式(1-4)における R^{10} は、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、2つの R^{10} のうち、一方がアルキル基、他方がアリール基であることがより好ましい。

視認性の観点から、式(1-5)における R^{10} は、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましく、*p*-メチルフェニル基であることが更に好ましい。

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

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

50

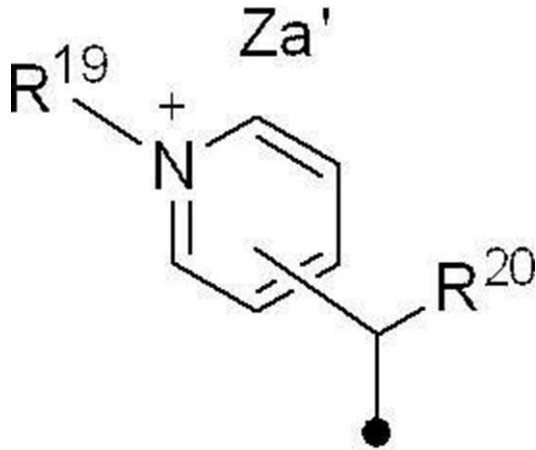
Z¹は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、又は、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

【0067】

また、上記熱若しくは赤外線露光によりX₁との結合が開裂する基は、式(1-8)で表される基であることが特に好ましい。

【0068】

【化11】



(1-8)

【0069】

式(1-8)中、●は、式1中のX₁との結合部位を表し、R¹⁹及びR²⁰はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、Za'は、電荷を中和する対イオンを表す。

【0070】

式(1-8)におけるピリジニウム環とR²⁰を含む炭化水素基との結合位置は、ピリジニウム環の3位又は4位であることが好ましく、ピリジニウム環の4位であることがより好ましい。

R¹⁹及びR²⁰におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

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

R¹⁹は、炭素数1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~12の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数1~8の直鎖アルキル基であることが更に好ましく、メチル基又はn-オクチル基であることが特に好ましい。

R²⁰は、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3~8の分岐アルキル基であることがより好ましく、イソプロピル基又はt-ブチル基であることが更に好ましく、イソプロピル基であることが特に好ましい。

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

Za'は、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、又は、過塩素酸塩イオンであることが好ましく、p-トルエンスルホネートイオン、又は、ヘキサフルオロホスフェートイオンであることがより好ましい。

【0071】

以下に式1で表される化合物の好ましい具体例として、母核構造A-1~A-54、対

10

20

30

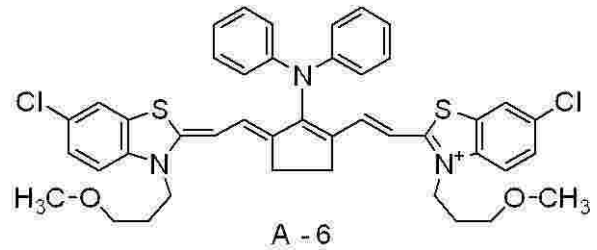
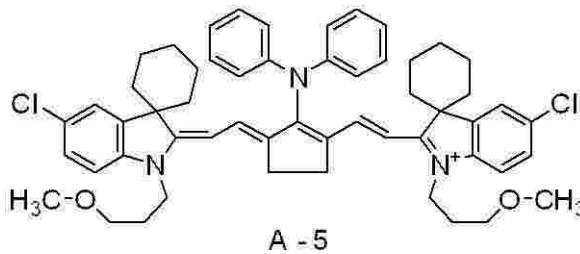
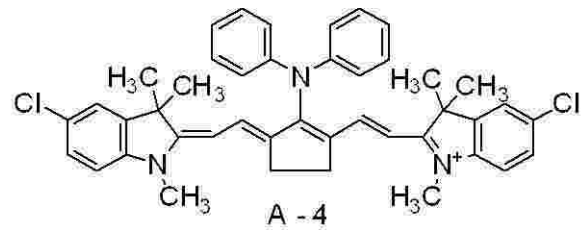
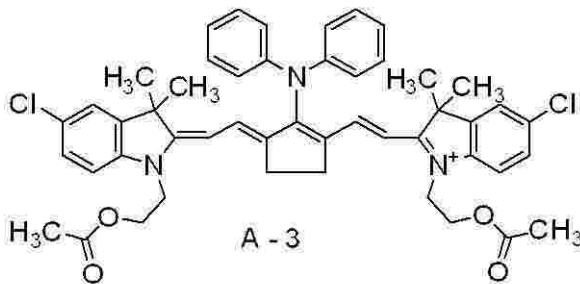
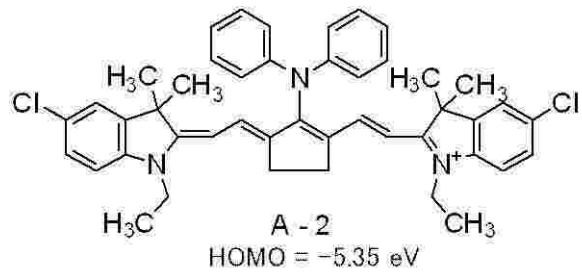
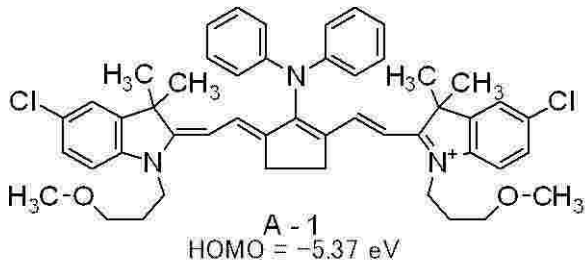
40

50

アニオン B - 1 ~ B - 10 及び対カチオン C - 1 ~ C - 3 を挙げるが、本開示はこれに限定されるものではない。なお、式 1 で表される化合物の具体例は、母核構造 A - 1 ~ A - 9、A - 11 ~ A - 20 及び A - 22 ~ A - 54 と、対アニオン B - 1 ~ B - 10 とをそれぞれ 1 つずつ組み合わせた化合物、並びに、母核構造 A - 10 及び A - 21 と対カチオン C - 1 ~ C - 3 とをそれぞれ 1 つずつ組み合わせた化合物である。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 3 】

10

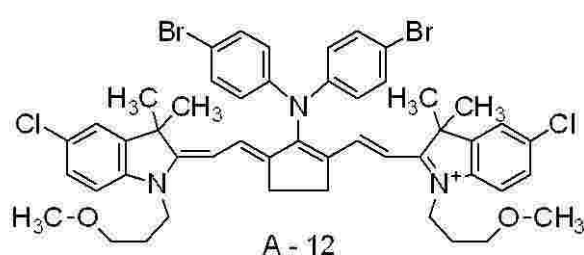
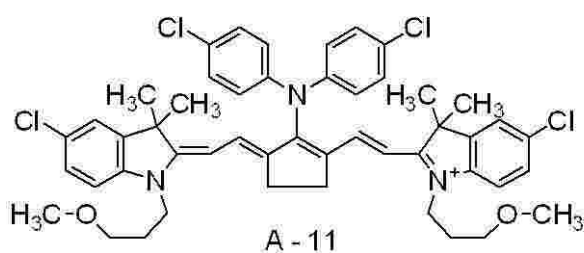
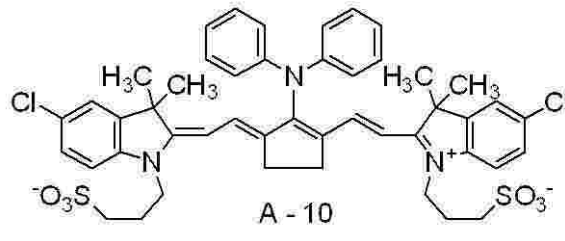
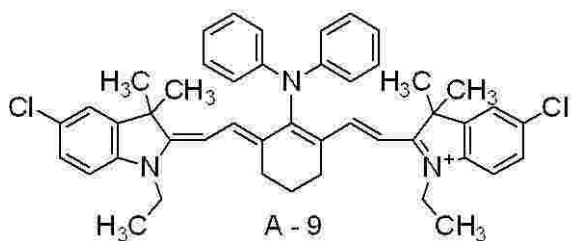
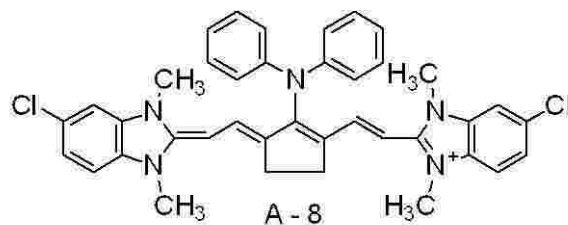
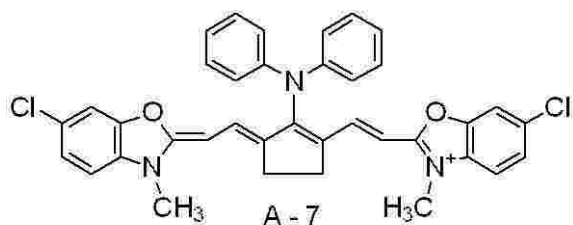
20

30

40

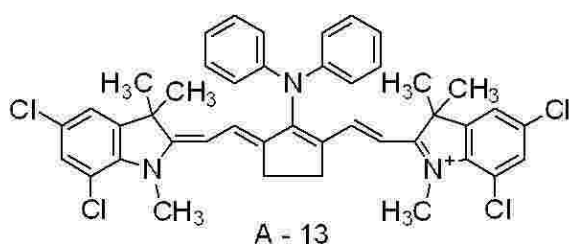
50

【化 1 3】

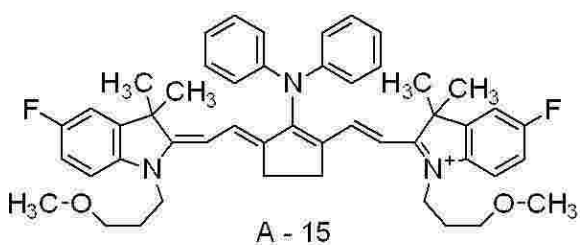
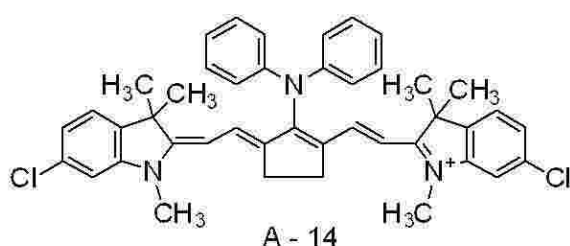


【 0 0 7 4】

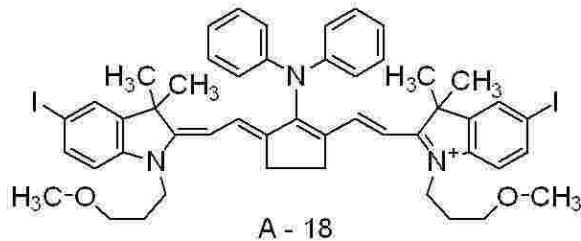
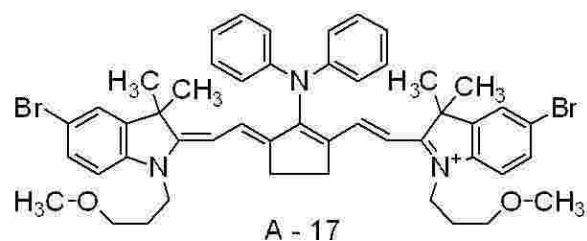
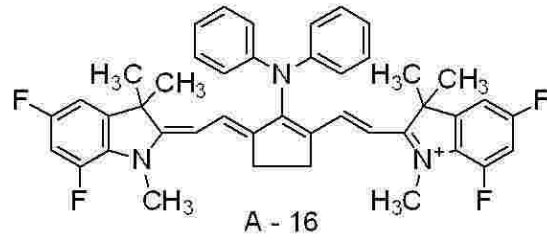
【化 1 4】



HOMO = -5.45 eV



HOMO = -5.33 eV



【 0 0 7 5】

10

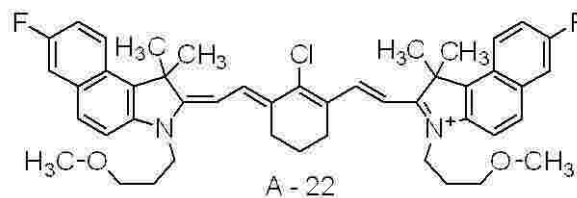
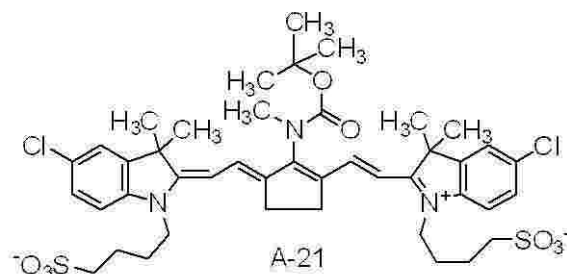
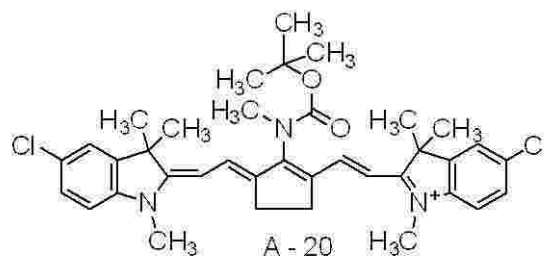
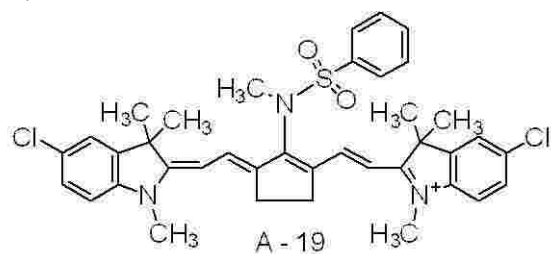
20

30

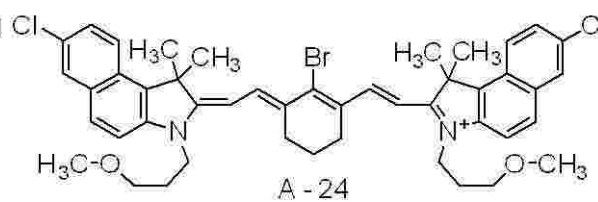
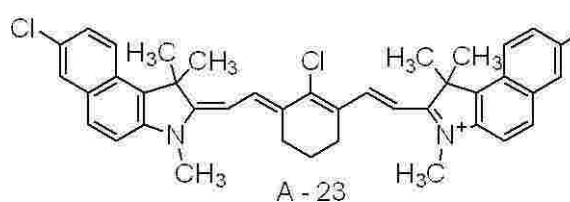
40

50

【化 1 5】



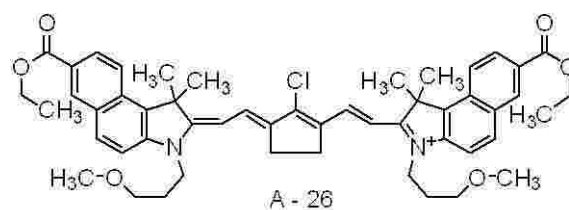
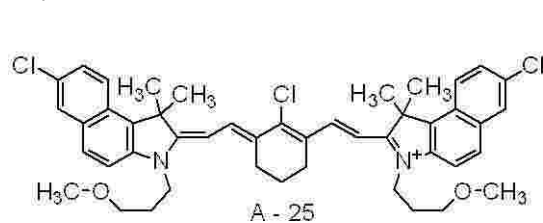
10



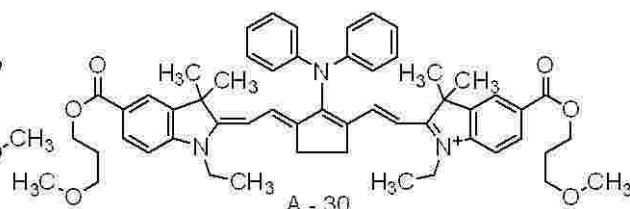
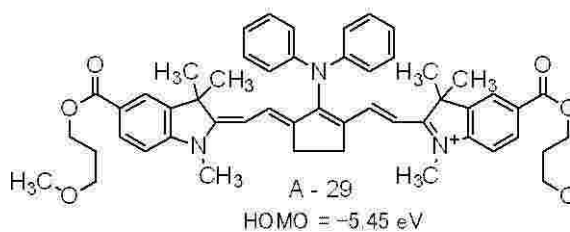
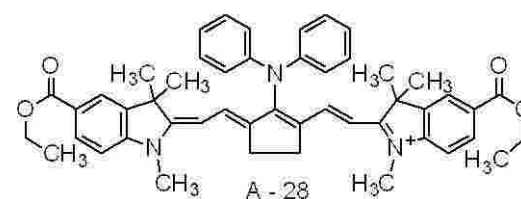
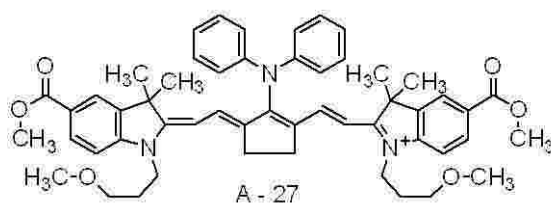
20

【 0 0 7 6】

【化 1 6】



30

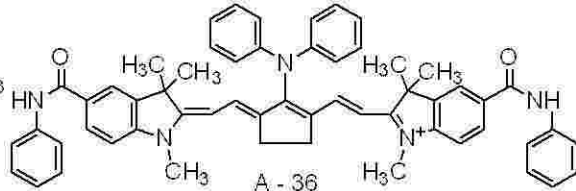
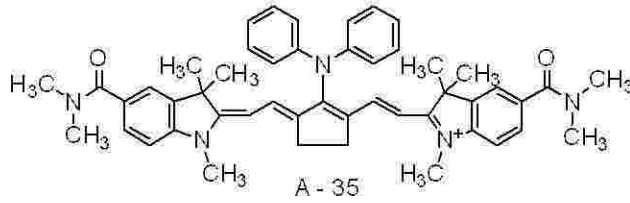
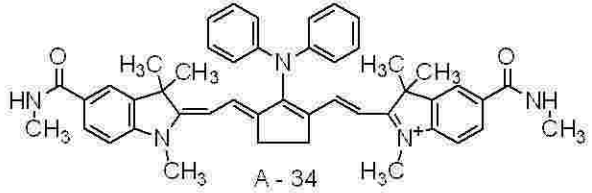
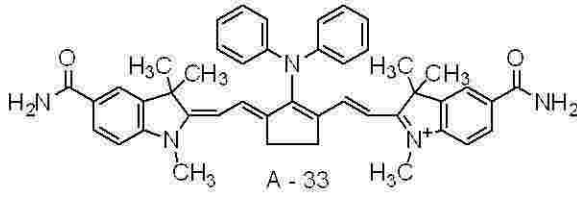
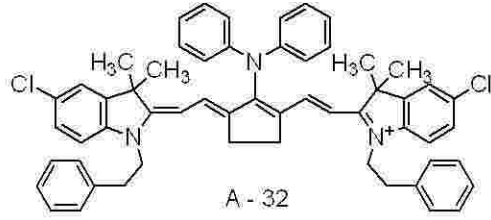
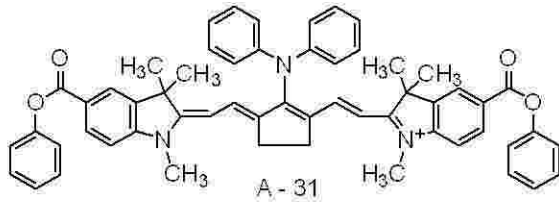


40

【 0 0 7 7】

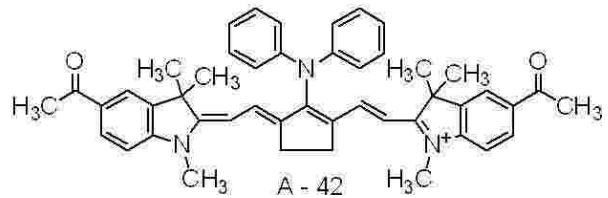
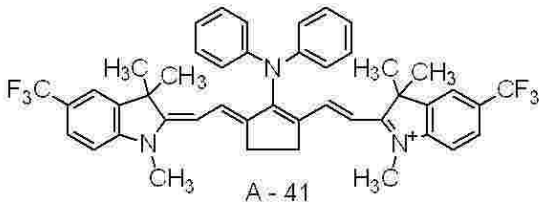
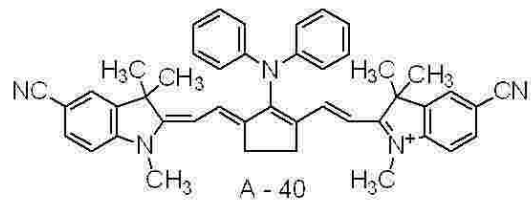
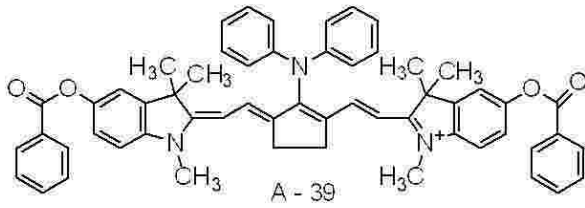
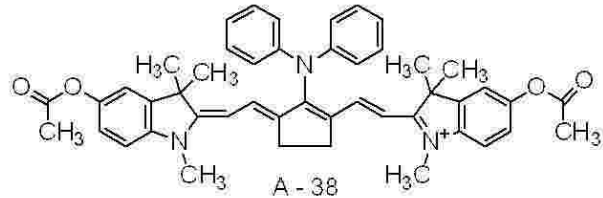
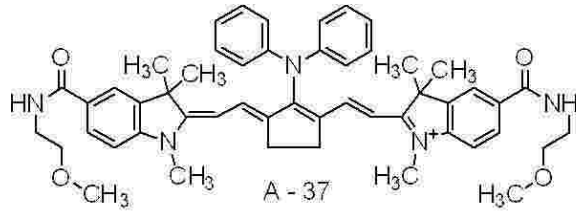
50

【化 1 7】



【 0 0 7 8】

【化 1 8】



【 0 0 7 9】

10

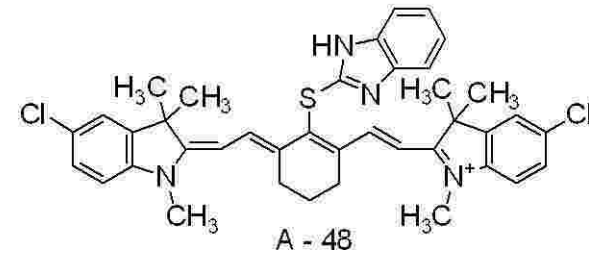
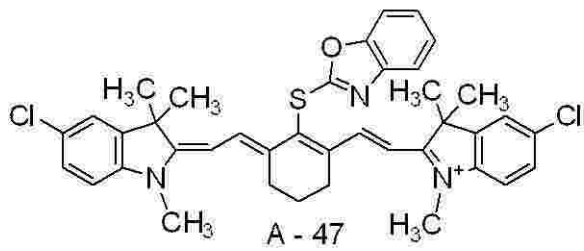
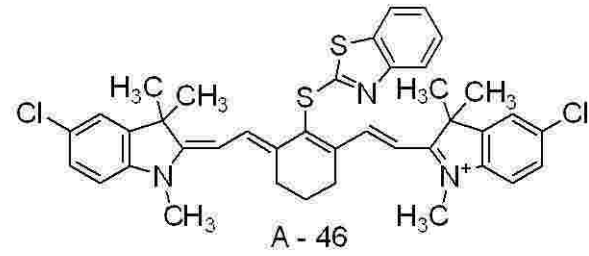
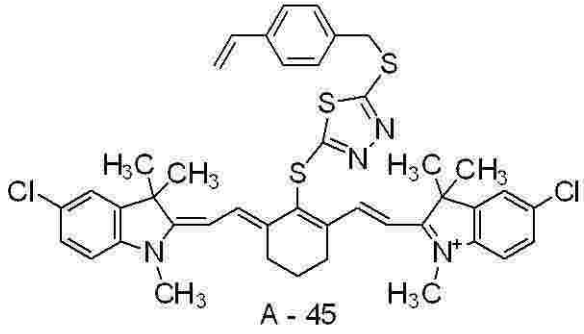
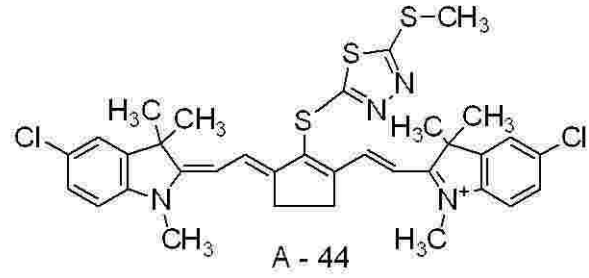
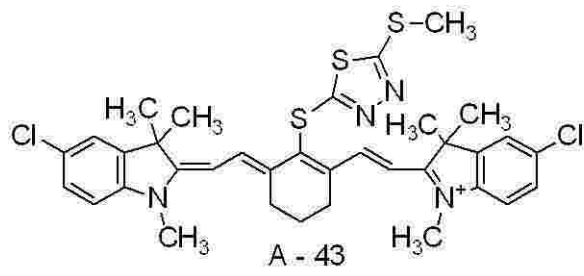
20

30

40

50

【化 1 9】



【 0 0 8 0 】

10

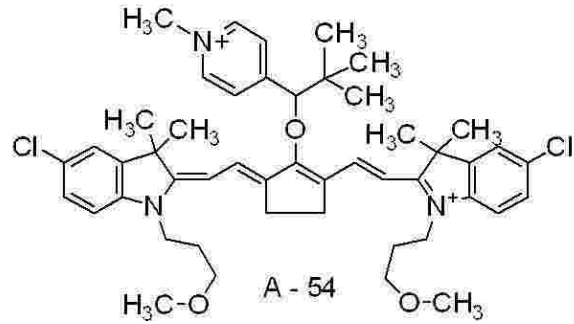
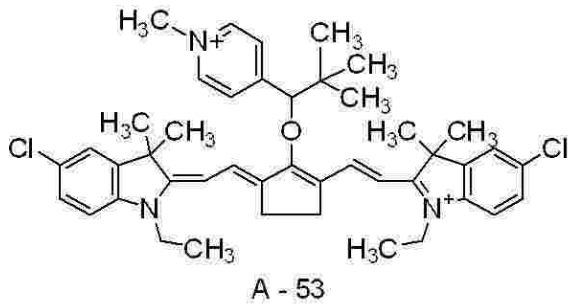
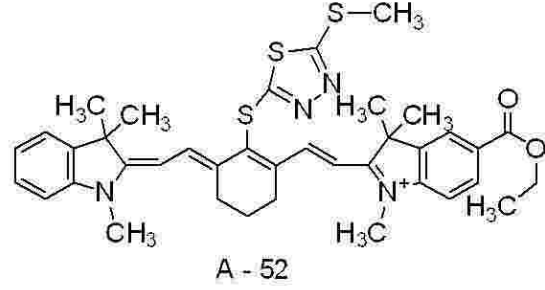
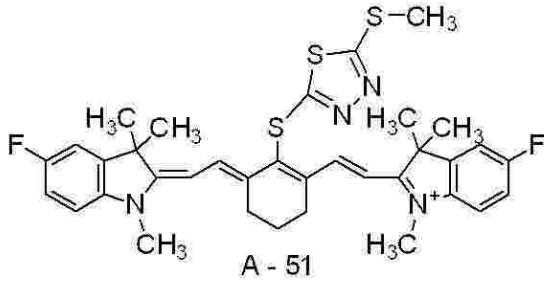
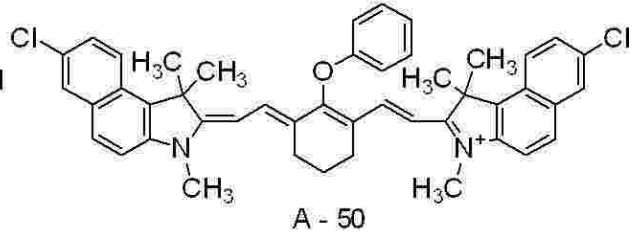
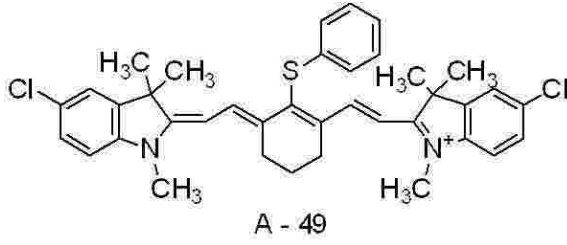
20

30

40

50

【化 2 0】



【 0 0 8 1】

10

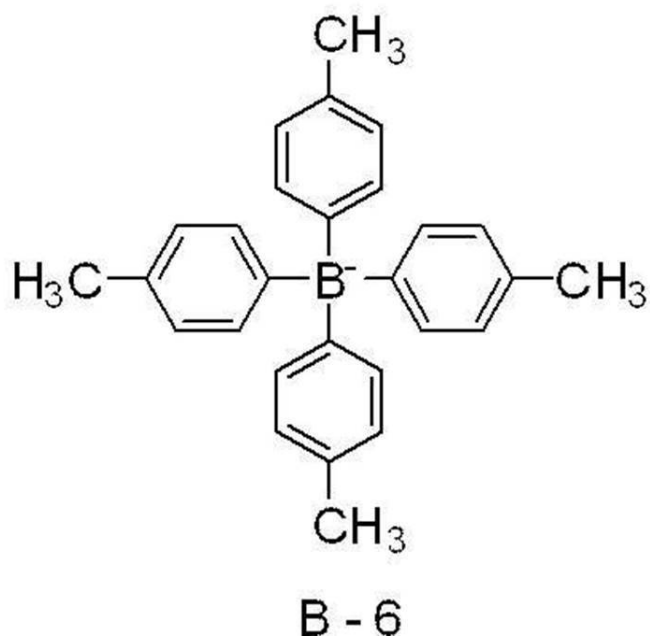
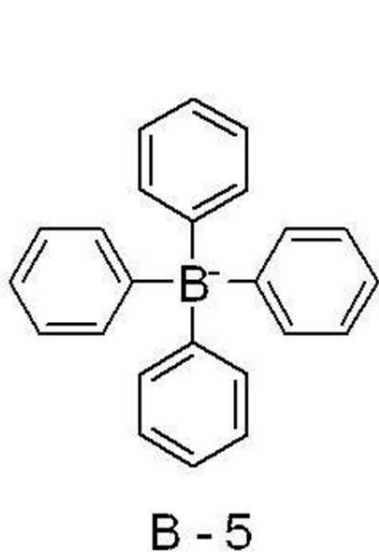
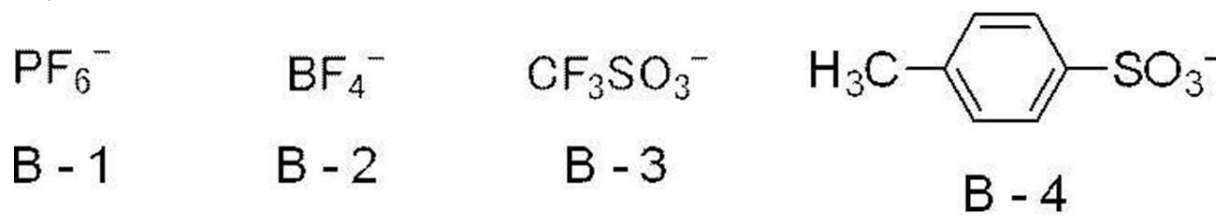
20

30

40

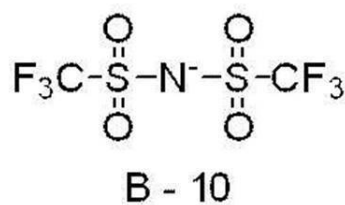
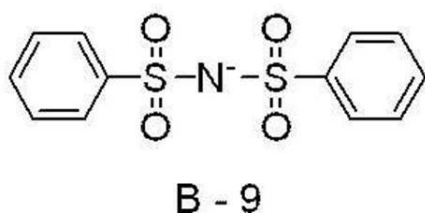
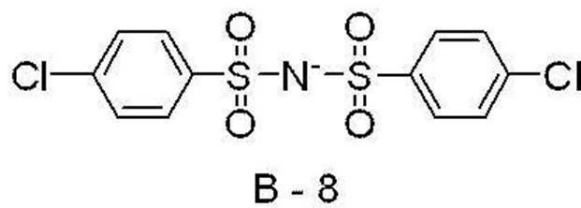
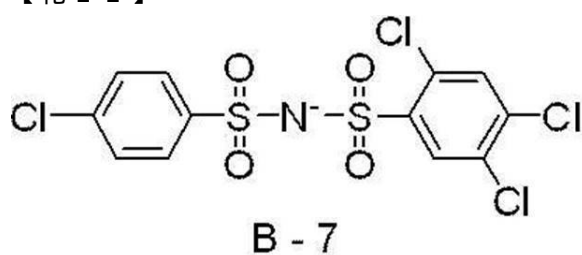
50

【化 2 1】



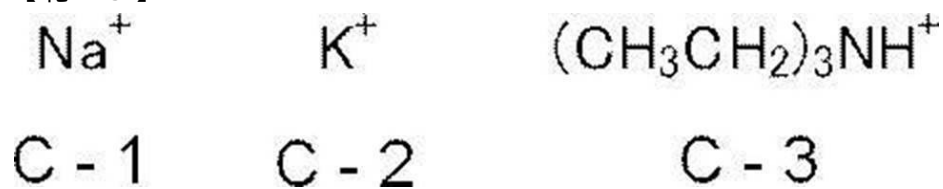
【0 0 8 2】

【化 2 2】



【0 0 8 3】

【化 2 3】



10

20

30

40

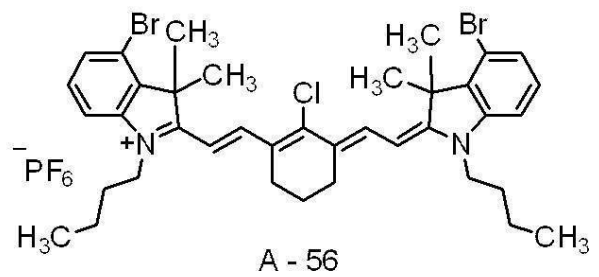
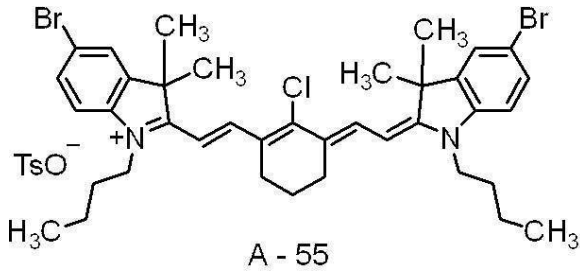
50

【 0 0 8 4 】

また、式 1 で表される化合物としては、下記に示す化合物も好適に用いることができる。なお、TsO⁻ は、トシレートアニオンを表す。

【 0 0 8 5 】

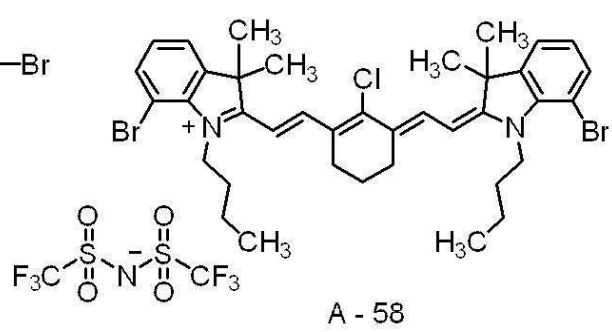
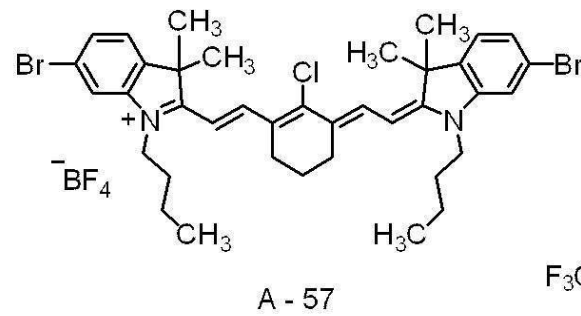
【化 2 4】



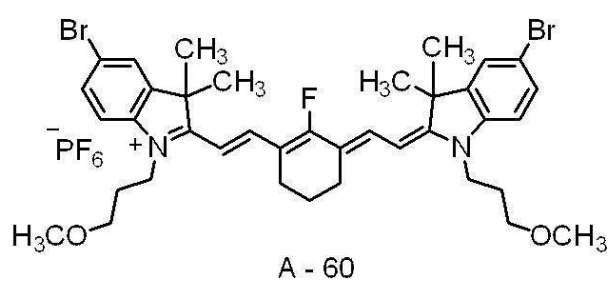
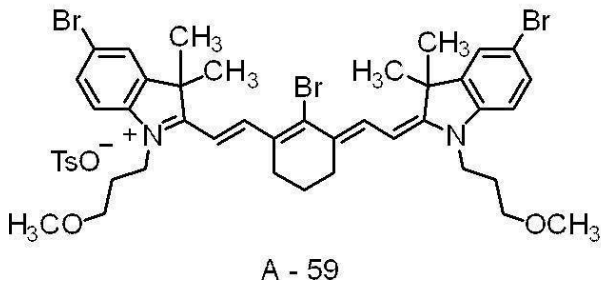
10

【 0 0 8 6 】

【化 2 5】



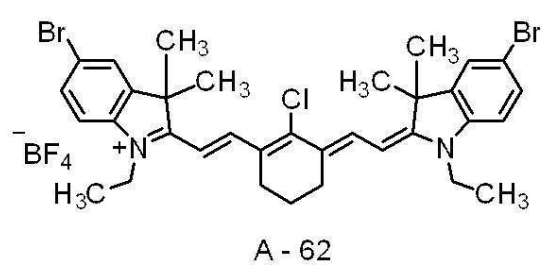
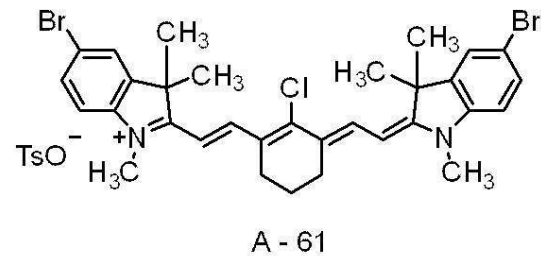
20



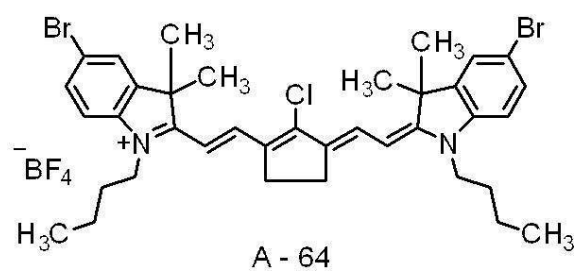
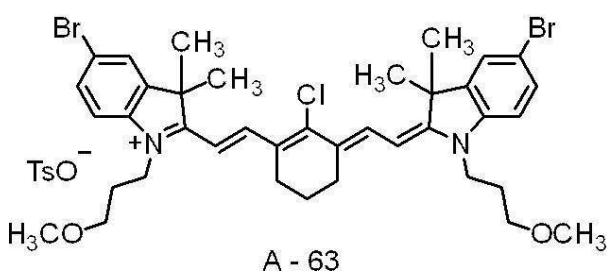
30

【 0 0 8 7 】

【化 2 6】



40



50

【0088】

式1で表される化合物の作製方法は、特に制限はなく、公知のシアニン色素の作製方法を参照し、作製することができる。また、国際公開第2016/027886号に記載の方法も好適に用いることができる。

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

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。

【0092】

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

【0093】

〔電子受容型重合開始剤〕

本開示における画像記録層は、電子受容型重合開始剤を含む。

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

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

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

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

更に、電子受容型重合開始剤としては、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性、感度の向上及びUV耐刷性の観点から、ヨードニウム塩化合物、又は、ハロゲン化アルキル基を有する化合物であることが好ましく、ハロゲン化アルキル基を有する化合物であることがより好ましい。

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

【0094】

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塩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。

【0095】

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

10

20

30

40

50

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飛びス (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。

10

【0096】

また、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物の対アニオンの例としては、スルホネートアニオン、カルボキシレートアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、p - トルエンスルホネートアニオン、トシレートアニオン、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが挙げられる。中でも、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが好ましく、スルホンイミドアニオンがより好ましい。

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

20

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

スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例としては、国際公開第2019/013268号に記載されているものが挙げられる。

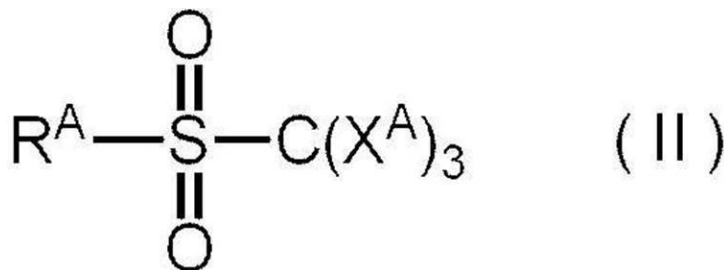
【0097】

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

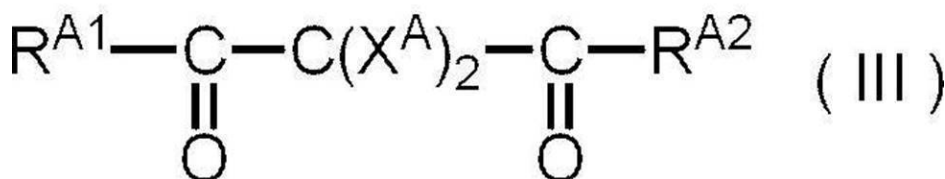
【0098】

【化27】

30



40



【0099】

式(II)及び式(III)中、X^Aはハロゲン原子を表し、R^A、R^{A1}及びR^{A2}はそれぞれ独立に、炭素数1~20の一価の炭化水素基を表す。

【0100】

式(II)におけるR^Aは、アリール基であることが好ましい。

50

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

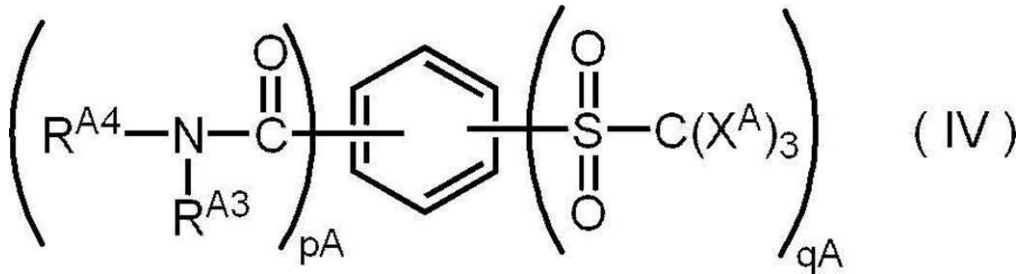
また、式(II)及び式(III)において、 R^A 、 R^{A1} 及び R^{A2} はそれぞれ独立に、アリール基であることが好ましく、中でも、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基がより好ましい。

【0101】

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

【0102】

【化28】



【0103】

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

【0104】

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

【0105】

10

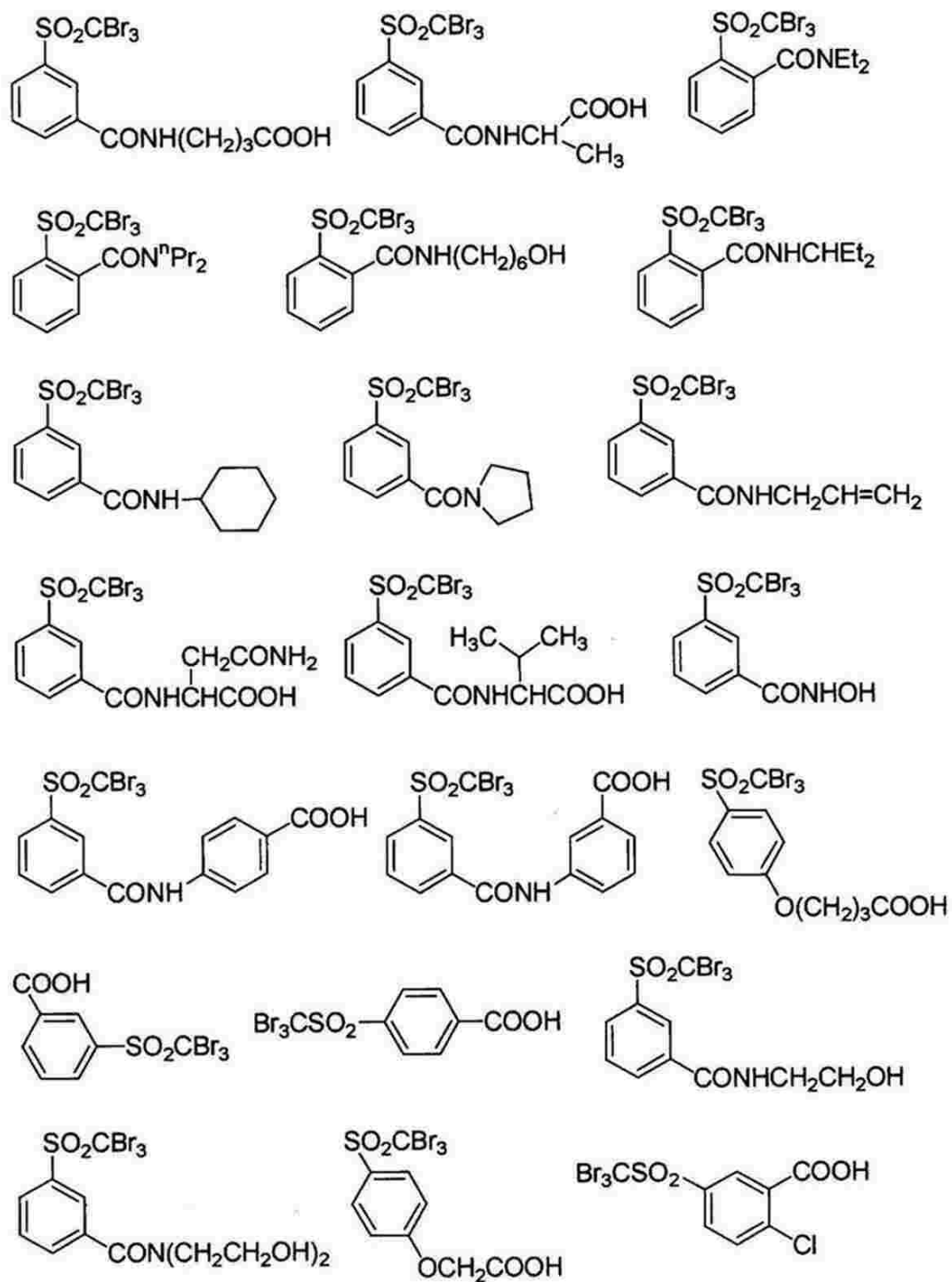
20

30

40

50

【化 2 9】



10

20

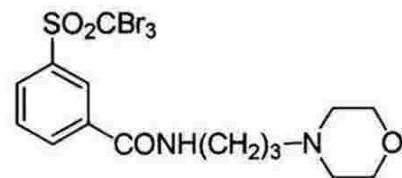
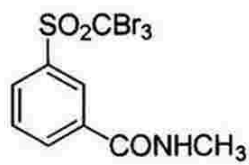
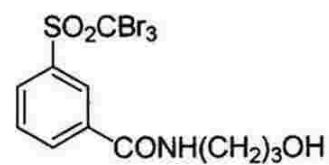
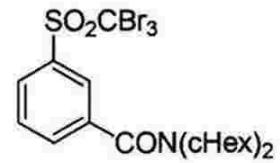
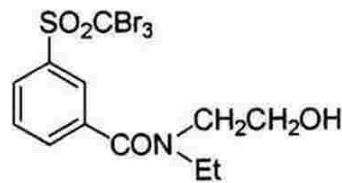
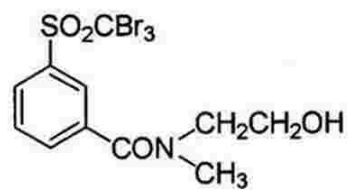
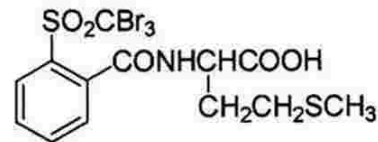
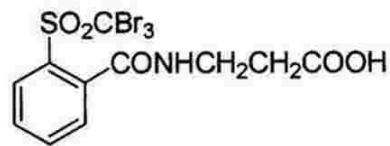
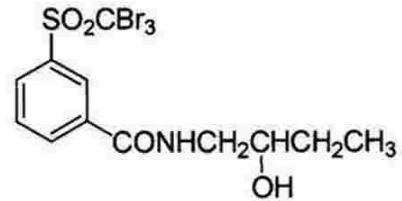
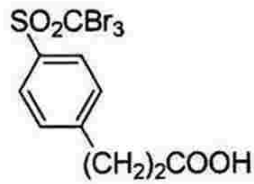
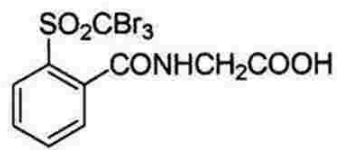
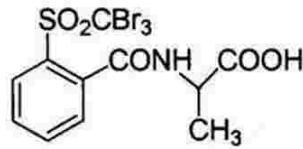
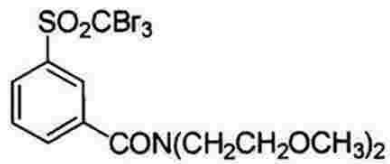
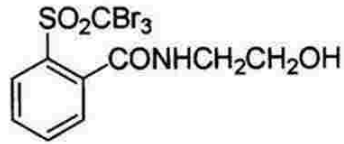
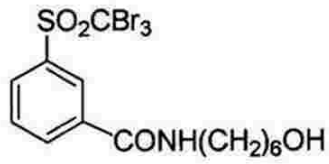
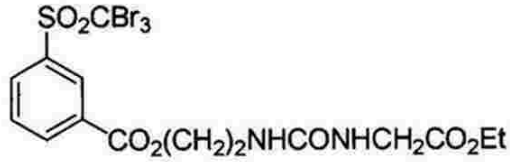
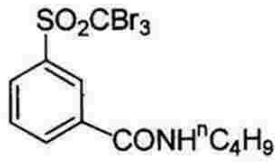
30

40

【 0 1 0 6】

50

【化 3 0】



【 0 1 0 7】

10

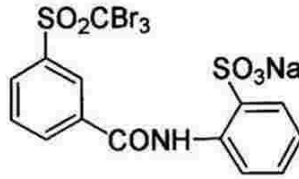
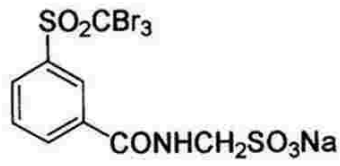
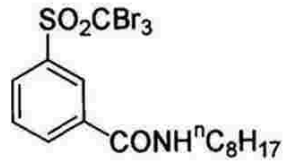
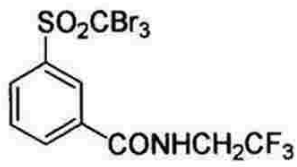
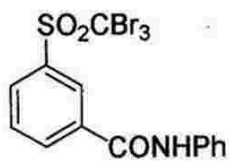
20

30

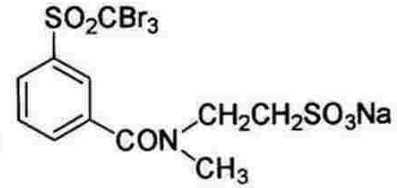
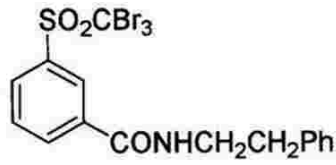
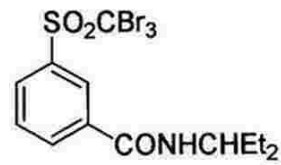
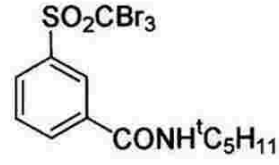
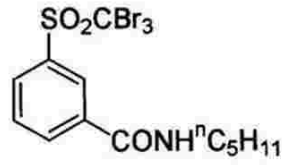
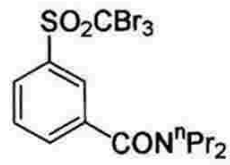
40

50

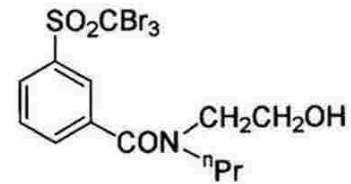
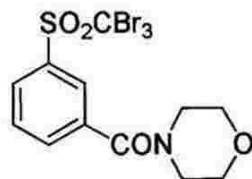
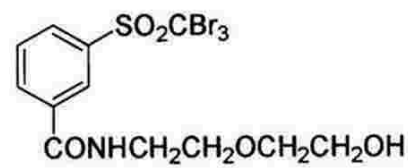
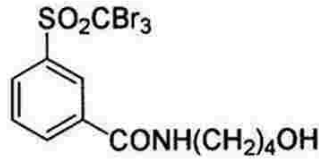
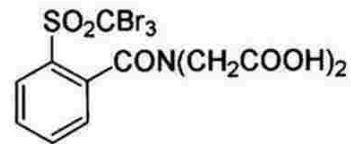
【化 3 1】



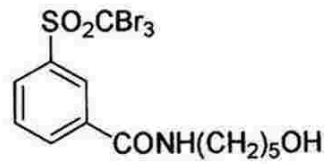
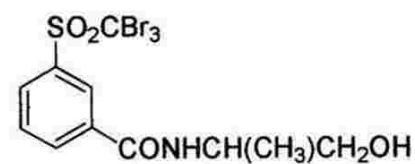
10



20



30

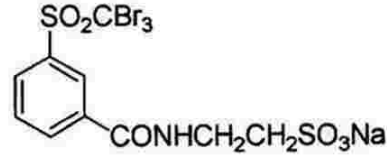
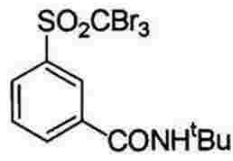
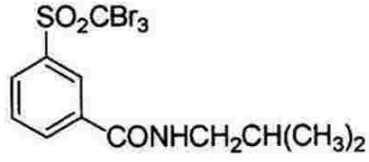
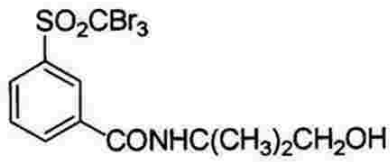


40

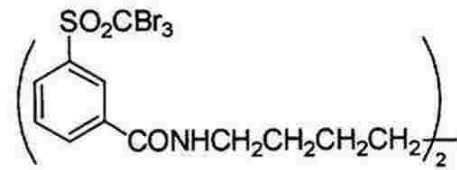
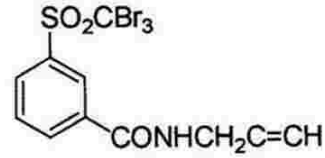
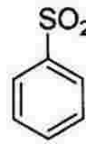
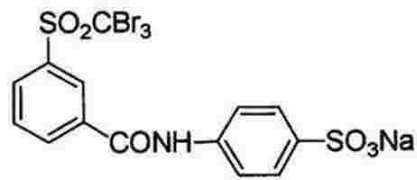
【 0 1 0 8 】

50

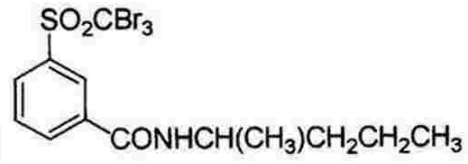
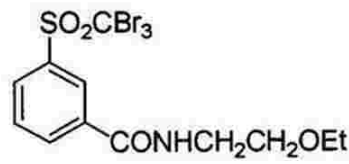
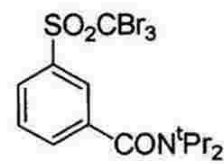
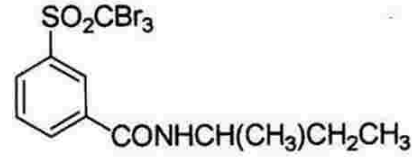
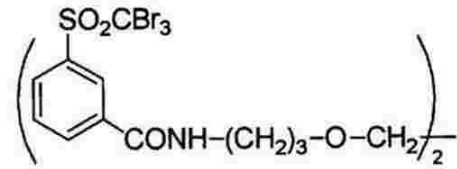
【化 3 2】



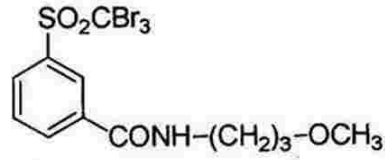
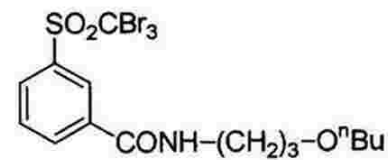
10



20



30

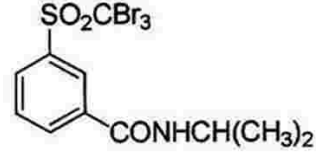
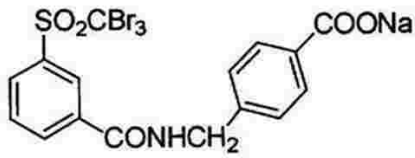
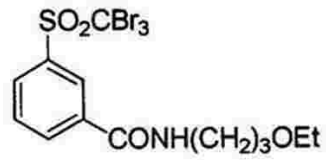
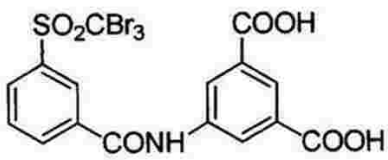


40

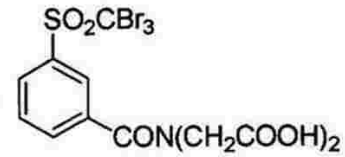
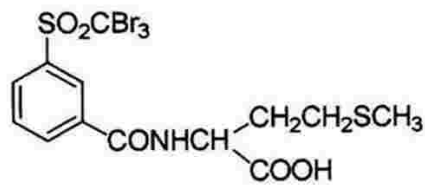
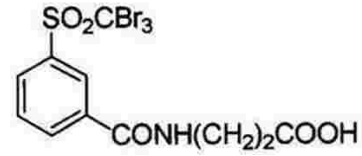
【 0 1 0 9 】

50

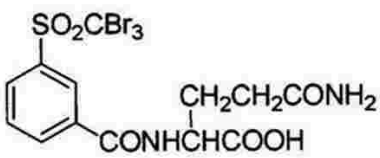
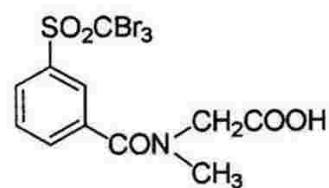
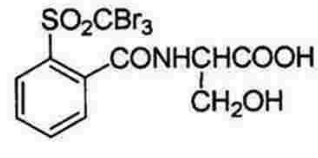
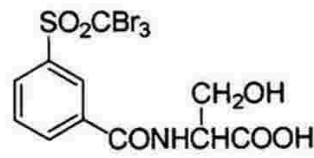
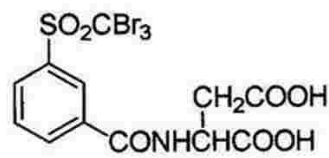
【化 3 3】



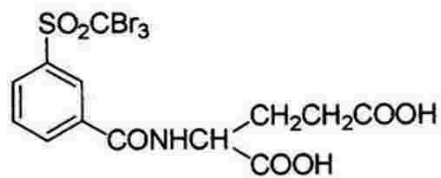
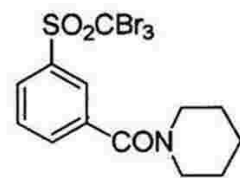
10



20



30

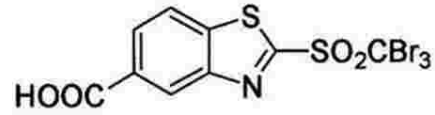
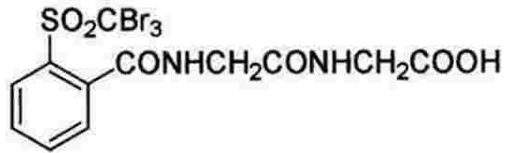
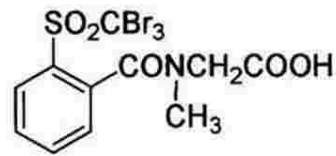


40

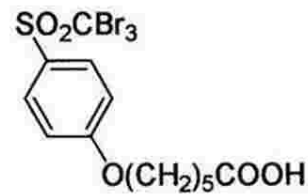
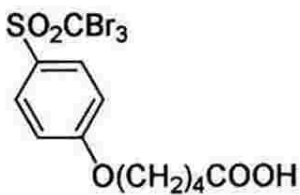
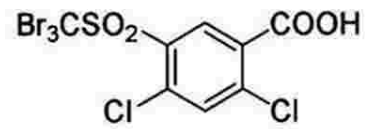
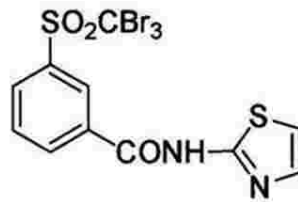
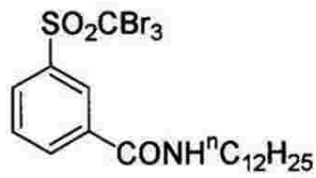
【 0 1 1 0】

50

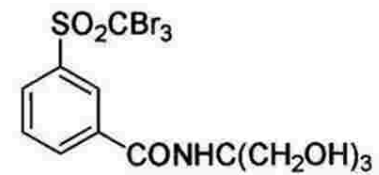
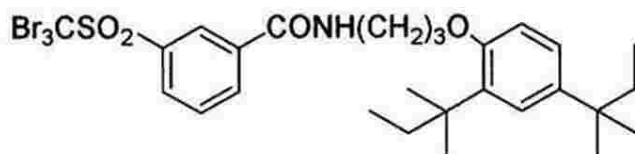
【化 3 4】



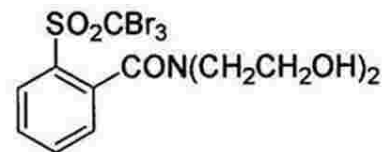
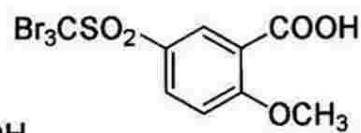
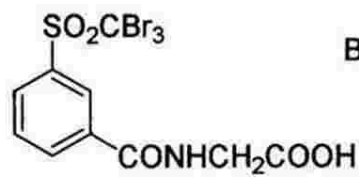
10



20



30



【 0 1 1 1】

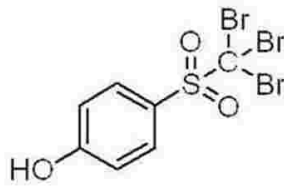
40

50

【化 3 5】



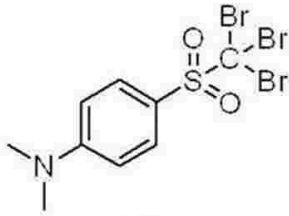
(IS-1)



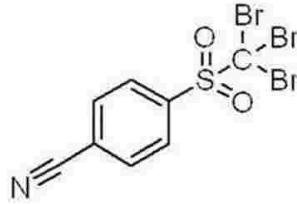
(IS-2)



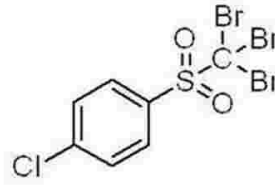
(IS-3)



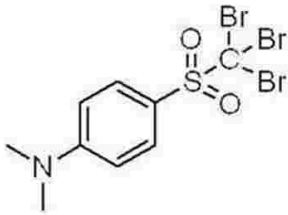
(IS-4)



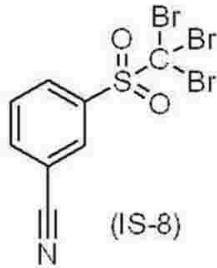
(IS-5)



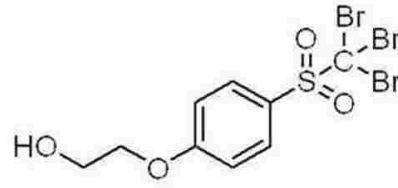
(IS-6)



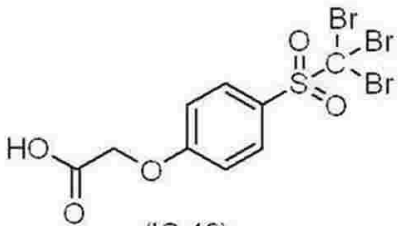
(IS-7)



(IS-8)



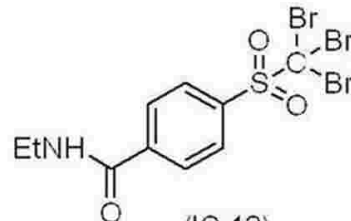
(IS-9)



(IS-10)



(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

【0112】

電子受容型重合開始剤の最低空軌道 (LUMO) は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及びUV耐刷性の観点から、 -3.3 eV より大きいことが好ましく、 -3.2 eV より大きいことがより好ましい。

また、上限としては、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、 -3.02 eV 以下であることがより好ましい。

【0113】

電子受容型重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

電子受容型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、 $0.1\text{ 質量}\%$ ~ $5.0\text{ 質量}\%$

10

20

30

40

50

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。

また、画像記録層における電子受容型重合開始剤の含有量は、経時安定性、UV版飛び抑制性、GLV適性及びUV耐刷性の観点から、赤外線吸収剤の含有量よりも多いことが好ましく、赤外線吸収剤の含有量の1.5倍～5倍であることがより好ましく、赤外線吸収剤の含有量の2倍～4倍であることが特に好ましい。

【0114】

〔電子供与型重合開始剤（重合助剤）〕

本開示における画像記録層は、電子供与型重合開始剤（「重合助剤」ともいう）を含むことが好ましい。

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

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

【0115】

画像記録層は、耐刷性の観点から、ボレート化合物を含有することが好ましく、ボレート化合物であることがより好ましい。

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

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

上記電気供与性基としては、UV版飛び抑制性、耐刷性及び視認性の観点から、アルキル基、又は、アルコキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましい。

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

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

【0116】

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。

【0117】

以下に電子供与型重合開始剤の好ましい具体例として、B-1～B-9を示すが、これらに限定されないことは、言うまでもない。また、下記化学式において、Phはフェニル基を表し、Buはn-ブチル基を表す。

【0118】

10

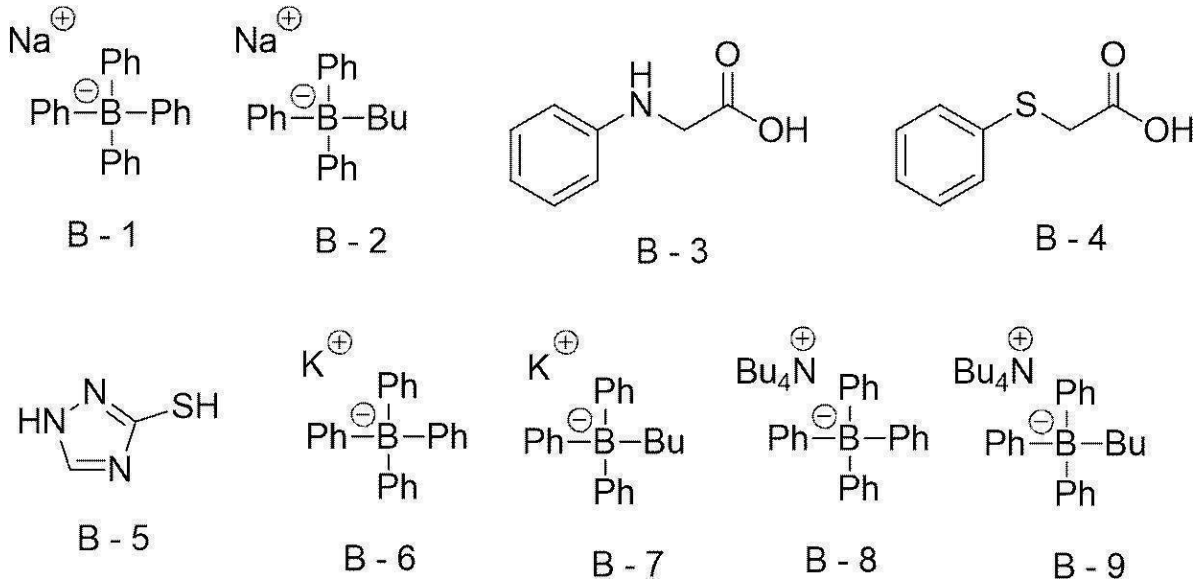
20

30

40

50

【化36】



10

【0119】

また、電子供与型重合開始剤の最高被占軌道（HOMO）は、感度の向上及び版飛びを発生しにくくする観点から、 -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。

20

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。

【0120】

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

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

【0121】

本開示において、重合開始剤は、電子供与型重合開始剤と電子受容型重合開始剤とが対塩を形成している化合物であってもよく、上記電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤として、電子受容性重合開始剤構造を有するカチオンと電子供与型重合開始剤構造を有するアニオンとが塩を形成してなる化合物を含むことが好ましい。

30

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

40

であることが特に好ましい。

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

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

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

50

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

【0122】

〔赤外線吸収剤と電子供与型重合開始剤との関係〕

本開示における画像記録層は、上記赤外線吸収剤のHOMO - 上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、UV版飛び抑制性及び耐刷性の観点から、0.70 eV以下であることが好ましく、0.60 eV以下であることがより好ましく、0.55 eV以下であることが更に好ましく、0.50 eV以下であることが特に好ましく、0.50 eV ~ 0.10 eVであることが最も好ましい。

10

なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

【0123】

〔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。

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。

20

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。

【0124】

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。

30

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

【0125】

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。

40

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、20質量%~100質量%であることが好ましく、5質量%~100質量%であることがより好ましく、50質量%~100質量%であることが特に好ましい。

【0126】

<<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。

50

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

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

【0127】

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

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

10

【0128】

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

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

【0129】

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

20

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。

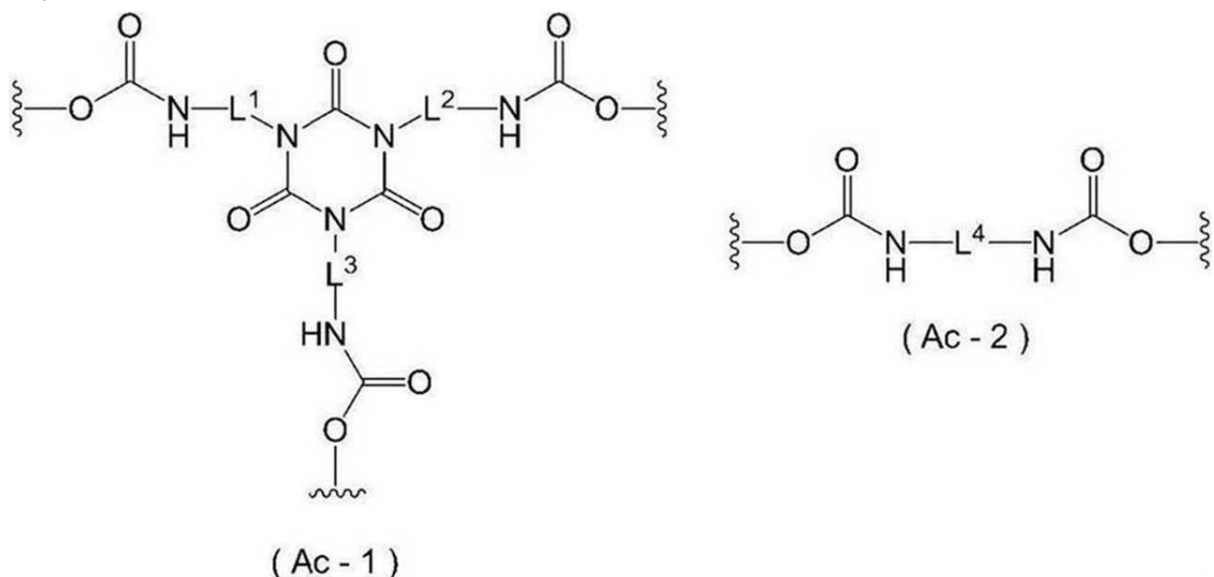
【0130】

オリゴマーの例であるウレタン結合を有する化合物としては、例えば、下記式（Ac-1）又は式（Ac-2）で表される基を少なくとも有する化合物であることが好ましく、下記式（Ac-1）で表される基を少なくとも有する化合物であることがより好ましい。

【0131】

30

【化37】



40

【0132】

式（Ac-1）及び式（Ac-2）中、L¹～L⁴はそれぞれ独立に、炭素数2～20の二価の炭化水素基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

50

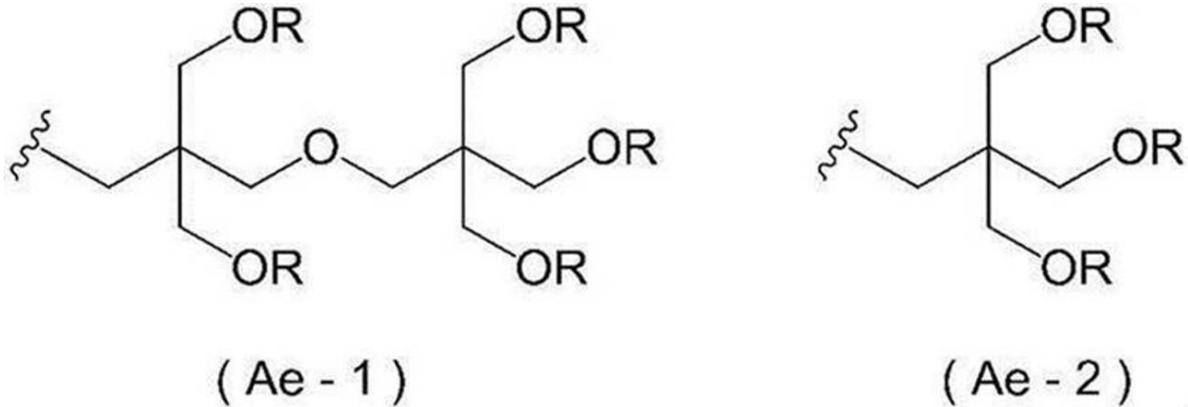
L¹ ~ L⁴としては、それぞれ独立に、炭素数2 ~ 20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2 ~ 10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数4 ~ 8のアルキレン基であることが更に好ましい。また、上記アルキレン基は、分岐又は環構造を有していてもよいが、直鎖アルキレン基であることが好ましい。

【0133】

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

【0134】

【化38】



10

20

【0135】

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

【0136】

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。

30

【0137】

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。

【0138】

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。

40

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。

【0139】

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

オリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、UA510H、UA-306H、UA-306I、UA-306T(いずれも共栄社化学(株)製)、UV-1700B、UV-6300B、UV7620EA(いずれも日本合成化学工業(株)製)、U-15HA(新中村化学工業(株)製)、EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL885、EBECRYL800、EBECRYL3416、EBECRYL860(

50

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。

【0140】

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

【0141】

<<低分子重合性化合物>>

重合性化合物は、上記オリゴマー以外の重合性化合物を更に含んでいてもよい。

10

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。

【0142】

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

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

20

【0143】

重合性化合物が、オリゴマー以外の重合性化合物として低分子重合性化合物を含む場合（2種以上の低分子重合性化合物を含む場合はその合計量）、耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性の観点から、上記オリゴマーと低分子重合性化合物との比（オリゴマー/低分子重合性化合物）は、質量基準で、10/1～1/10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。

【0144】

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。

30

【0145】

- 特定化合物B2 -

低分子重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を1つ又は2つ有する化合物（以下、特定化合物B2ともいう。）を含んでいてもよい。

特定化合物B2が有するエチレン性不飽和基の好ましい態様は、特定化合物B1におけるエチレン性不飽和基と同様である。

また、特定化合物B2は、機上現像性の低下を抑制する観点から、エチレン性不飽和結合基を2つ有する化合物（即ち、2官能の重合性化合物）であることが好ましい。

40

【0146】

特定化合物B2としては、機上現像性及び耐刷性の観点から、メタクリレート化合物、即ち、メタクリロキシ基を有する化合物であることが好ましい。

【0147】

特定化合物B2としては、機上現像性の観点から、アルキレンオキシ構造又はウレタン結合を含むことが好ましい。

【0148】

特定化合物B2の分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）としては、50以上1,000未満であることが好ましく、200～900であることがより好ましく、250～800であることが更に好ましい。

50

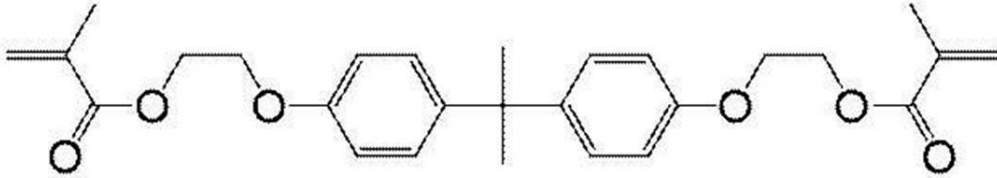
【 0 1 4 9 】

特定化合物 B 2 の具体例を以下に挙げるが、本開示にて用いられる特定化合物 B 2 はこれらに限定されるものではない。なお、下記 (2) の化合物中、例えば、 $n + m = 10$ である

【 0 1 5 0 】

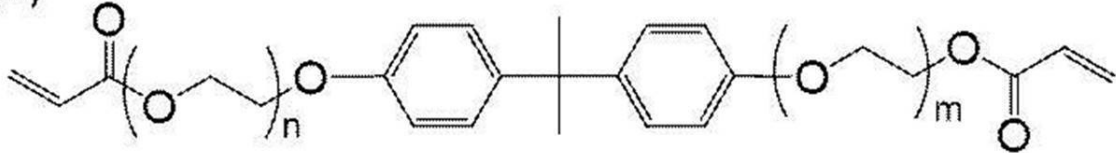
【 化 3 9 】

(1)

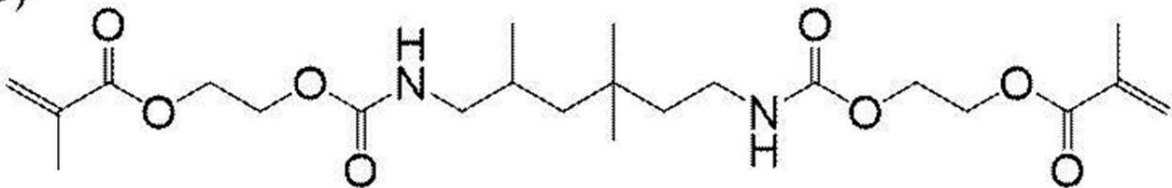


10

(2)

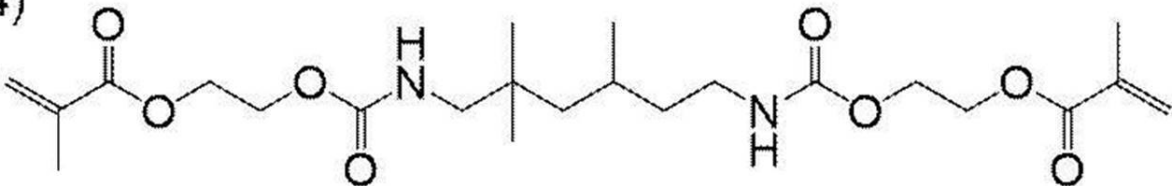


(3)



20

(4)



30

【 0 1 5 1 】

特定化合物 B 2 としては、以下に示す市販品を用いてもよいが、本開示にて用いられる特定化合物 B 2 はこれらに限定されるものではない。

特定化合物 B 2 の具体例としては、新中村化学工業 (株) 製の B P E - 8 0 N (上記 (1) の化合物)、B P E - 1 0 0、B P E - 2 0 0、B P E - 5 0 0、サートマー社製の C N 1 0 4 (上記 (1) の化合物) 等のエトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレートが挙げられる。

また、特定化合物 B 2 の具体例としては、新中村化学工業 (株) 製の A - B P E - 1 0 (上記 (2) の化合物)、A - B P E - 4 等のエトキシ化ビスフェノール A ジアクリレートが挙げられる。

40

更に、特定化合物 B 2 の具体例としては、A Z E l e c t r o n i c s 社製の F S T 5 1 0 等の 2 官能メタクリレートが挙げられる。

【 0 1 5 2 】

ここで、上記「F S T 5 1 0」は、1モルの 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと 2モルのヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物あって、上記 (3) の化合物のメチルエチルケトン 8 2 質量% 溶液である。

【 0 1 5 3 】

特定化合物 B 2 の含有量は、機上現像性及び耐刷性の観点から、画像記録層の全質量に対して、1 質量% ~ 6 0 質量% であることが好ましく、5 質量% ~ 5 5 質量% であることがより好ましく、5 質量% ~ 5 0 質量% であることが更に好ましい。

50

特定化合物 B 2 を用いる場合、画像記録層における重合性化合物の全質量に対する上記特定化合物 B 2 の含有量は、10 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。

【0154】

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、UV 耐刷性の観点から、2 種以上の重合性化合物を含むことが好ましい。

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

【0155】

〔粒子〕

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

中でも、粒子として、有機粒子を含むことが好ましく、樹脂粒子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。

【0156】

<<樹脂粒子>>

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

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

【0157】

また、樹脂粒子は、マイクロカプセル、マイクロゲル（即ち、架橋樹脂粒子）等の形態であってもよい。

【0158】

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

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

【0159】

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

【0160】

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

10

20

30

40

50

【0161】

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

【0162】

上記芳香族ビニル化合物としては、芳香環にビニル基が結合した構造を有する化合物であればよいが、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等が挙げられ、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

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

10

【0163】

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

【0164】

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

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

20

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

【0165】

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

【0166】

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

30

【0167】

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

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

40

【0168】

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

【0169】

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

具体的には、熱可塑性樹脂における酸性基を有する構成単位の含有量は、20質量%以

50

下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

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

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

【0170】

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

上記疎水性基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

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

【0171】

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

【0172】

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

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

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

【0173】

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。

【0174】

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

熱可塑性樹脂が有する親水性基の中でも、下記式P Oにより表される基が好ましい。

【0175】

10

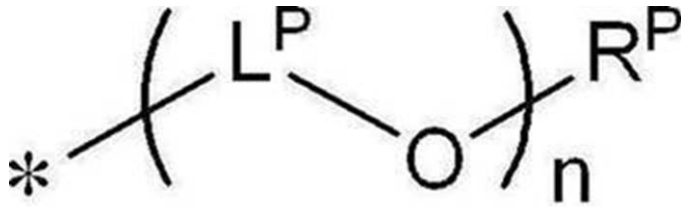
20

30

40

50

【化40】



式PO

10

【0176】

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

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

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

20

式PO中、 n は1～10の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

【0177】

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

【0178】

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

【0179】

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

30

【0180】

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

【0181】

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

40

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

【0182】

マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開200

50

1 - 277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の少なくとも一部（好ましくは疎水性化合物）を内包したものが好ましい。樹脂粒子としてマイクロカプセルを含有する画像記録層は、画像記録層の構成成分のうち疎水性成分（即ち、疎水性化合物）をマイクロカプセルに内包し、親水性成分（即ち、親水性化合物）をマイクロカプセル外に含有する構成が好ましい態様である。

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

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

10

【0183】

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

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

【0184】

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

20

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

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

30

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

【0185】

更に、樹脂粒子としては、得られる平版印刷版の耐刷性及び耐溶剤性の観点から、疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたニトリル基を有する構成ユニット、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付加重合型樹脂粒子が好ましい。具体的には、特開2019-64269号公報の段落0156に記載の粒子が好ましい。

40

【0186】

<<式Zで表される基>>

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

* - Q - W - Y 式Z

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

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

50

【0187】

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。

【0188】

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

10

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の八口アルキレン基、炭素数6～120のアリーレン基、炭素数6～120のアルカーリレン基(アルキルアリール基から水素原子を1つ除いた二価の基)、又は、炭素数6～120のアラルキレン基を表す。

【0189】

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

20

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の八口アルキル基、炭素数6～120のアリール基、炭素数6～120のアルカーリル基(アルキルアリール基)、炭素数6～120のアラルキル基、 $-OR^{WB}$ 、 $-C(=O)OR^{WB}$ 、又は、 $-OC(=O)R^{WB}$ であることが好ましい。 R^{WB} は、炭素数6～20を有するアルキル基を表す。

30

【0190】

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

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

【0191】

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

40

【0192】

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

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

上記重合性基としては、重合可能な基であれば特に制限はないが、反応性の観点から、エチレン性不飽和基が好ましく、ビニルフェニル基(スチリル基)、(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

50

好ましい。

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

なお、高分子反応により樹脂粒子の表面に重合性基を導入してもよい。

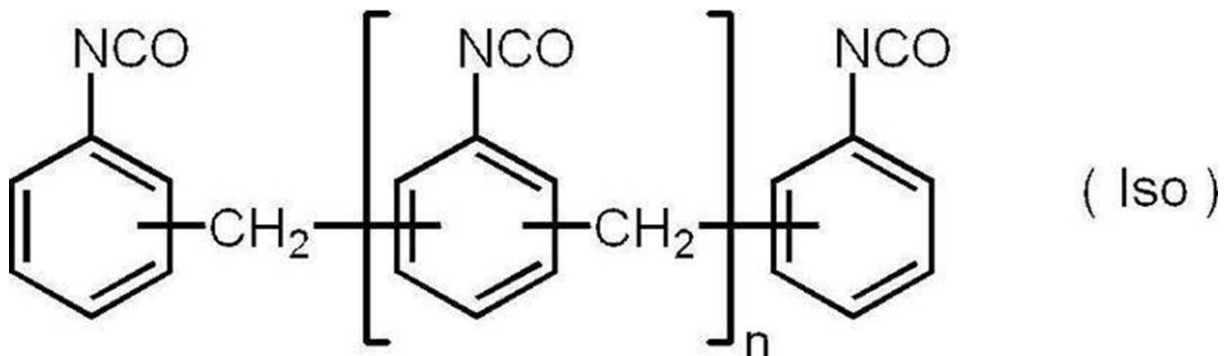
【0193】

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

10

【0194】

【化41】



20

【0195】

式 (Iso) 中、 n は 0 ~ 10 の整数を表す。

【0196】

上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水との反応の一例としては、下記に示す反応が挙げられる。なお、下記の例は、 $n = 0, 4$ 、4 - 異性体を使用した例である。

30

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

【0197】

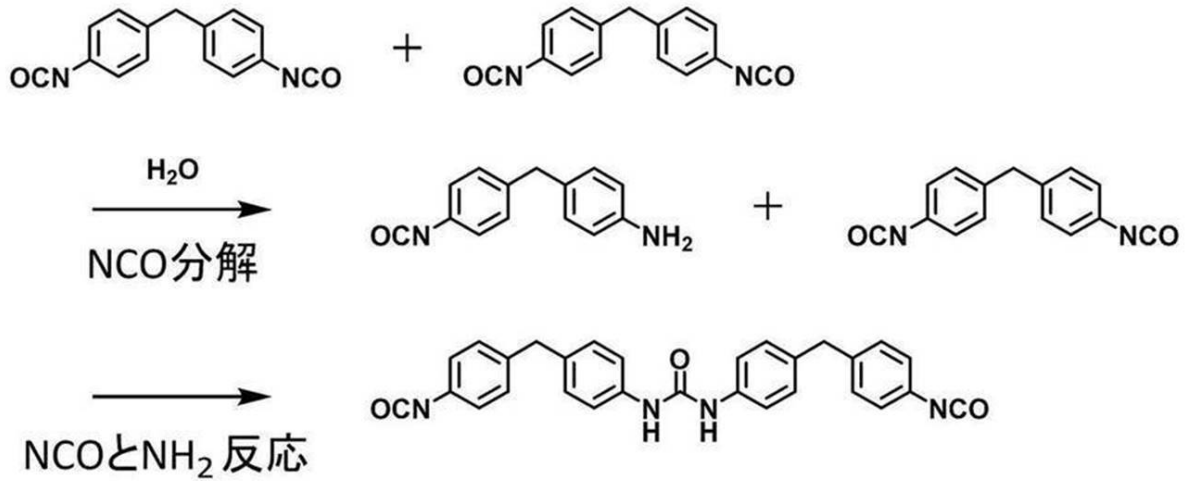
また、下記反応において、アルコール化合物、アミン化合物等のイソシアネート基と反応性を有する化合物 (活性水素を有する化合物) を添加することにより、アルコール化合物、アミン化合物等の構造を、ウレア結合を有する重付加型樹脂に導入することもできる。

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

40

【0198】

【化42】



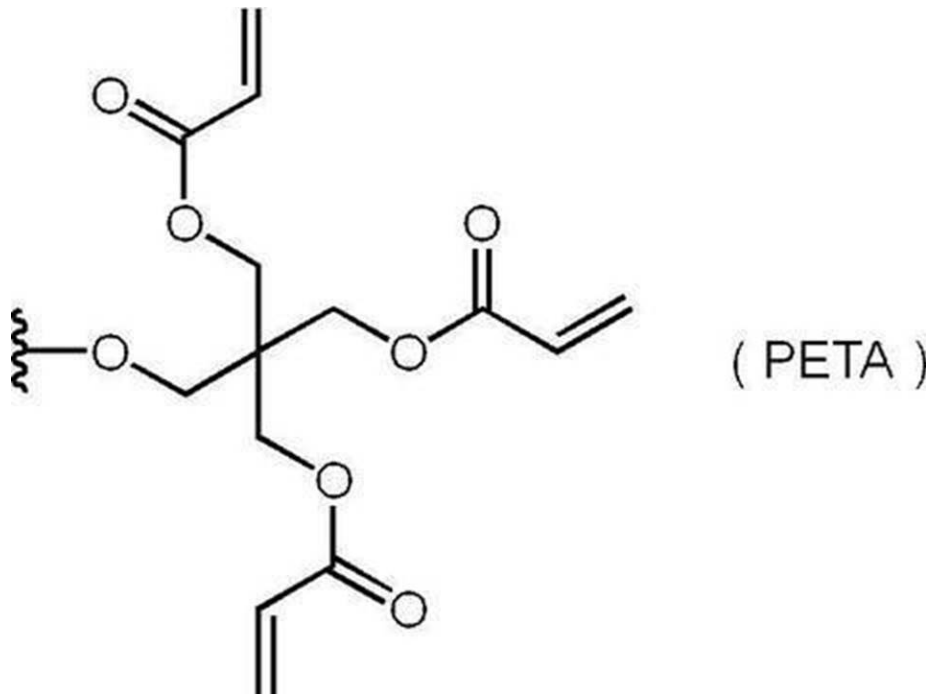
10

【0199】

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

【0200】

【化43】



20

30

【0201】

式(PETA)中、波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

【0202】

<<樹脂粒子の合成>>

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

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

【0203】

40

50

<< 粒子の平均粒径 >>

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

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

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

【0204】

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

【0205】

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

【0206】

〔その他の成分〕

本開示における画像記録層は、既述の成分以外のその他の成分を含んでもよい。

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

【0207】

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

また、他の化合物としては、特開2012-187907号公報の段落0191～0217に開示される、疎水化前駆体（熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子）、低分子親水性化合物、感脂化剤（例えば、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー）、及び、連鎖移動剤も挙げられる。

【0208】

- バインダーポリマー -

画像記録層は、必要に応じて、バインダーポリマーを含んでもよい。

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

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

【0209】

バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマー（例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール、ポリウレタン樹脂等）を好適に使用することができる。

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

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

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

10

20

30

40

50

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。

【0210】

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。

10

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

【0211】

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

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

20

【0212】

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。

【0213】

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

30

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

【0214】

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。

40

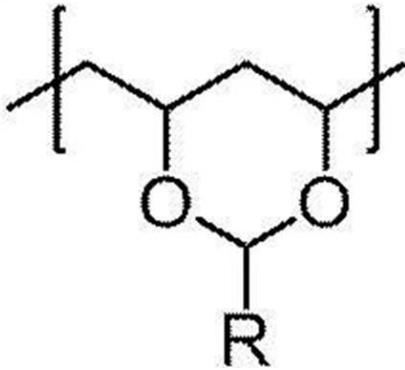
ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化することで、下記(a)で表される構成単位を含むことが好ましい。

【0215】

50

【化 4 4】

(a)



10

【0 2 1 6】

ここで、Rとしては、アセタール化に用いられたアルデヒドの残基を表す。

Rとしては、水素原子、アルキル基等の他、後述するエチレン性不飽和基が挙げられる。

【0 2 1 7】

上記(a)で表される構成単位の含有量(上記(a)で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量ともいう。また、アセタール化度ともいう。)としては、ポリビニルアセタールの全構成単位(主鎖の全エチレン基量)に対して、50mol%~90mol%が好ましく、55mol%~85mol%がより好ましく、55mol%~80mol%が更に好ましい。

20

なお、アセタール化度とは、アセタール基が結合しているエチレン基量(上記(a)で表される構成単位に含まれる主鎖のエチレン基量)を、主鎖の全エチレン基量で除して求めたモル分率を百分率で示した値である。

また、後述のポリビニルアセタールの各構成単位の含有量においても、同様である。

【0 2 1 8】

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。

30

ここで、ポリビニルアセタールが有するエチレン性不飽和基としては特に制限はなく、反応性、機上現像性、及び耐刷性の観点から、ビニルフェニル基(スチリル基)、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリル基、(メタ)アクリロキシ基、及び(メタ)アクリルアミド基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基であることがより好ましく、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロキシ基等が好ましい。

【0 2 1 9】

ポリビニルアセタールが、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有する構成単位を含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基を有する構成単位としては、上述のアセタール環を有する構成単位であってもよいし、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位であってもよい。

40

中でも、露光時の架橋密度増加の観点から、ポリビニルアセタールは、アセタール環にエチレン性不飽和基が導入された化合物であることが好ましい。即ち、上述の(a)で表される構成単位において、Rにエチレン性不飽和基を有することが好ましい。

【0 2 2 0】

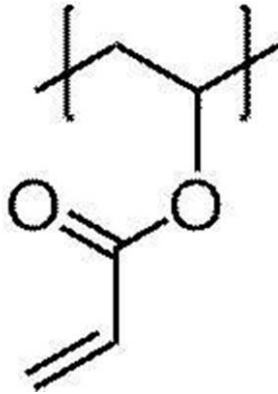
エチレン性不飽和基を有する構成単位が、アセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、例えば、アクリレート基を有する構成単位、具体的には、下記(d)で表される構成単位であってもよい。

【0 2 2 1】

50

【化 4 5】

(d)



10

【0 2 2 2】

エチレン性不飽和基を有する構成単位がアセタール環を有する構成単位以外の構成単位である場合、この構成単位の含有量（アクリレート基量ともいう）としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、1 mol % ~ 15 mol % が好ましく、1 mol % ~ 10 mol % がより好ましい。

20

【0 2 2 3】

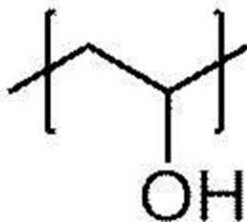
ポリビニルアセタールとしては、更に、機上現像性等の観点から、ヒドロキシ基を有する構成単位を含むことが好ましい。つまり、上記ポリビニルアセタールは、ビニルアルコールに由来する構成単位を含むことが好ましい。

ヒドロキシ基を有する構成単位としては、下記（b）で表される構成単位が挙げられる。

【0 2 2 4】

【化 4 6】

(b)



30

【0 2 2 5】

上記（b）で表される構成単位の含有量（水酸基量ともいう）としては、機上現像性の観点から、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、5 mol % ~ 50 mol % が好ましく、10 mol % ~ 40 mol % がより好ましく、20 mol % ~ 40 mol % が更に好ましい。

40

【0 2 2 6】

上記ポリビニルアセタールとしては、更に、その他の構成単位を含んでもよい。

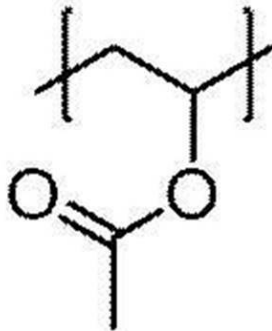
その他の構成単位としては、例えば、アセチル基を有する構成単位、具体的には、以下（c）で表される構成単位が挙げられる。

【0 2 2 7】

50

【化 4 7】

(c)



10

【0 2 2 8】

上記(c)で表される構成単位の含有量(アセチル基量ともいう)としては、ポリビニルアセタールの全構成単位に対して、0.5 mol% ~ 10 mol%が好ましく、0.5 mol% ~ 8 mol%がより好ましく、1 mol% ~ 3 mol%が更に好ましい。

【0 2 2 9】

ここで、上記アセタール化度、アクリレート基量、水酸基量、及びアセチル基量、は、

20

以下のようにして求めることができる。
即ち、¹H NMR測定によって、アセタールのメチル又はメチレン部位、アクリレート基のメチル部位、水酸基及びアセチル基のメチル部位のプロトンピーク面積比からmol含有率を算出する。

【0 2 3 0】

上記ポリビニルアセタールの重量平均分子量としては、18,000 ~ 150,000が好ましい。

【0 2 3 1】

上記ポリビニルアセタールの溶解度パラメータ(SP値ともいう)は、17.5 MPa^{1/2} ~ 20.0 MPa^{1/2}であることが好ましく、18.0 MPa^{1/2} ~ 19.5 MPa^{1/2}であることがより好ましい。

30

ここで、本開示における「溶解度パラメータ(単位:(MPa)^{1/2})」は、ハンセン(Hansen)溶解度パラメータを用いるものとする。

ハンセン(Hansen)溶解度パラメータは、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を、分散項 d、極性項 p、水素結合項 hの3成分に分割し、3次元空間に表したものであるが、本開示においては溶解度パラメータ(以降、SP値ともいう)を(単位:(MPa)^{1/2})で表し、下記式を用いて算出される値を用いる。

$$(\text{MPa})^{1/2} = (d^2 + p^2 + h^2)^{1/2}$$

なお、この分散項 d、極性項 p、及び水素結合項 hは、ハンセンやその研究後継者らにより多く求められており、Polymer Handbook (fourth edition)、VII - 698 ~ 711に詳しく掲載されている。また、ハンセンの溶解度パラメータの値の詳細については、Charles M.Hansen著の文献「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press,2007)」に記載されている。

40

本開示において、化合物の部分構造におけるハンセン溶解度パラメータは、コンピュータソフトウェア「Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP ver.4.1.07)」を用いることにより、その化学構造から推算した値を用いることもできる。

また、本開示においては、化合物が付加重合型、重縮合型等のポリマーである場合は、モノマー単位ごとのSP値をモル分率で掛け合わせた総量で示し、化合物がモノマー単位を有しない低分子化合物である場合は、化合物全体のSP値とする。

50

なお、本開示において、ポリマーのSP値は、ポリマーの分子構造からPolymer Handbook (fourth edition)に記載のHoy法により計算してもよい。

【0232】

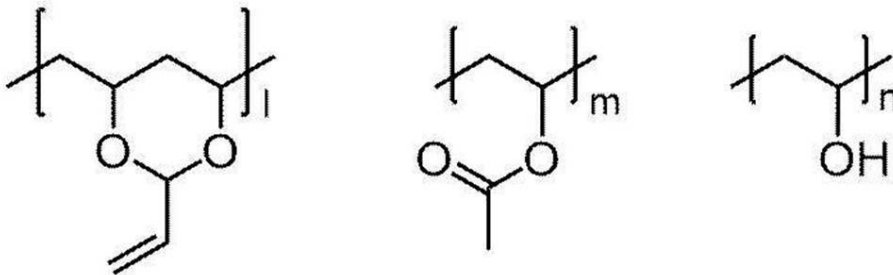
上記ポリビニルアセタールの具体例[P-1~P-3]を以下に挙げるが、本開示に用いられるポリビニルアセタールはこれらに限定されるものではない。

下記構造中、「l」は50mol%~90mol%であり、「m」は0.5mol%~10質量%であり、「n」は5mol%~50mol%であり、「o」は1mol%~15mol%である。

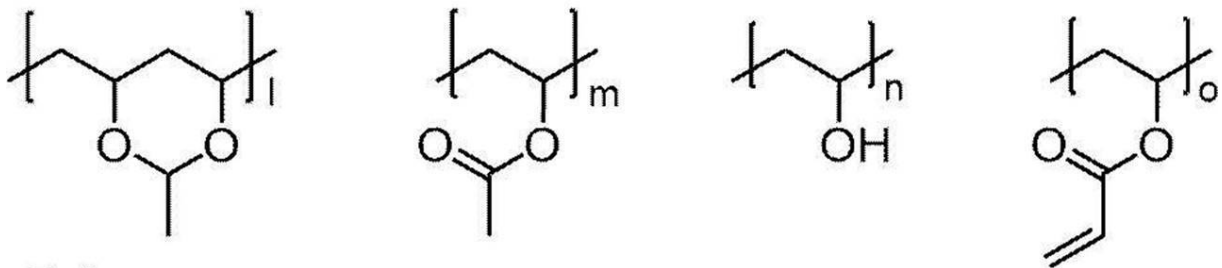
【0233】

【化48】

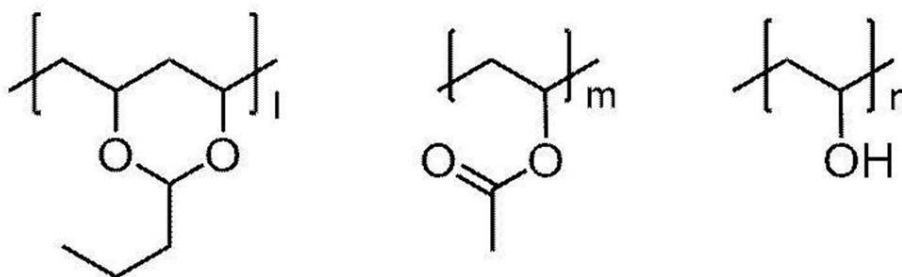
P-1



P-2



P-3



【0234】

上記ポリビニルアセタールとしては、市販品を用いることができる。

ポリビニルアセタールの市販品としては、積水化学工業(株)のエスレックシリーズ(具体的には、エスレック BX-L, BX-1, BX-5, BL-7Z, BM-1, BM-5, BH-6, BH-3等)が挙げられる。

【0235】

バインダーポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0236】

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。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 7 】

- 発色剤 -

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

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

10

【 0 2 3 8 】

このような酸発色剤の例としては、特開 2 0 1 9 - 1 8 4 1 2 号公報の 0 1 8 4 ~ 0 1 9 1 段落に記載された化合物が挙げられる。

【 0 2 3 9 】

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

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

20

【 0 2 4 0 】

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

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

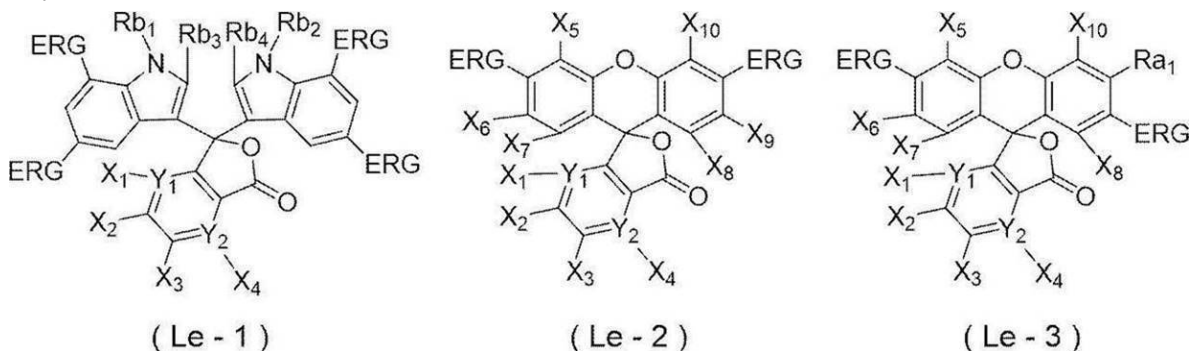
また、上記ロイコ色素としては、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素であることが好ましい。

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

30

【 0 2 4 1 】

【化 4 9】



40

【 0 2 4 2 】

式 (Le - 1) ~ 式 (Le - 3) 中、ERG はそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、X₁ ~ X₄ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアニリノ基を表し、X₅ ~ X₁₀ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表し、Y₁ 及び Y₂ はそれぞれ独立に、C 又は N を表し、Y₁ が N である場合は、X₁ は存在せず、Y₂ が N である場合は、X₄ は存在せず、Ra₁ は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、Rb₁ ~ Rb₄ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

50

【0243】

式(L e - 1) ~ 式(L e - 3)のERGにおける電子供与性基としては、視認性、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、アリールアミノ基、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、アリールアミノ基、又は、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。

10

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

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

20

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

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

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

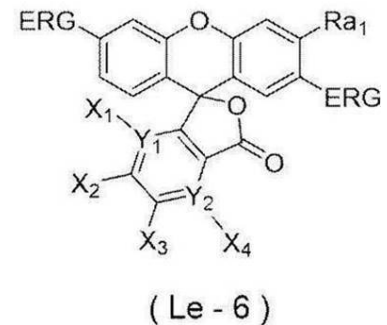
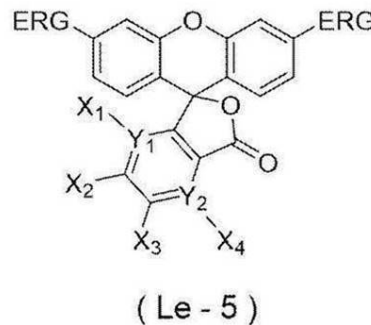
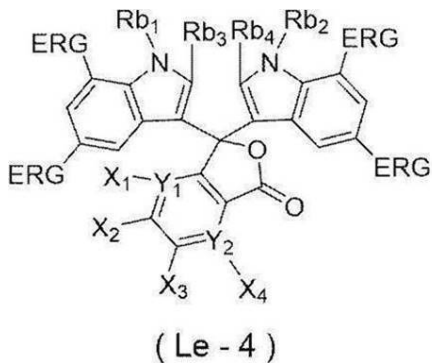
30

【0244】

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

【0245】

【化50】



40

【0246】

式(L e - 4) ~ 式(L e - 6)中、ERGはそれぞれ独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はジアルキルアミノ基を表し

50

、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、 C 又は N を表し、 Y_1 が N である場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 が N である場合は、 X_4 は存在せず、 Ra_1 は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、 $Rb_1 \sim Rb_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0247】

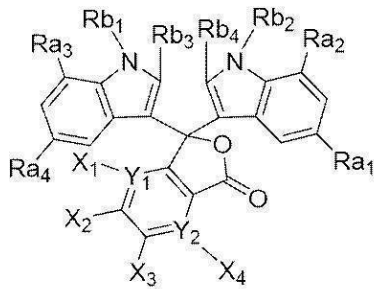
式(Le-4)～式(Le-6)における ERG 、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 $Rb_1 \sim Rb_4$ はそれぞれ、式(Le-1)～式(Le-3)における ERG 、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Ra_1 、及び、 $Rb_1 \sim Rb_4$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0248】

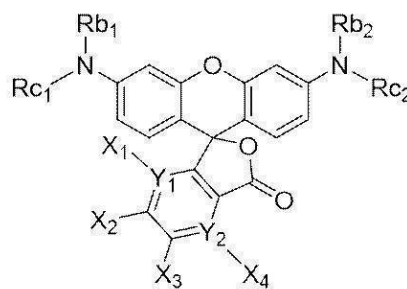
更に、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色素は、下記式(Le-7)～式(Le-9)のいずれかで表される化合物であることが更に好ましく、下記式(Le-8)で表される化合物であることが特に好ましい。

【0249】

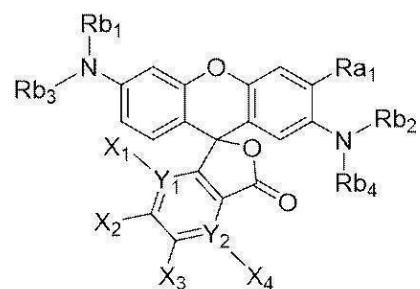
【化51】



(Le-7)



(Le-8)



(Le-9)

【0250】

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

【0251】

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

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

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

式(Le-8)における Rc_1 及び Rc_2 はそれぞれ独立に、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、フェニル基、又は、アルキルフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

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

更に、式(Le-8)において、視認性、及び、露光部の視認性の観点から、 Rb_1 及

10

20

30

40

50

び Rb_2 がそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アルキル基若しくはアルコキシ基が置換したアリール基であることが好ましく、水素原子、又は、アルキル基であることがより好ましい。

【0252】

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

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

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

10

【0253】

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

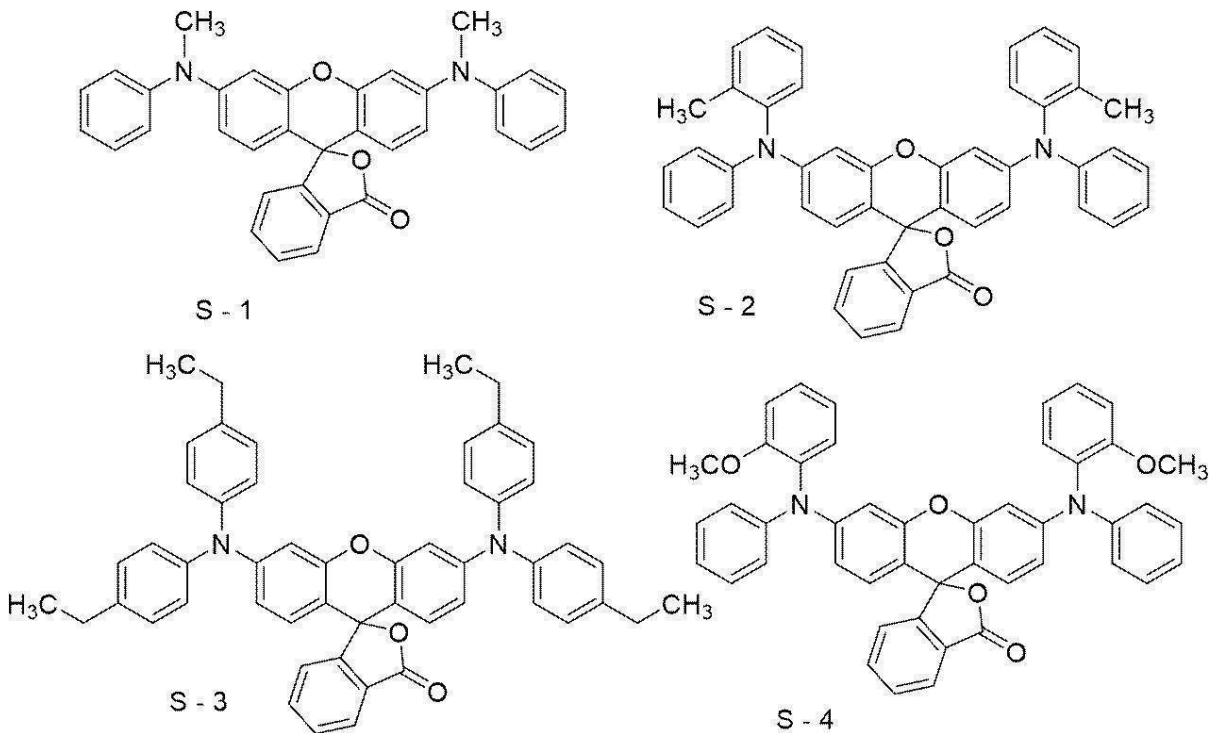
【0254】

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

20

【0255】

【化52】



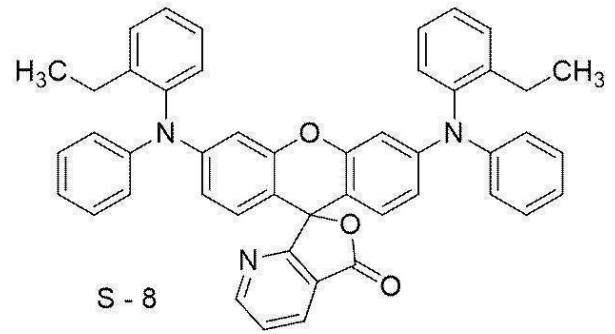
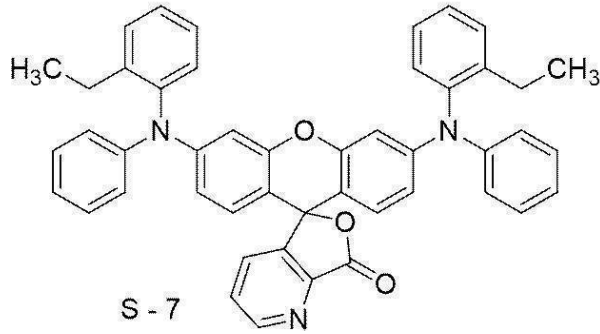
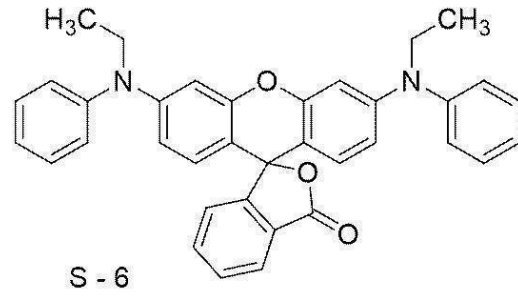
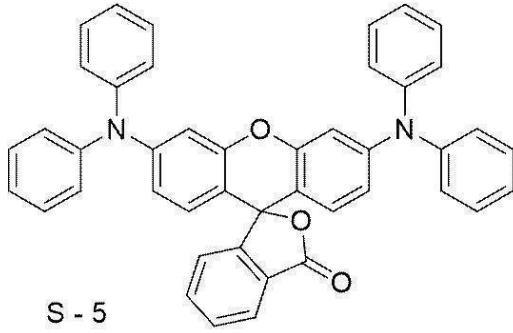
30

40

【0256】

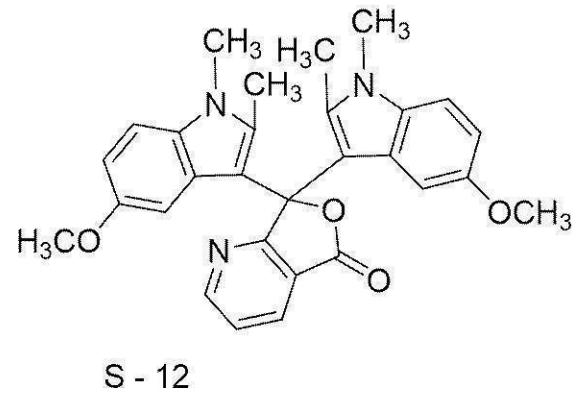
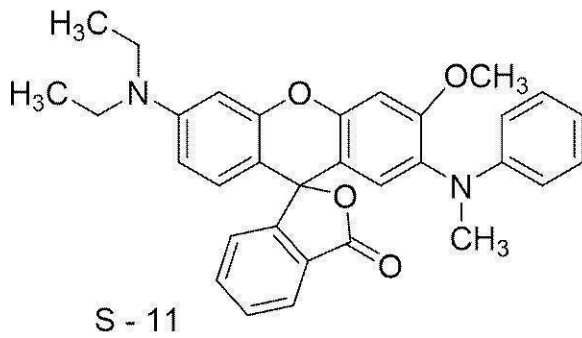
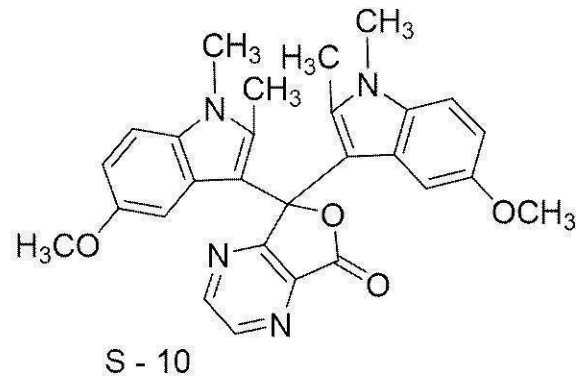
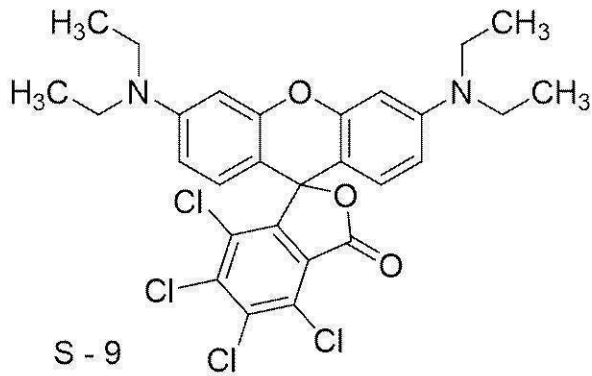
50

【化 5 3】



【 0 2 5 7】

【化 5 4】



【 0 2 5 8】

10

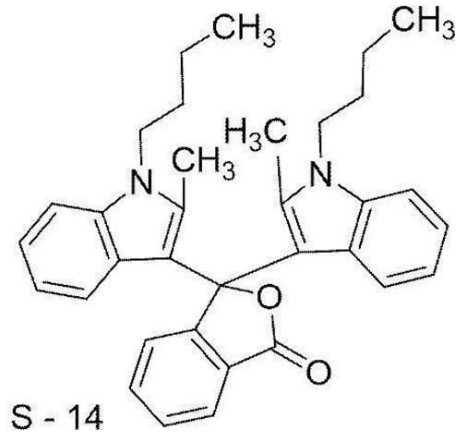
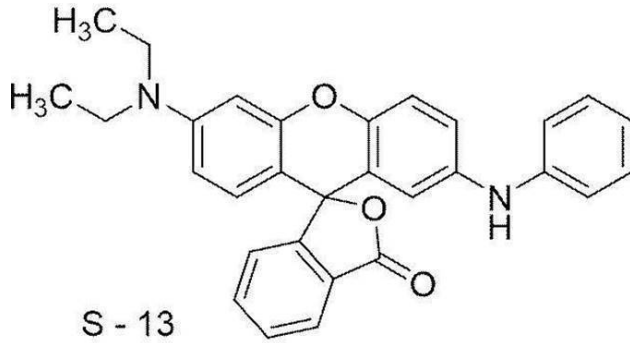
20

30

40

50

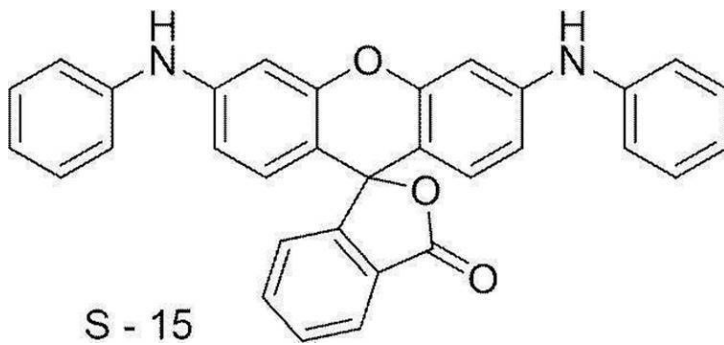
【化55】



10

【0259】

【化56】



20

【0260】

酸発色剤としては上市されている製品を使用することも可能であり、ETAC、RED 500、RED 520、CVL、S-205、BLACK 305、BLACK 400、BLACK 100、BLACK 500、H-7001、GREEN 300、NIRBLACK 78、BLUE 220、H-3035、BLUE 203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-Black XV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）等が挙げられる。これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK 305、BLACK 400、BLACK 100、BLACK 500、H-7001、GREEN 300、NIRBLACK 78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

30

40

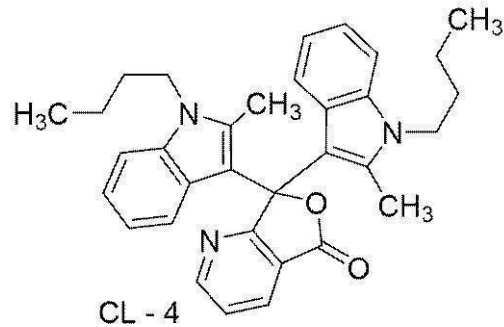
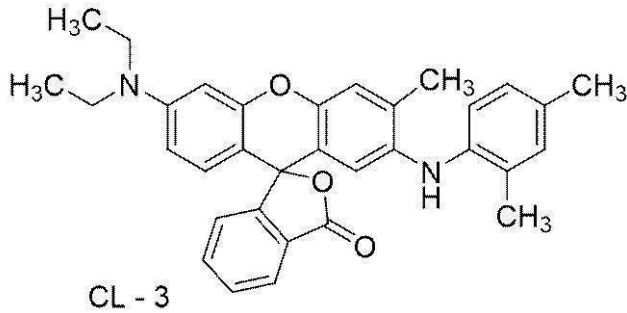
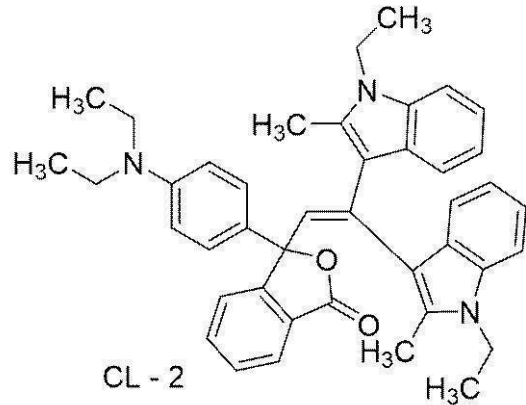
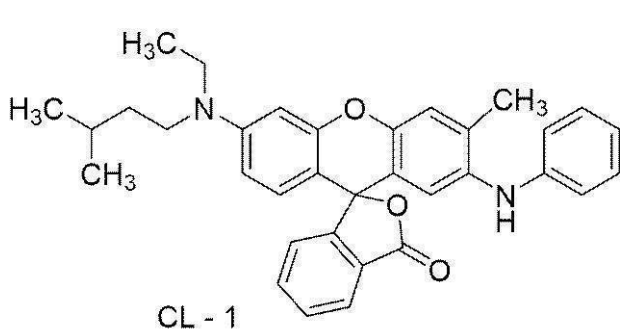
【0261】

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

【0262】

50

【化57】



10

20

【0263】

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

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

【0264】

- 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パーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

30

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。

40

50

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

また、本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層の膜厚は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ 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膜厚は、平版印刷版原版の表面に対して垂直な方向に切断した切片を作製し、上記切片の断面を走査型顕微鏡（SEM）により観察することにより確認される。

【0265】

<最外層>

本開示に係る機上現像型平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層と、最外層とをこの順で有し、上記最外層が、変色性化合物を含む。

また、上記最外層は、機上現像型平版印刷版原版における支持体における画像記録層側の最外層である。

上記最外層は、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、高照度レーザー露光時のアブレーション防止等の機能を有していてもよい。

【0266】

- 変色性化合物 -

また、上記最外層は、変色性化合物を含む。

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

【0267】

本開示に係る平版印刷版原版は、露光部の視認性を高める観点から、エネルギー密度 110 mJ/cm^2 にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、露光前後の明度変化 L が、 2.0 以上であることが好ましく、 3.0 以上であることがより好ましく、 5.0 以上であることが更に好ましく、 8.0 以上であることが特に好ましく、 10.0 以上であることが最も好ましい。

明度変化 L の上限としては、例えば、 20.0 が挙げられる。

また、特に、変色性化合物を含む最外層を有する場合、上記明度変化 L の上記好ましい数値範囲を満たすことが好ましい。

【0268】

明度変化 L の測定は、以下の方法により行う。

平版印刷版原版を、波長 830 nm の赤外線半導体レーザー搭載の富士フイルム グラフィックシステムズ（株）製 Luxel PLATESETTER T-9800 により、出力 99.5% 、外面ドラム回転数 220 rpm 、解像度 $2,400 \text{ dpi}$ (dots per inch、 $1 \text{ inch} = 25.4 \text{ mm}$) の条件（エネルギー密度 110 mJ/cm^2 ）で露光する。露光は 25% 、 50% RH の環境下で行う。

露光前後の平版印刷版原版の明度変化を測定する。

測定には、X-Rite社製分光測色計 Exact を用いる。 $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値（明度）を用い、露光部の L^* 値と露光前の露光部又は未露光部の L^* 値との差の絶対値を明度変化 L とする。

【0269】

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

具体的には、本開示における変色性化合物は、（1）赤外線露光に起因して赤外線露光

10

20

30

40

50

前より可視光領域の吸収が増加する化合物、(2)赤外線露光に起因して可視光領域の吸収を有するようになる化合物、(3)赤外線露光に起因して可視光領域に吸収を有しないようになる化合物が挙げられる。

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

【0270】

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

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

10

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

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

【0271】

以下、変色性化合物の一例である分解性化合物について説明する。

20

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

より具体的には、分解性化合物は、赤外線露光に起因して分解し、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。

【0272】

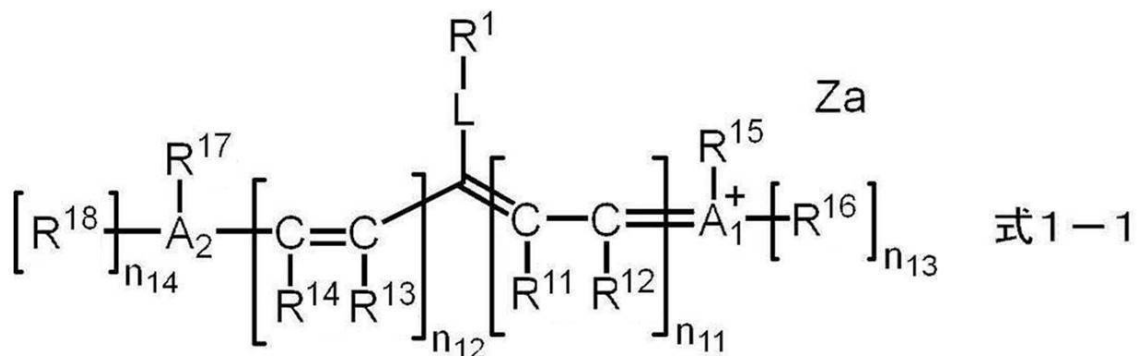
分解性化合物は、露光部の視認性を高める観点から、赤外線露光により分解する基(具体的には、下記式1-1~式1-7におけるR¹)を有する、シアニン色素であることが好ましい。

30

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

【0273】

【化58】



40

【0274】

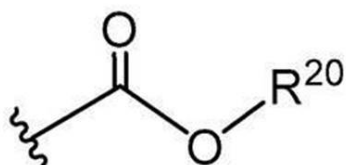
式1-1中、R¹は下記式2-1~式4-1のいずれかで表される基を表し、R¹¹~R¹⁸はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、-R^a、-OR^b、-SR^c、又は、-

50

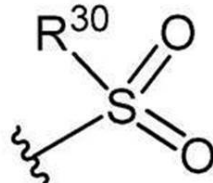
NR^dR^e を表し、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 及び複数の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は、窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} はそれぞれ独立に、0又は1を表し、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-\text{NR}^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオンを表す。

【0275】

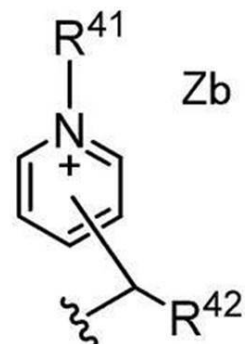
【化59】



式2-1



式3-1



式4-1

【0276】

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

【0277】

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

【0278】

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

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

【0279】

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

R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。

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

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

R^{20} としては、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

【0280】

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

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

10

20


30

40

50

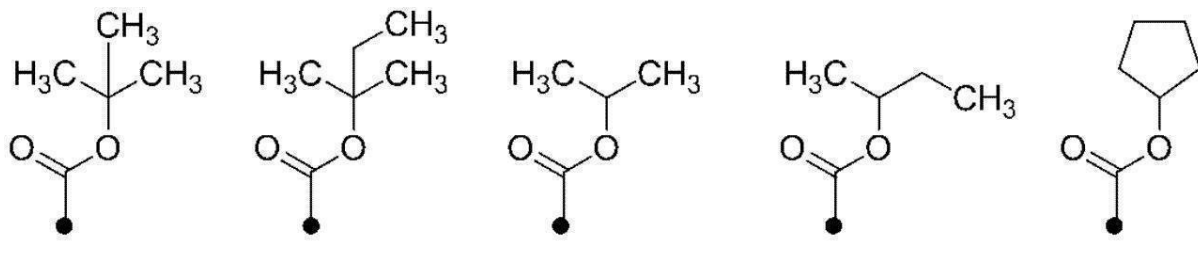
ましい。

【0281】

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

【0282】

【化60】



10

【0283】

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

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

【0284】

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

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


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

30

【0285】

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

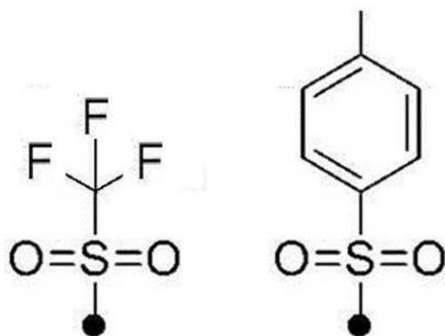
【0286】

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

【0287】

40

【化 6 1】



10

【0288】

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

R^{41} 又は R^{42} で表されるアルキル基及びアリール基としては、式 2 中の R^{20} で表されるアルキル基及びアリール基と同様であり、好ましい態様も同様である。

R^{41} としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

R^{42} としては、分解性、及び、視認性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

20

【0289】

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{41} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

分解性、及び、視認性の観点から、 R^{42} で表されるアルキル基としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基であることが好ましく、第三級アルキル基であることが好ましい。

また、分解性、及び、視認性の観点から、 R^{42} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3 ~ 10 の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 3 ~ 6 の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又は、tert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

30

【0290】

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

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

【0291】

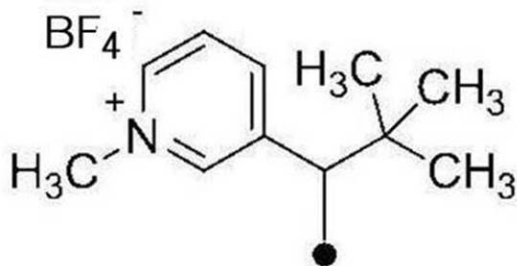
以下に、上記式 4 - 1 で表される基の具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、● は式 1 - 1 中の L で表される基との結合部位を表す。

40

【0292】

50

【化 6 2】



10

【0293】

式 1 - 1 において、L は、酸素原子、又は $-NR^{10}$ が好ましく、酸素原子が特に好ましい。

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

アルキル基の中では、メチル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

$-NR^{10}$ における R^{10} がアリール基の場合、炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基が更に好ましい。また、これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

20

【0294】

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

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

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

上記炭化水素基としては、アルキル基が特に好ましい。

【0295】

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

30

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

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

アルキル基の中で、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。

40

【0296】

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

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

【0297】

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

50

中でも、Lが結合する炭素原子と結合する炭素原子に結合するR¹¹及びR¹³は、アルキル基が好ましく、両者が連結して環を形成することがより好ましい。上記形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環、インドール環等の多環が挙げられる。

また、A₁⁺が結合する炭素原子に結合するR¹²はR¹⁵又はR¹⁶（好ましくはR¹⁶）と連結して環を形成することが好ましく、A₂が結合する炭素原子に結合するR¹⁴はR¹⁷又はR¹⁸（好ましくはR¹⁸）と連結して環を形成することが好ましい。

【0298】

式1-1において、n₁₃は1であり、R¹⁶は、-R^a（即ち炭化水素基）であることが好ましい。

10

また、R¹⁶は、A₁⁺が結合する炭素原子に結合するR¹²と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドリウム環、ピリリウム環、チオピリリウム環、ベンゾオキサゾリン環、又はベンゾイミダゾリン環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドリウム環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

式1-1において、n₁₄は1であり、R¹⁸は、-R^a（即ち炭化水素基）であることが好ましい。

また、R¹⁸は、A₂が結合する炭素原子に結合するR¹⁴と連結して環を形成することが好ましい。形成される環としては、インドール環、ピラン環、チオピラン環、ベンゾオキサゾール環、又はベンゾイミダゾール環が好ましく、露光部の視認性を高める観点から、インドール環がより好ましい。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

20

式1-1におけるR¹⁶及びR¹⁸は同一の基であることが好ましく、それぞれが環を形成する場合、A₁⁺及びA₂を除き、同一の構造の環を形成することが好ましい。

【0299】

式1-1におけるR¹⁵及びR¹⁷は同一の基であることが好ましい。また、R¹⁵及びR¹⁷は、-R^a（即ち炭化水素基）であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、置換アルキル基であることが更に好ましい。

【0300】

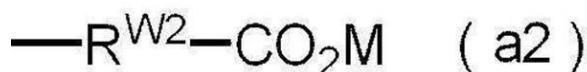
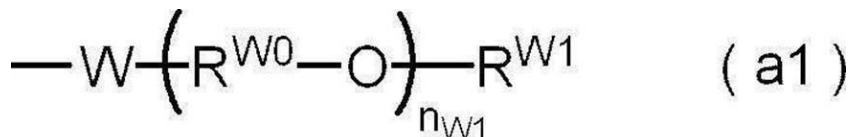
式1-1により表される化合物において、水溶性を向上させる観点からは、R¹⁵及びR¹⁷は置換基アルキル基であることが好ましい。

30

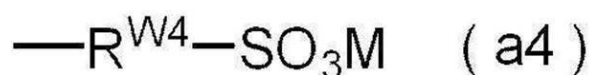
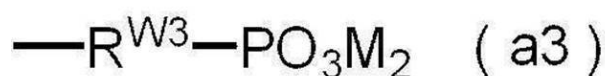
R¹⁵又はR¹⁷で表される置換アルキル基としては、下記式(a1)~式(a4)のいずれかで表される基が挙げられる。

【0301】

【化63】



40



【0302】

式(a1)~式(a4)中、R^{W0}は炭素数2~6のアルキレン基を表し、Wは単結合

50

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

【0303】

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

10

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

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

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

【0304】

20

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

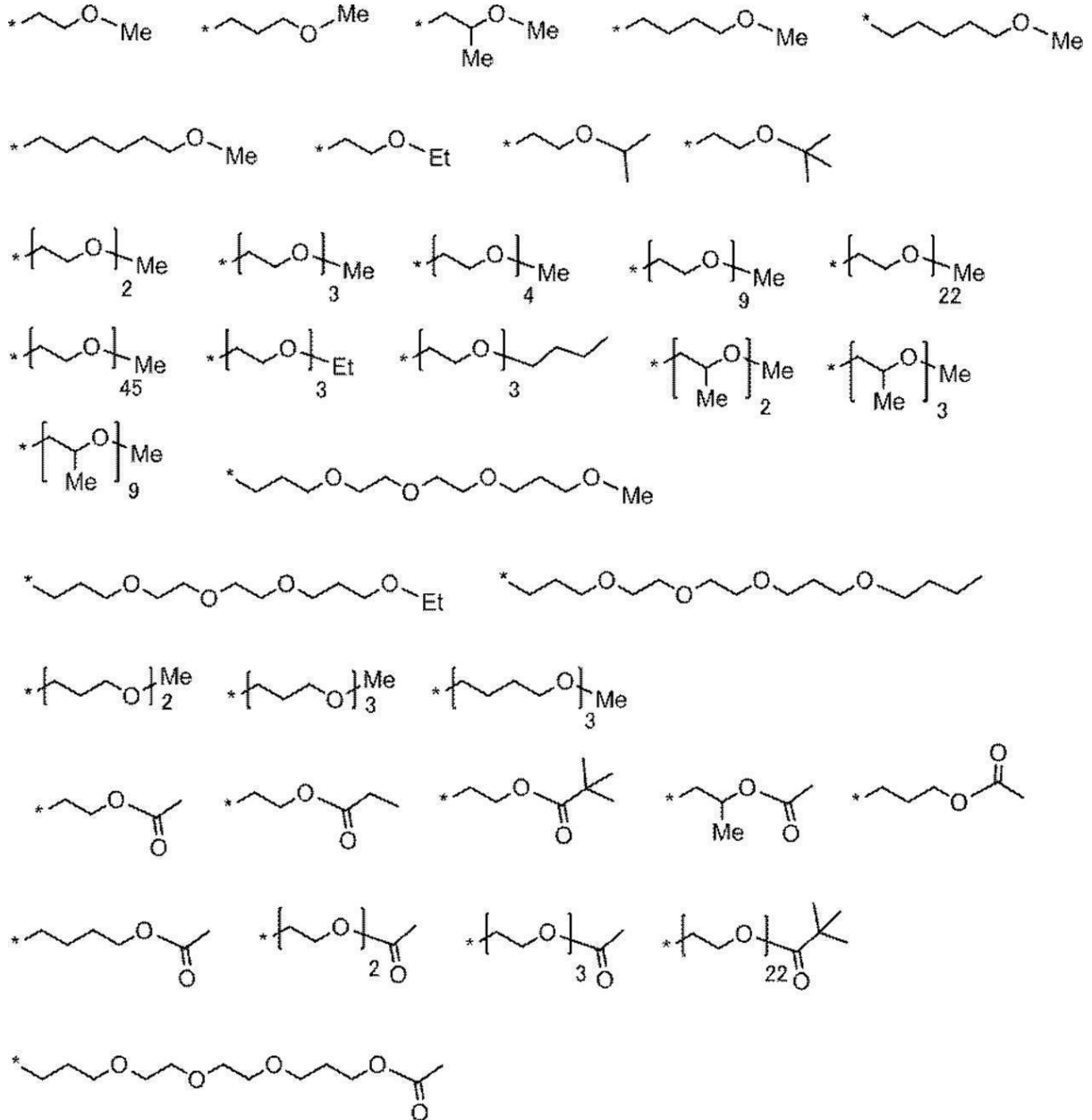
【0305】

30

40

50

【化64】



10

20

30

【0306】

式(a2)~式(a4)において、 R^{W2} ~ R^{W4} で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチレン基、*n*-ドデシレン基等が挙げられ、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、又は、*n*-ブチレン基が好ましく、エチレン基、又は、*n*-プロピレン基が特に好ましい。

40

式(a3)において、2つ存在するMは同じでも異なってもよい。

【0307】

式(a2)~式(a4)において、Mで表されるオニウム基としては、アンモニウム基、ヨードニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等が挙げられる。

式(a2)における CO_2M 、式(a2)における PO_3M_2 、及び式(a4)における SO_3M は、いずれもMが解離したアニオン構造を有していてもよい。アニオン構造の対カチオンは、 A_1^+ であってもよいし、式1-1中の R^1-L に含まれるカチオンであってもよい。

【0308】

50

式(a1)~式(a4)で表される基の中で、式(a1)、式(a2)、又は式(a4)で表される基が好ましい。

【0309】

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

【0310】

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

式1-1における A_1 及び A_2 は同一の原子であることが好ましい。

【0311】

式1-1における Z_a は、電荷を中和する対イオンを表す。

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

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

Z_a が対アニオンである場合、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、テトラフルオロボレートイオンが好ましい。

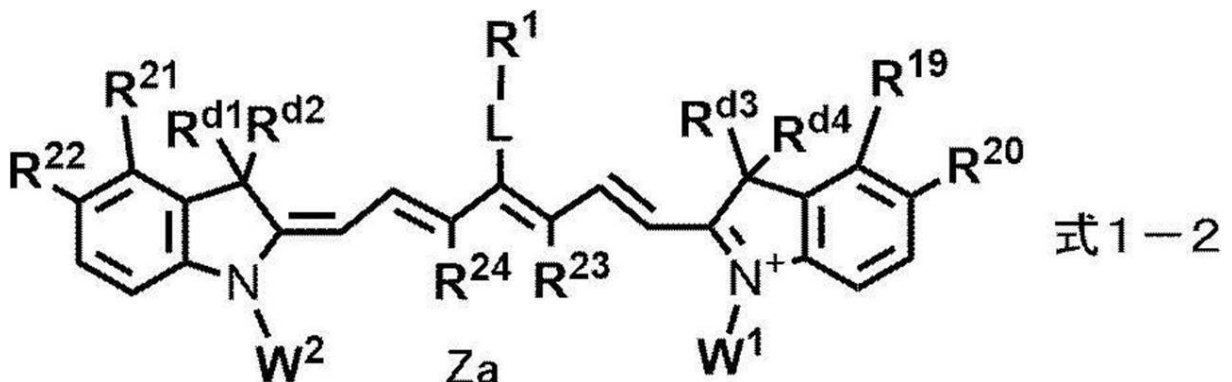
Z_a が対カチオンである場合、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンがより好ましい。

【0312】

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

【0313】

【化65】



【0314】

式1-2中、 R^1 は上記式2-1~式4-1のいずれかで表される基を表し、 R^{19} ~ R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、水素原子、又は、 $-R^a$ を表し、 R^a ~ R^e はそれぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-NR^{10}$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 R^{d1} ~ R^{d4} 、 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル

10

20

30

40

50

基を表し、Z aは電荷を中和する対イオンを表す。

【0315】

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

【0316】

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

より具体的には、R¹⁹及びR²¹は、水素原子、又は-R^aであることが好ましい。

また、R²⁰及びR²²は、水素原子、-R^a、-OR^b、又は-CNであることが好ましい。

R¹⁹~R²²で表される-R^aとしては、アルキル基、又はアルケニル基が好ましい。

R¹⁹~R²²のすべてが-R^aである場合、R¹⁹とR²⁰及びR²¹とR²²が連結して単環又は多環を形成することが好ましい。

R¹⁹とR²⁰又はR²¹とR²²が連結して形成される環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0317】

式1-2において、R²³とR²⁴は、連結して単環又は多環を形成していることが好ましい。

R²³とR²⁴が連結して形成される環としては、単環であってもよく、多環であってもよい。形成される環として、具体的には、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等の単環、及び、インデン環等の多環が挙げられる。

【0318】

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

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

【0319】

式1-2において、W¹及びW²はそれぞれ独立に、式1-2で表される化合物に水溶性を高める観点から、置換アルキル基であることが好ましい。

W¹及びW²で表される置換アルキル基としては、式1-1における式(a1)~式(a4)のいずれかで表される基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

また、W¹及びW²はそれぞれ独立に、機上現像性の観点から、置換基を有するアルキル基であり、かつ、上記置換基として、-OCH₂CH₂-、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、又は、カルボキシ基の塩を少なくとも有する基であることが好ましい。

【0320】

Z aは、分子内の電荷を中和する対イオンを表す。

R¹⁹~R²²、R²³~R²⁴、R^{d1}~R^{d4}、W¹、W²、及び、R¹-Lの全てが電荷的に中性の基であれば、Z aは一価の対アニオンとなる。但し、R¹⁹~R²²、R²³~R²⁴、R^{d1}~R^{d4}、W¹、W²、及び、R¹-Lは、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、R¹⁹~R²²、R²³~R²⁴、R^{d1}~R^{d4}、W¹、W²、及び、R¹-Lに2以上のアニオン構造を有する場合、Z aは対カチオンにもなり得る。

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

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

【0321】

分解性化合物としてのシアニン色素は、分解性、及び、視認性の観点から、下記式1-

10

20

30

40

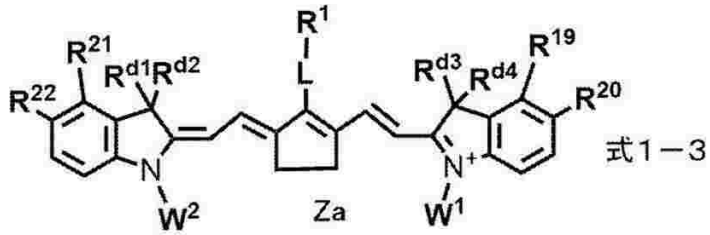
50

3 ~ 式 1 - 7 のいずれかで表される化合物であることが更に好ましい。

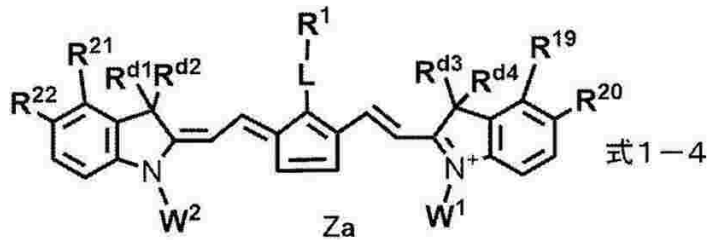
特に、分解性、及び、視認性の観点から、式 1 - 3、式 1 - 5、及び式 1 - 6 のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

【 0 3 2 2 】

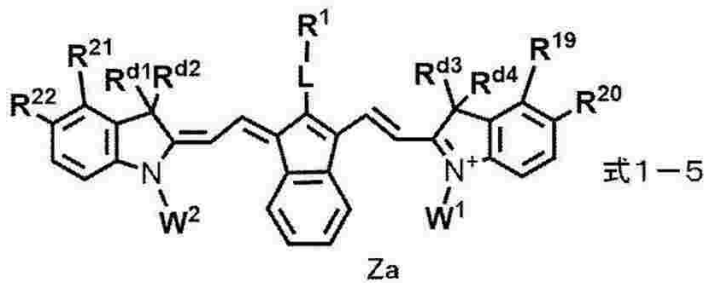
【 化 6 6 】



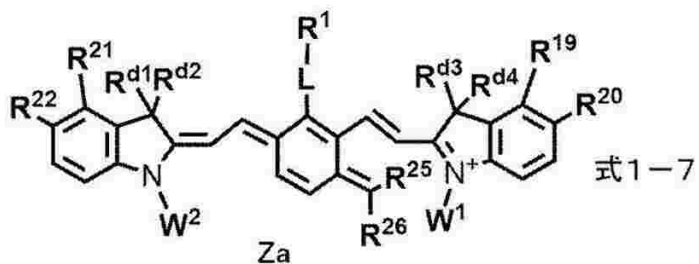
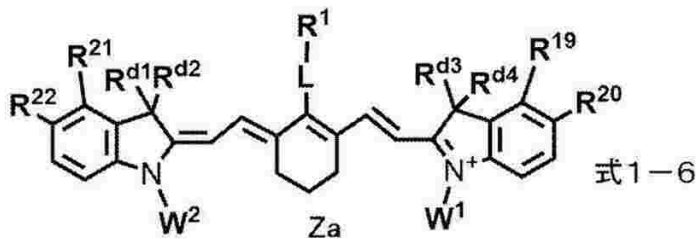
10



20



30



40

【 0 3 2 3 】

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

50

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

【0324】

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

式1-7における R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

10

【0325】

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

【0326】

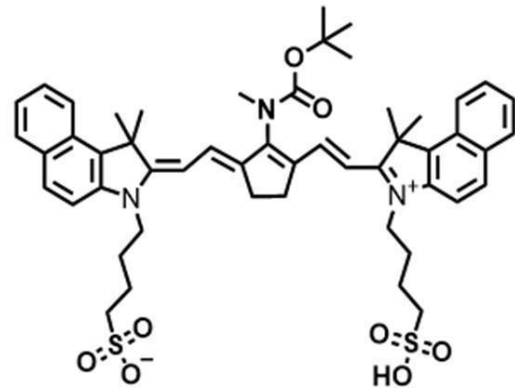
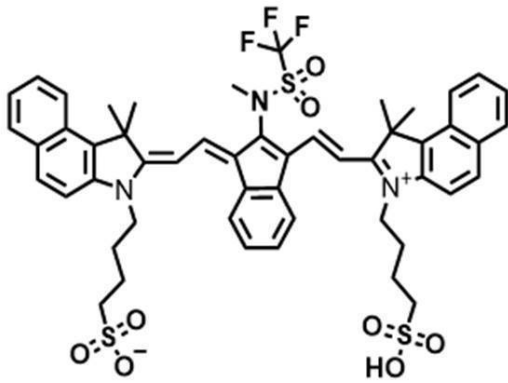
20

30

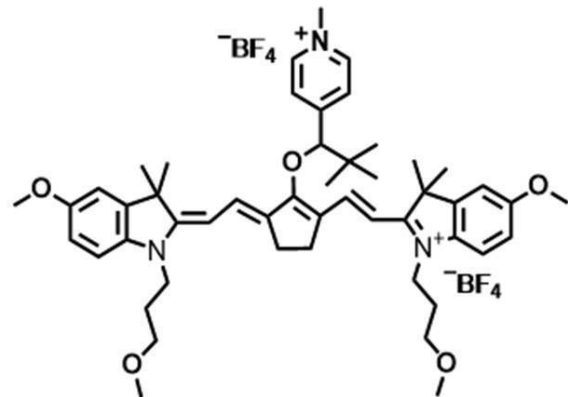
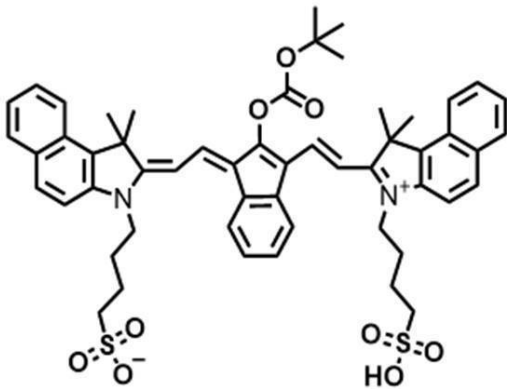
40

50

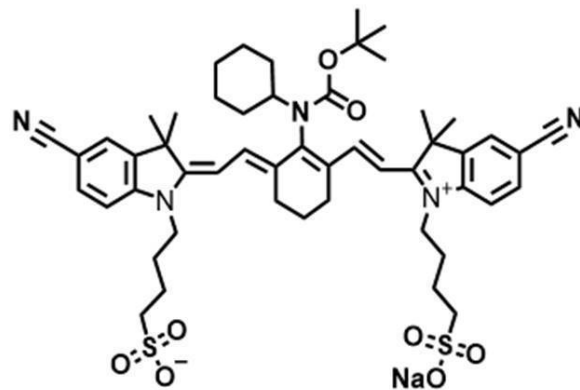
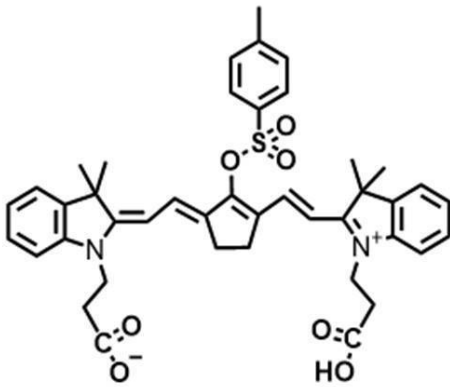
【化 6 7】



10



20



30

【 0 3 2 7 】

また、分解性化合物であるシアニン色素としては、国際公開第 2 0 1 9 / 2 1 9 5 6 0 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。

【 0 3 2 8 】

また、上記変色性化合物は、酸発色剤を含んでいてもよい。

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

【 0 3 2 9 】

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

40

50

てもよい。

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

【0330】

最外層中の変色性化合物の含有量は、視認性の観点から、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、1.00質量%～20質量%が更に好ましい。

【0331】

上記最外層の上記変色性化合物の含有量 M^X と上記画像記録層の上記赤外線吸収剤の含有量 M^Y との比 M^X/M^Y が、視認性の観点から、0.1以上であることが好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上3.0以下が特に好ましい。

10

【0332】

- 水溶性ポリマー -

上記最外層は、現像除去性（より好ましくは、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、70、100gの純水に対して1g以上溶解し、かつ、70、100gの純水に対して1gのポリマーが溶解した溶液を25に冷却しても析出しないポリマーをいう。

最外層に用いられる水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、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。

20

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。

【0333】

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

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

30

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。

【0334】

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

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

【0335】

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

【0336】

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

40

【0337】

- その他の成分 -

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

以下、その他の成分について説明する。

【0338】

<< 疎水性ポリマー >>

上記最外層は、疎水性ポリマーを含むことが好ましい。

50

疎水性ポリマーとは、70、100gの純水に対する1g未満で溶解するか、又は、溶解しないポリマーをいう。

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

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

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

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

10

【0339】

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

【0340】

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%~80質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましい。

【0341】

<<酸発生剤>>

上記最外層は、変色性化合物として酸発色剤を用いる場合に、酸発生剤を含むことが好ましい。

20

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

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

【0342】

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

酸発生剤として好適なオニウム塩の具体例は、国際公開第2016/047392号の段落0121~段落0124に記載された化合物が挙げられる。

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

30

【0343】

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

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

【0344】

上記最外層は、既述の成分以外にも、感脂化剤、無機層状化合物、界面活性剤等の公知の添加物を含有してもよい。

40

【0345】

最外層は、公知の方法で塗布され、乾燥することで形成される。

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、 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ が特に好ましい。

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。

【0346】

上記最外層の膜厚は、後述する画像記録層の膜厚に対し、0.1倍~5.0倍であることが好ましく、0.2倍~3.0倍であることがより好ましい。

【0347】

50

最外層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させるための界面活性剤、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。

【0348】

<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。

【0349】

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。

10

【0350】

図1は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。

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

20

【0351】

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、10nmを超え100nm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10nm~1,000nm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20nm~2,000nm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、15nm~100nmであり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、13nm以下であることが好ましい。

30

【0352】

- 陽極酸化皮膜 -

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。

【0353】

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。

40

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、400x600nm²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

50

た値である。

なお、マイクロポア 2 2 a の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

【 0 3 5 4 】

マイクロポア 2 2 a の形状は特に制限されず、図 1 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 2 2 a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

【 0 3 5 5 】

支持体（ 1 ）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 1 2 b が、アルミニウム板 1 8 と、大径孔部 2 4 と小径孔部 2 6 とから構成されるマイクロポア 2 2 b を有する陽極酸化皮膜 2 0 b とを含む形態であってもよい。

例えば、陽極酸化皮膜 2 0 b 中のマイクロポア 2 2 b は、陽極酸化皮膜表面から深さ 1 0 n m ~ 1 0 0 0 n m（深さ D：図 2 参照）の位置までのびる大径孔部 2 4 と、大径孔部 2 4 の底部と連通し、連通位置から更に深さ 2 0 n m ~ 2 , 0 0 0 n m の位置までのびる小径孔部 2 6 とから構成される。具体的には、例えば、特開 2 0 1 9 - 1 6 2 8 5 5 号公報の段落 0 1 0 7 ~ 0 1 1 4 に記載の態様を使用することができる。

【 0 3 5 6 】

- 支持体の製造方法 -

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。

【 0 3 5 7 】

<<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 2 0 1 9 - 1 6 2 8 5 5 号公報の段落 0 0 8 6 ~ 0 1 0 1 に記載された方法で行うことができる。

【 0 3 5 8 】

<<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、1 0 0 g / L ~ 3 0 0 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 ~ 7 0（好ましくは 1 0 ~ 6 0）、電流密度 0 . 5 A / d m² ~ 6 0 A / d m²（好ましくは 1 A / d m² ~ 6 0 A / d m²）、電圧 1 V ~ 1 0 0 V（好ましくは 5 V ~ 5 0 V）、電解時間 1 秒 ~ 1 0 0 秒（好ましくは 5 秒 ~ 6 0 秒）、及び、皮膜量 0 . 1 g / m² ~ 5 g / m²（好ましくは 0 . 2 g / m² ~ 3 g / m²）が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 3 5 9 】

<< 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。

【 0 3 6 0 】

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 - 4 5 8 8 5 号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平 6 - 3 5 1 7 4 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。

10

【 0 3 6 1 】

< 下塗り層 >

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわずに現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有する。

【 0 3 6 2 】

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

20

【 0 3 6 3 】

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

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

30

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

【 0 3 6 4 】

具体的には、特開平 1 0 - 2 8 2 6 7 9 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 - 3 0 4 4 4 1 号公報に記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開 2 0 0 5 - 2 3 8 8 1 6 号、特開 2 0 0 5 - 1 2 5 7 4 9 号、特開 2 0 0 6 - 2 3 9 8 6 7 号、特開 2 0 0 6 - 2 1 5 2 6 3 号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

40

より好ましいものとして、特開 2 0 0 5 - 1 2 5 7 4 9 号及び特開 2 0 0 6 - 1 8 8 0 3 8 号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

【 0 3 6 5 】

下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0 . 1 m m o l ~ 1 0 . 0 m m o l 、より好ましくは 0 . 2 m m o l

50

～ 5 . 5 m m o l である。

下塗り層に用いられるポリマーの重量平均分子量 (M w) は、 5 , 0 0 0 以上が好ましく、 1 万 ~ 3 0 万がより好ましい。

【 0 3 6 6 】

- 親水性化合物 -

下塗り層は、現像性の観点から、親水性化合物を含むことが好ましい。

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

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

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

【 0 3 6 7 】

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

また、親水性化合物、好ましくはヒドロキシカルボン酸又はその塩は、傷汚れ抑制性の観点から、上記アルミニウム支持体上の層に含まれることが好ましい。また、上記アルミニウム支持体上の層は、画像記録層が形成されている側の層であることが好ましく、また、上記アルミニウム支持体と接する層であることが好ましい。

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

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

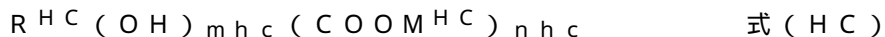
また、本開示に係る平版印刷版原版において、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面が、少なくともヒドロキシカルボン酸又はその塩を含む組成物 (例えば、水溶液等) により表面処理される態様も好ましく挙げられる。上記態様である場合、処理されたヒドロキシカルボン酸又はその塩は、アルミニウム支持体と接する画像記録層側の層 (例えば、画像記録層又は下塗り層) に含まれた状態で少なくとも一部を検出することができる。

下塗り層等のアルミニウム支持体と接する画像記録層側の層にヒドロキシカルボン酸又はその塩を含むことにより、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面を親水化することができ、また、アルミニウム支持体の画像記録層側の表面における空中水滴法による水との接触角を 1 1 0 ° 以下と容易にすることができ、傷汚れ抑制性に優れる。

【 0 3 6 8 】

ヒドロキシカルボン酸とは、 1 分子中に 1 個以上のカルボキシ基と 1 個以上のヒドロキシ基とを有する有機化合物の総称のことであり、ヒドロキシ酸、オキシ酸、オキシカルボン酸、アルコール酸とも呼ばれる (岩波理化学辞典第 5 版、 (株) 岩波書店発行 (1 9 9 8) 参照) 。

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



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

【 0 3 6 9 】

10

20

30

40

50

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

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アルキレン基、アルカントリイル基、アルカントテトライル基、アルカンペンタイル基、アルケニレン基、アルケントリイル基、アルケントテトライル基、アルケンペンタイル基、アルキニレン基、アルキントリイル基、アルキンテトライル基、アルキンペンタイル基等、芳香族炭化水素から誘導される $mhc + nhc$ 価の基、例えば、アリーレン基、アレーン
10 トリイル基、アレーンテトライル基、アレーンペンタイル基等が挙げられる。ヒドロキシル基及びカルボキシル基以外の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノ
ニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタ
20 デシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチル
ヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボル
ニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェ
ノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ベンジル基、フェ
ネチル基、*o*-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、*p*-メチルベ
ンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メ
チルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3
-ブチニル基、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチ
ル基、クメニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、
アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エ
トキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。また、
連結基は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子よりなる
群から選ばれる少なくとも1種の原子により構成されるもので、その原子数は好ましく
は1~50である。具体的には、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換
アリーレン基などが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合、エーテル結合、ウレタン
30 結合、ウレア結合及びエステル結合のいずれかで複数連結された構造を有していてもよい。

【0370】

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

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

mhc と nhc との総数は、3以上が好ましく、3~8がより好ましく、4~6が更に好ましい。

【0371】

上記ヒドロキシカルボン酸又はその塩は、分子量が600以下であることが好ましく、
40 500以下であることがより好ましく、300以下であることが特に好ましい。また、上記分子量は、76以上であることが好ましい。

上記ヒドロキシカルボン酸、又は、上記ヒドロキシカルボン酸の塩を構成するヒドロキシカルボン酸は、具体的には、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、ヒドロ
キシ酪酸(2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、*o*-ヒドロキシ酪酸等)、リンゴ
酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パント
イン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、モノヒド
ロキシ安息香酸誘導体(サリチル酸、クレオソート酸(ホモサリチル酸、ヒドロキシ(メ
チル)安息香酸)、バニリン酸、シリング酸等)、ジヒドロキシ安息香酸誘導体(ピロカ
テク酸、レソルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸等)、トリヒドロ
50

キシ安息香酸誘導体（没食子酸等）、フェニル酢酸誘導体（マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸等）、ヒドロケイヒ酸誘導体（メリロト酸、フロレット酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸、セレブロン酸、カルミン酸等）等が挙げられる。

【0372】

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

10

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

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

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

中でも、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グルコン酸が特に好ましい。

【0373】

親水性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

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

20

【0374】

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

【0375】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。

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

30

【0376】

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。

【0377】

（平版印刷版の作製方法及び、平版印刷方法）

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

40

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

【0378】

<露光工程>

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

50

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

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

【0379】

<機上現像工程>

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

以下に、機上現像方式について説明する。

【0380】

〔機上現像方式〕

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

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

【0381】

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

【0382】

<印刷工程>

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

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

【0383】

本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印

10

20

30

40

50

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】

【0384】

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(Mw)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。

【0385】

(実施例1～18、並びに、比較例1及び2)

<支持体A及びBの作製>

<<処理A及びB>>

(A-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%及びアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5g/m²であった。

【0386】

(A-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理(第1デスマット処理)

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

【0387】

(A-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度14g/L、アルミニウムイオン濃度13g/L、及び、硫酸濃度3g/Lの電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は30であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で75A/dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で450C/dm²であり、電解処理は112.5C/dm²ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

【0388】

(A-d) アルカリエッチング処理

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

【0389】

(A-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

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

【0390】

(A-f) 第1段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

【0391】

(A-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度40、カセイソーダ濃度5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に表1に示す時間条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0392】

(A-h) 第2段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。なお、表1に示すように、表面処理Bでは第2段階の陽極酸化処理を行わなかった。

【0393】

10

20

30

40

50

【表 1】

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

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

【0394】

< 支持体 C ~ E の作製 >

<< 表面処理 C >>

(C - a) 機械的粗面化処理 (ブラシグレイン法)

図5に示したような装置を使って、パミスの懸濁液 (比重 1.1 g/cm³) を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。図5において、1はアルミニウム板、2及び4はローラ状ブラシ (本実施例において、束植ブラシ)、3は研磨スラリー液、5、6、7及び8は支持ローラである。

10

20

30

40

50

機械的粗面化処理は、研磨材のメジアン径 (μm) を $30\ \mu\text{m}$ 、ブラシ本数を 4 本、ブラシの回転数 (rpm) を $250\ \text{rpm}$ とした。束植ブラシの材質は $6 \cdot 10$ ナイロンで、ブラシ毛の直径 $0.3\ \text{mm}$ 、毛長 $50\ \text{mm}$ であった。ブラシは、 $300\ \text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($200\ \text{mm}$) の距離は $300\ \text{mm}$ 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 $10\ \text{kW}$ 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。

【0395】

(C - b) アルカリエッチング処理

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

【0396】

(C - c) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硝酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的な粗面化に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は 35 であった。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

【0397】

(C - d) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解 $60\ \text{Hz}$ の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度 35 、硝酸 $10.4\ \text{g}/\text{L}$ 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 $4.5\ \text{g}/\text{L}$ に調整した電解液を用いた。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 $0.8\ \text{ms}$ 、 $duty$ 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 $30\ \text{A}/\text{dm}^2$ 、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流失せた。電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $185\ \text{C}/\text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0398】

(C - e) アルカリエッチング処理

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

【0399】

(C - f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、硫酸濃度 $170\ \text{g}/\text{L}$ 、アルミニウムイオン濃度 $5\ \text{g}/\text{L}$ の液を用いた。その液温は、 30 であった。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

【0400】

(C - g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解 $60\ \text{Hz}$ の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温 35 、塩酸 $6.2\ \text{g}/\text{L}$ 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 $4.5\ \text{g}/\text{L}$ に調整した電解液を用いた。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 $0.8\ \text{ms}$ 、 $duty$ 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 $25\ \text{A}/\text{dm}^2$ であり、塩酸電解における電気量 (C/d

10

20

30

40

50

m²) 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。

【0401】

(C-h) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 50 でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、0.1 g / m² であった。

【0402】

(C-i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

次に、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。具体的には、陽極酸化処理工程で発生した廃液 (硫酸 170 g / L 水溶液中にアルミニウムイオン 5 g / L を溶解) を用い、液温 35 で 4 秒間デスマット処理を行った。デスマット液はスプレーにて吹き付けて 3 秒間デスマット処理を行った。

【0403】

(C-j) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 6 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。表 1 に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。なお、陽極酸化処理装置 610 において、アルミニウム板 616 は、図 6 中矢印で示すように搬送される。電解液 618 が貯溜された給電槽 612 にてアルミニウム板 616 は給電電極 620 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 においてローラ 622 によって上方に搬送され、ニップローラ 624 によって下方に方向変換された後、電解液 626 が貯溜された電解処理槽 614 に向けて搬送され、ローラ 628 によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板 616 は、電解電極 630 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化処理装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624 及びローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部において、上記ローラ 622、624 及び 628 により、山型及び逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

【0404】

(C-k) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 35、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液に表 1 に示す条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0405】

(C-l) 第 2 段階の陽極酸化処理

図 6 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。表 2 に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

【0406】

(C-m) 第 3 段階の陽極酸化処理

図 6 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 3 段階の陽極酸化処理を行った。表 2 に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

【0407】

<< 表面処理 D >> :

〔大径孔部及び小径孔部を有する支持体〕

(D-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ (水酸化ナトリウム) 濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 70 でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗

10

20

30

40

50

面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 1.0 g/m^2 であった。

【0408】

(D - b) 酸性水溶液中でのデスマット処理 (第1デスマット処理)

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

【0409】

(D - c) 塩酸水溶液中での電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L 、アルミニウムイオン濃度 13 g/L 、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電解粗面化処理を行った。電解液の液温は 30 であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz 、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は $1:1$ 、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 125 C/dm^2 ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

10

【0410】

(D - d) アルカリエッチング処理

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

20

【0411】

(D - e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0412】

(D - f) 第1段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。表2に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

30

【0413】

(D - g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 35 、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液に表1に示す条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0414】

(D - h) 第2段階の陽極酸化処理

図6に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表2に示す条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜厚の陽極酸化皮膜を形成した。

40

【0415】

以上の表面処理C又はDから、表2及び表3に記載の支持体C~Eを得た。

【0416】

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

50

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

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

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

表2中、成分濃度の欄の「170/5」は、硫酸濃度が170g/Lであり、アルミニウムイオン濃度が5g/Lであることを意味している。また、表2中、温度の単位は、「℃」であり、電流密度の単位は、「A/dm²」であり、時間の単位は、「s」であり、皮膜量の単位は、「g/m²」である。

【0417】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

支持体	表面処理	第一陽極酸化処理						ポアホワイト処理						第2陽極酸化処理					
		液種	液成分	成分濃度	温度	電流密度	時間	被膜量	液成分	液成分	成分濃度	温度	時間	電流密度	時間	被膜量			
支持体 C	C	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	30	1.6	0.25	NaOH5%/Al0.5%	NaOH5%/Al0.5%	35	5	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	17	2.25
支持体 D	D	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	8	4	0.25	NaOH5%/Al0.5%	NaOH5%/Al0.5%	35	3	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	25	3.35
支持体 E	C	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	40	5	5	0.25	NaOH5%/Al0.5%	NaOH5%/Al0.5%	35	3	硫酸	H ₂ SO ₄ /Al	170/5	50	13	17	2.25

10

20

30

40

【 0 4 1 8 】

50

【表 3】

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

【0419】

< 下塗り層 A ~ C の形成方法 >

表 4 に記載の支持体上に、表 4 に記載の下記組成の下塗り層塗布液 A ~ C のいずれかを乾燥塗布量が $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布して 100 のオーブンで 30 秒間乾燥し、下塗り層を形成した。

【0420】

- 下塗り層塗布液 A の組成 -

- ・ポリマー (U-1) [下記構造] : 0.18 部
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 : 0.10 部

10

20

30

40

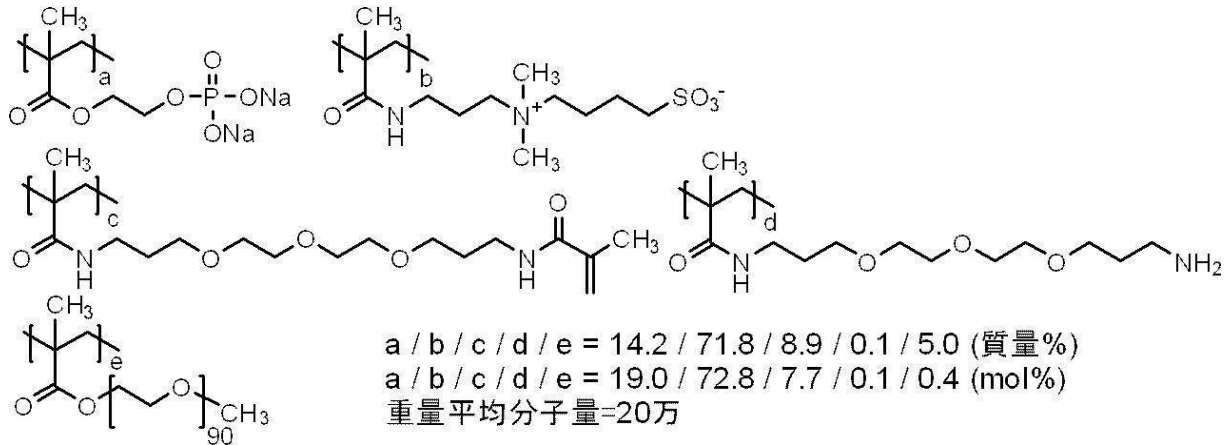
50

・水：61.4部

【0421】

【化68】

(U-1)



10

【0422】

- 下塗り層塗布液Bの組成 -

・ポリマー(U-1)：0.14部

・グルコン酸ナトリウム：0.07部

・界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)：0.0016部

・防腐剤(バイオホープL、ケイ・アイ化成(株)製)：0.0015部

・水：3.29部

20

【0423】

- 下塗り層塗布液Cの組成 -

・ポリマー(U-1)：0.14部

・キレスト400：0.035部

・キレスト3EAF：0.035部

・界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)：0.0016部

・防腐剤(バイオホープL、ケイ・アイ化成(株)製)：0.0015部

・水：3.29部

30

【0424】

- ポリマー(U-1)の合成 -

<<モノマーM-1の精製>>

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

40

【0425】

<<ポリマー(U-1)の合成>>

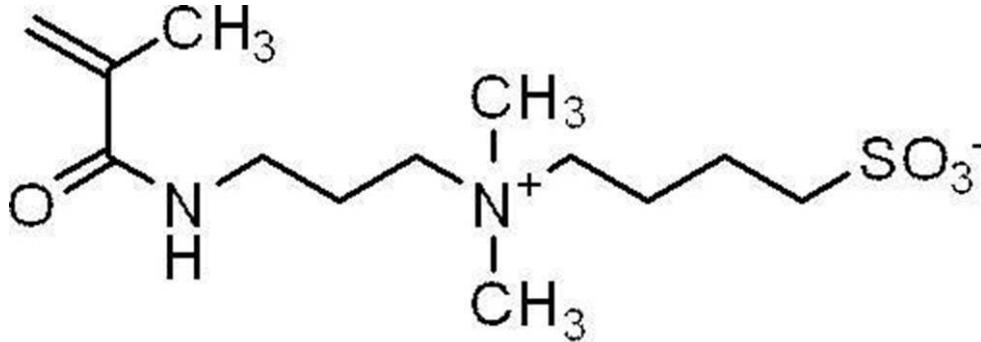
三口フラスコに、蒸留水を53.73部、以下に示すモノマーM-2を3.66部加え、窒素雰囲気下で55℃に昇温した。次に、以下に示す滴下液1を2時間掛けて滴下し、30分攪拌した後、VA-046B(富士フィルム和光純薬(株)製)0.386部を加え、80℃に昇温し、1.5時間攪拌した。反応液を室温(25℃)に戻した後、30質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを8.0に調整したのち、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(4-OH-TEMPO)を0.005部加えた。以上の操作により、ポリマー(U-1)の水溶液を180部得た。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるポリエチレングリコール換算値とした重量平

50

均分子量 (Mw) は 20 万であった。

【0426】

【化69】



10

モノマーM-2

【0427】

<< 滴下液 1 の組成 >>

・上記モノマーM-1水溶液：87.59部

・上記モノマーM-2：14.63部

・VA-046B (2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン])

ジスルフェートジハイドレート、富士フィルム和光純薬(株)製)：0.386部

・蒸留水：20.95部

20

【0428】

< 画像記録層の形成 >

表4～表6に記載の組成の画像記録層塗布液(ただし、上記画像記録層塗布液は、表4～表6に記載の各成分を含み、かつ1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)：メチルエチルケトン(MEK)：メタノール=4：4：1(質量比)の混合溶媒で固形分が6質量%になるように調製した。)を支持体又は下塗り層上にバー塗布し、120で40秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層に使用した各成分を以下に示す。

30

【0429】

[赤外線吸収剤]

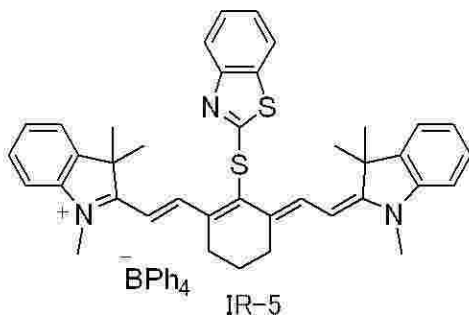
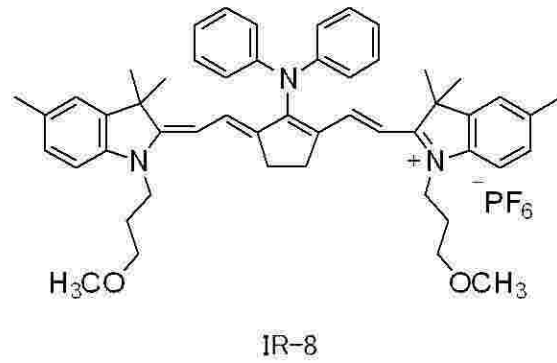
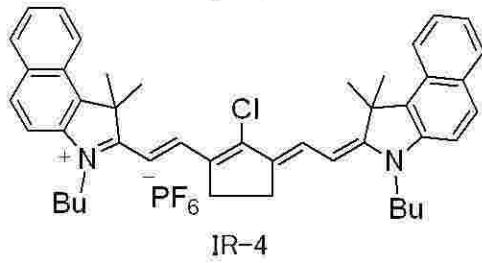
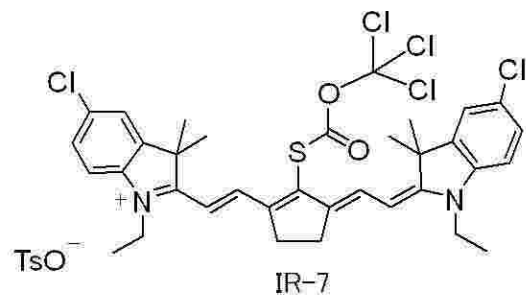
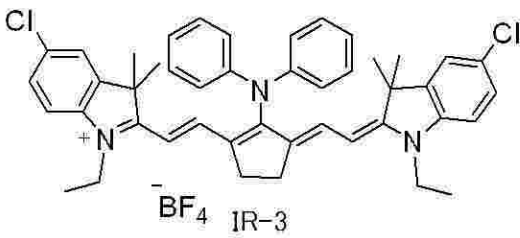
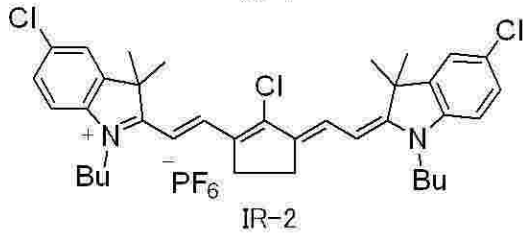
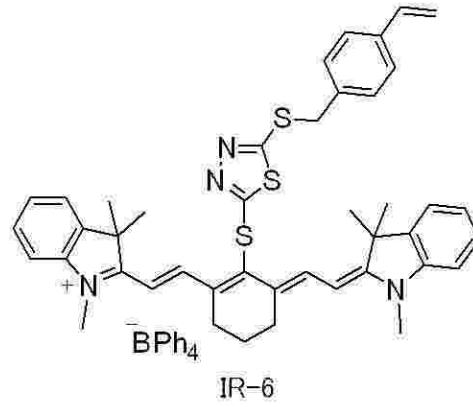
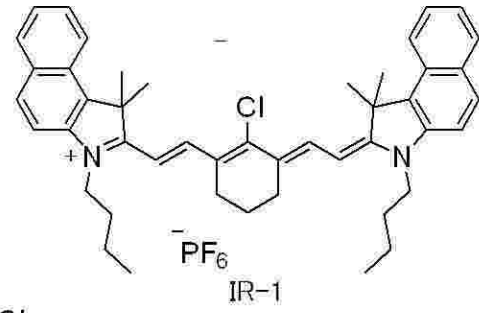
IR-1～IR-10：下記構造の化合物

【0430】

40

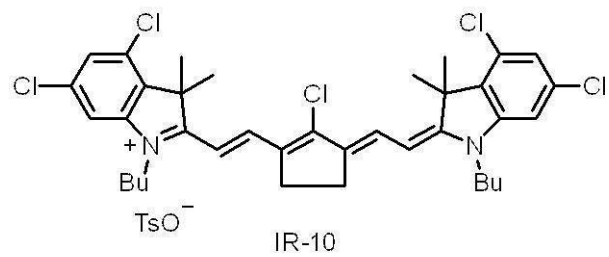
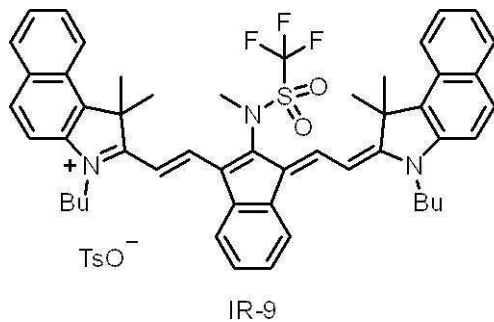
50

【化 7 0】



【 0 4 3 1】

【化 7 1】



【 0 4 3 2】

10

20

30

40

50

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

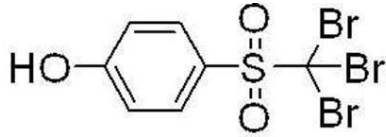
【0433】

〔電子受容型重合開始剤〕

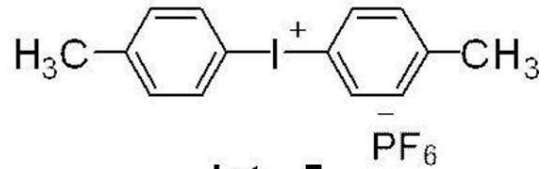
Int-1~Int-7：下記構造の化合物、なお、TsO⁻は、トシレートアニオンを表し、Phはフェニル基を表す。

【0434】

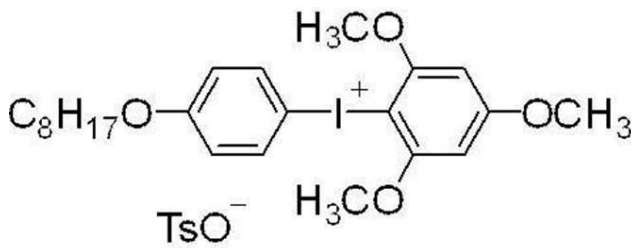
【化72】



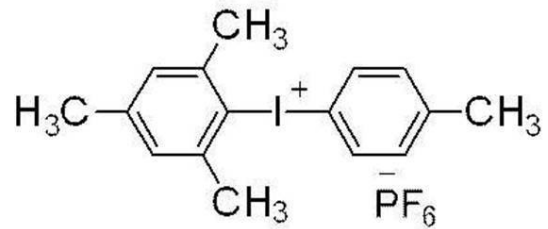
Int - 1



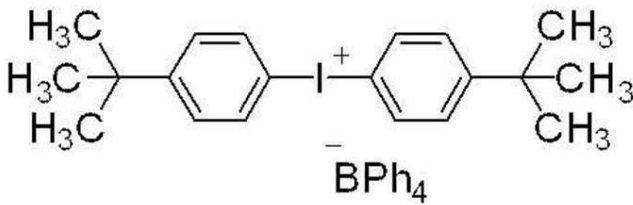
Int - 5



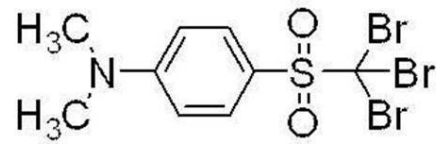
Int - 2



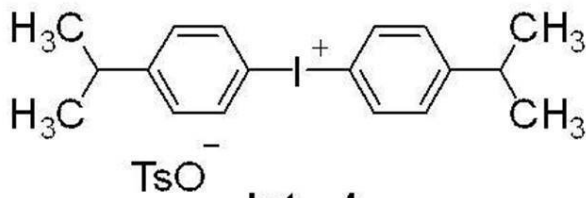
Int - 6



Int - 3



Int - 7



Int - 4

【0435】

〔電子供与型重合開始剤〕

B-1~B-4：下記構造の化合物

【0436】

10

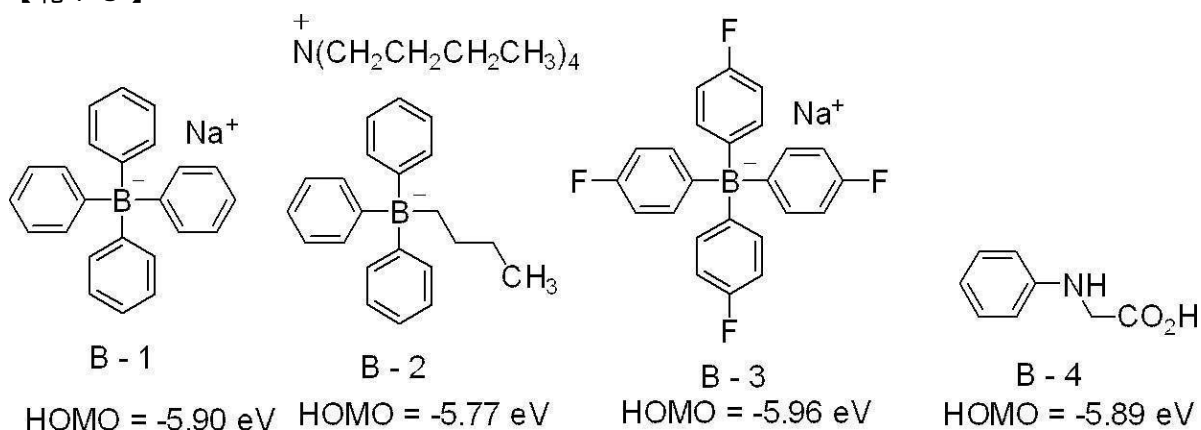
20

30

40

50

【化73】



10

【0437】

〔重合性化合物〕

M-1：下記化合物

M-2：下記化合物

M-3：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、サートマー社製SR-399

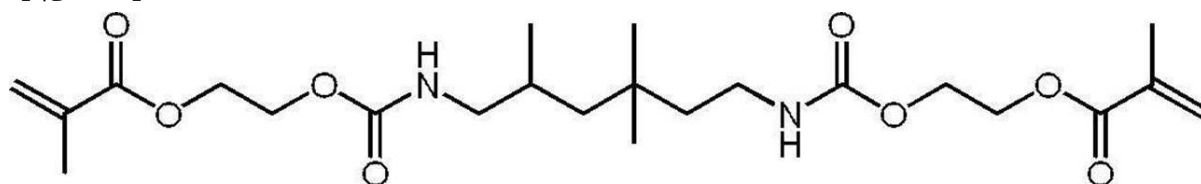
M-4：ウレタンアクリレート、新中村化学工業(株)製U-15HA

M-5：下記合成方法により合成したモノマー

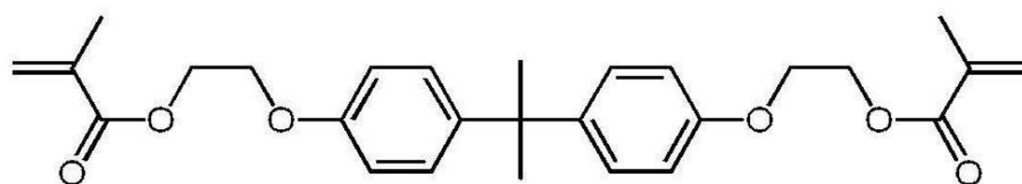
20

【0438】

【化74】



M-1



M-2

30

【0439】

< M-5の合成 >

タケネートD-160N(ポリイソシアネート トリメチロールプロパンアダクト体、三井化学株式会社製、4.7部)、アロニックスM-403(東亜合成(株)製、タケネートD-160NのNCO価とアロニックスM-403の水酸基価が1:1となる量)、t-ブチルベンゾキノン(0.02部)、及びメチルエチルケトン(11.5部)の混合溶液を65に加熱した。反応溶液に、ネオスタンU-600(ビスマス系重縮合触媒、日東化成(株)製、0.11部)を加え、65で4時間加熱した。反応溶液を室温(25)まで冷却し、メチルエチルケトンを加えることで、固形分が50質量%のウレタンアクリレート溶液を合成した。リサイクル型GPC(機器:LC908-C60、カラム:JAIGEL-1H-40及び2H-40(日本分析工業(株)製))を用いて、テトラヒドロフラン(THF)の溶離液にて、ウレタンアクリレート(M-5)溶液の分子量分画を実施した。重量平均分子量は20,000であった。

40

【0440】

50

〔バインダーポリマー〕

P - 1 : ポリビニルアセタール、積水化学工業（株）製エスレック B X - 5 Z

P - 2 : ポリビニルアセタール、積水化学工業（株）製エスレック B L 1 0

P - 3 : 下記合成方法により合成された樹脂

【0441】

<バインダーポリマー P - 3 の合成>

三口フラスコに、1 - メトキシ - 2 - プロパノール：78.0部を秤取り、窒素気流下、70 に加熱した。この反応容器に、プレナー P M E - 1 0 0（メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート、日油（株）製）：52.1部、メチルメタクリレート：21.8部、メタクリル酸：14.2部、ヘキサキス（3 - メルカプトプロピオン酸）ジペンタエリスリトール：2.15部、V - 6 0 1（2, 2' - アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、富士フイルム和光純薬（株）製）：0.38部、1 - メトキシ - 2 - プロパノール：54部からなる混合溶液を2時間30分かけて滴下した。滴下終了後、80 に昇温し、更に2時間反応を続けた。V - 6 0 1：0.04部、1 - メトキシ - 2 - プロパノール：4部からなる混合溶液を加え、90 に昇温して2.5時間反応を続けた。反応終了後、室温まで反応液を冷却した。

10

上記の反応溶液に1 - メトキシ - 2 - プロパノール：137.2部、4 - ヒドロキシテトラメチルピペリジン - N - オキシド：0.24部、グリシジルメタクリレート：26.0部、テトラエチルアンモニウムプロミド：3.0部を加えてよく攪拌した後、90 にて加熱した。

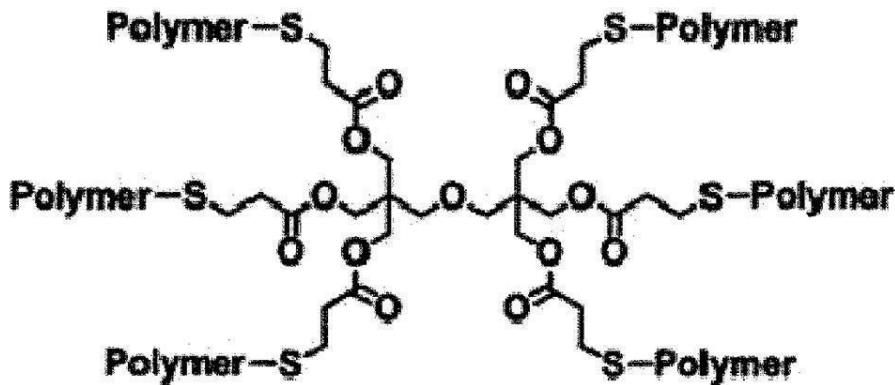
20

18時間後、室温（25）まで反応溶液を冷却した後、1 - メトキシ - 2 - プロパノール：99.4部を加えて希釈した。

こうして得られたバインダーポリマー P - 3 は、固形分濃度：23質量%、GPCで測定したポリスチレン換算重量平均分子量は3.5万であった。

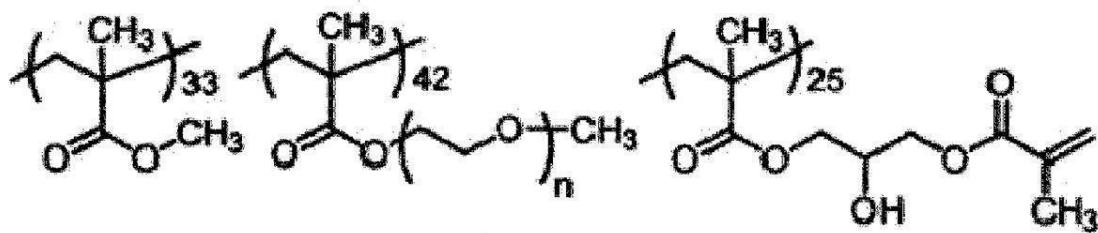
【0442】

【化75】



30

Polymer部位



40

バインダーポリマー P - 3 n = 2

【0443】

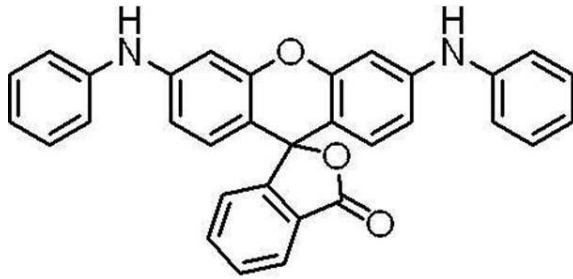
50

〔酸発色剤〕

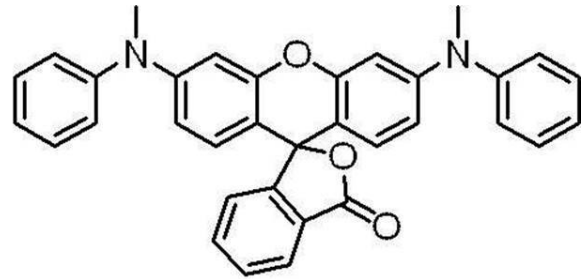
S - 1 ~ S - 4 : 下記化合物

【0444】

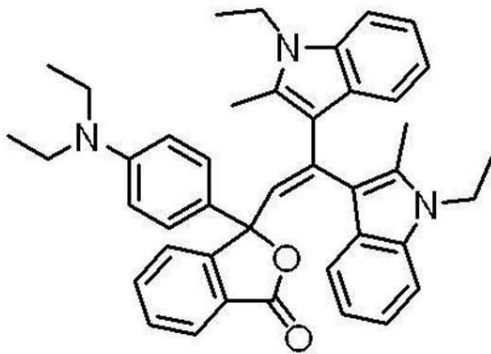
【化76】



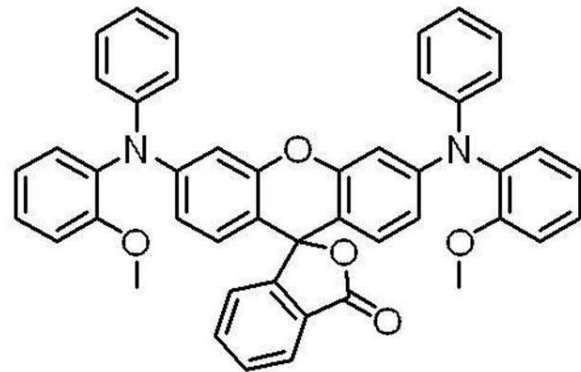
S - 1



S - 2



S - 3



S - 4

【0445】

〔親水性化合物〕

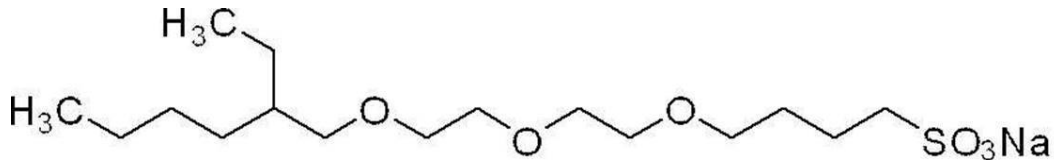
T - 1 : トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート

T - 2 : 下記構造の化合物

T - 3 : ヒドロキシプロピルセルロース、Klucel M、Hercules社製

【0446】

【化77】



T - 2

【0447】

〔界面活性剤〕

界面活性剤 : アニオン性界面活性剤、ラピゾールA - 80、日油(株)製

【0448】

〔ポリマー粒子〕

<ポリマー粒子R - 1の調製>

・ミクログル(ポリマー粒子R - 1) : 2.640部

・蒸留水 : 2.425部

上記ミクログルの調製法を以下に示す。

【0449】

10

20

30

40

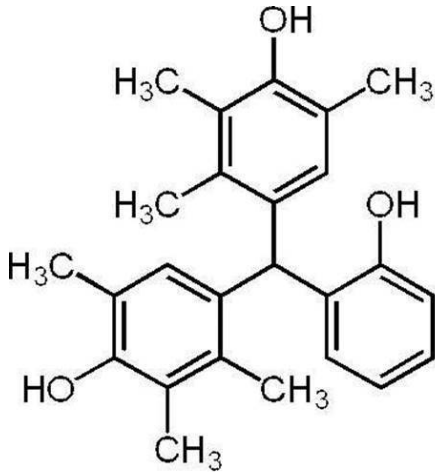
50

- 多価イソシアネート化合物の調製 -

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

【0450】

【化78】



多価フェノール化合物(1)

【0451】

- ミクロゲルの調製 -

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

【0452】

~油相成分~

(成分1)酢酸エチル: 12.0部

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

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

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

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

【0453】

~水相成分~

蒸留水: 46.87部

【0454】

< ポリマー粒子R-2の作製 >

- 油相成分の調製 -

10

20

30

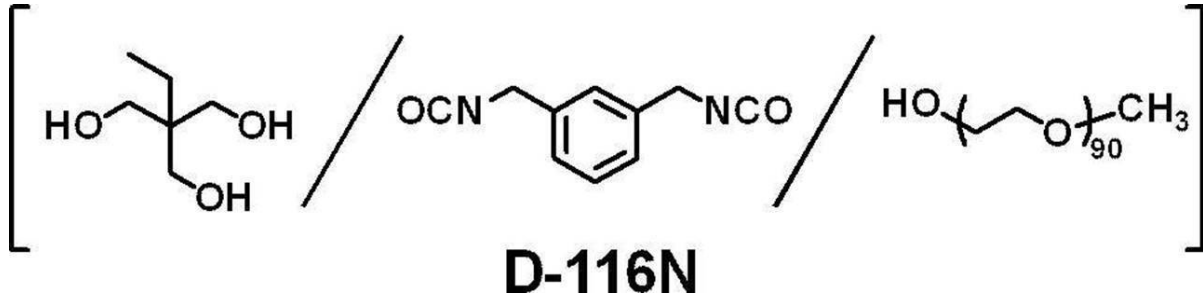
40

50

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

【0455】

【化79】



10

【0456】

- 水相成分の準備 -

水相成分として、蒸留水47.2gを準備した。

【0457】

- マイクロカプセル形成工程 -

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

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

次いで、攪拌後の液体を45に加熱し、液温を45に保持した状態で4時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。次いで、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン-オクチル酸塩（UCATSA102、サンアプロ（株）製）の10質量%水溶液5.12gを加え、室温で30分攪拌し、45で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、ポリマー粒子R-2の水分散液が得られた。R-2の体積平均粒径はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-920（（株）堀場製作所製）により測定したところ、165nmであった。

【0458】

< ポリマー粒子R-3の調製 >

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

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

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

反応液を室温（25）に放冷し、ポリマー粒子R-3の分散液（固形分23%）を得た。

【0459】

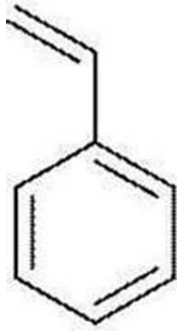
20

30

40

50

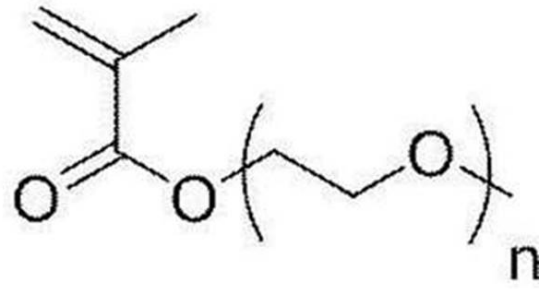
【化 8 0】



A-1



A-2



B-1

10

【0 4 6 0】

ポリマー粒子 R - 3 のメジアン径は 1 5 0 n m であって、変動係数は 2 3 % であった。

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

【0 4 6 1】

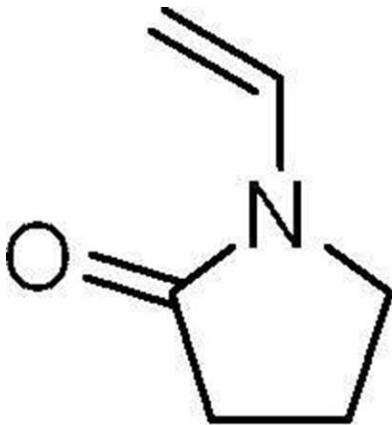
< ポリマー粒子 R - 4 の調製 >

3 つ口フラスコに蒸留水 3 5 0 部、化合物 A - 1 5 0 部、化合物 A - 2 2 0 部、化合物 A - 3 2 0 部、化合物 B - 1 (n = 4 5) 1 0 部を加え、窒素雰囲気下で 7 0 °C に昇温した。次に過硫酸カリウム (K P S) を 1 . 0 部添加し 3 時間加熱攪拌した後に、9 5 °C に昇温し 4 時間反応させた。反応液を室温 (2 5 °C) に放冷し、ポリマー粒子 R - 4 の水分散液 (固形分 2 . 2 %) を得た。ポリマー粒子 R - 4 の平均粒径は 1 4 2 n m であった。

20

【0 4 6 2】

【化 8 1】



A-3

30

40

【0 4 6 3】

< ポリマー粒子 R - 5 の調製 >

3 つ口フラスコにイオン交換水 2 8 8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 . 6 部、A - 1 0 . 5 部、及び、A - 2 0 . 2 部添加し、窒素雰囲気下、7 5 °C、2 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌及び乳化した。

過硫酸カリウム (K P S) 0 . 1 5 部、イオン交換水 7 部を添加し 8 0 °C で 3 0 分加熱

50

イオン交換水 193.6 部に合成雲母 (ソマシフ ME-100、コープケミカル (株) 製) 6.4 部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径 (レーザー散乱法) が 3 μm になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は 100 以上であった。

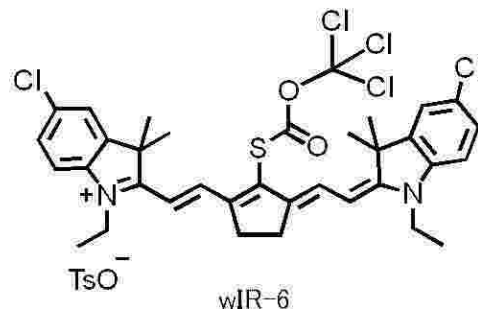
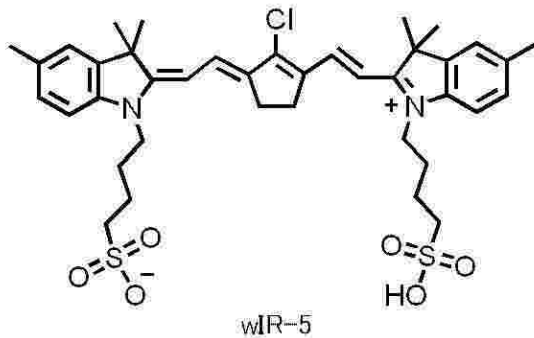
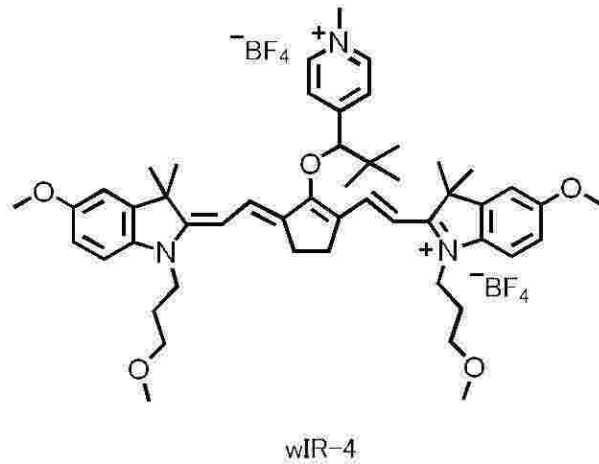
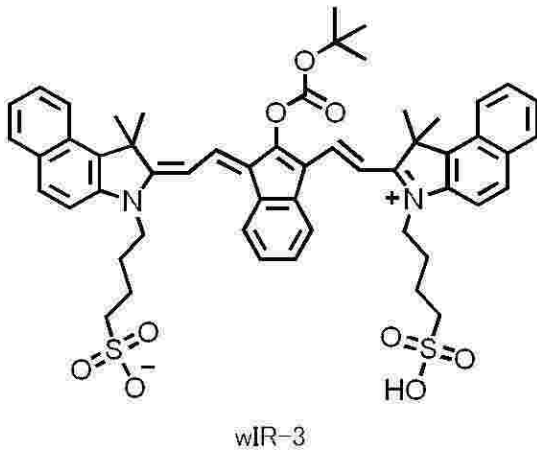
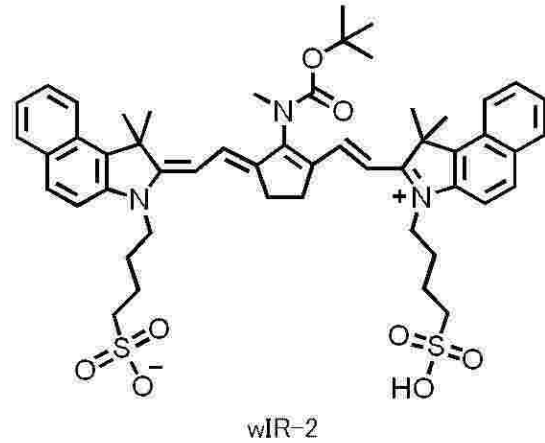
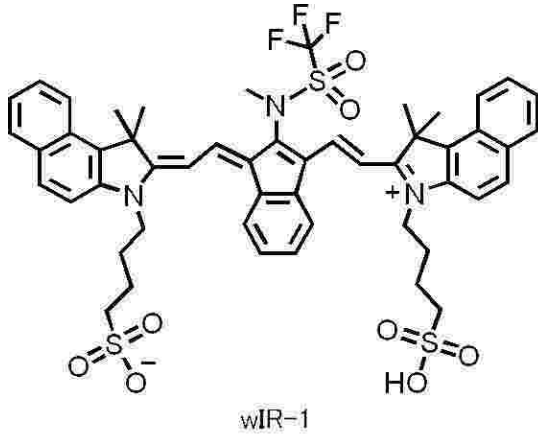
【0468】

〔変色性化合物〕

wIR-1 ~ wIR-6 : 下記化合物

【0469】

【化84】



【0470】

〔親水性ポリマー〕

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

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

WP-3 : 下記樹脂 (Mw 52,000)

WP-4 : セルロース、信越化学工業 (株) 製メトロース 60SH-15

10

20

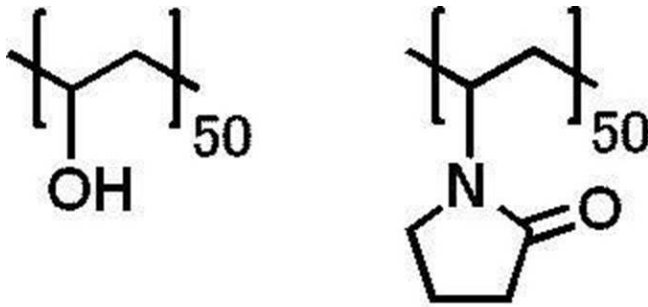
30

40

50

WP - 5 : ポリビニルアルコール、三菱ケミカル(株)製ゴーセノール L - 3 2 6 6、
けん化度 8 6 ~ 8 9 % 以上

WP - 6 : セルロース、信越化学工業(株)製メトロース SM 0 4
【 0 4 7 1 】
【 化 8 5 】



10

WP - 3

【 0 4 7 2 】

〔疎水性ポリマー〕

L - 1 : ポリ塩化ビニリデン水性ディスパーション、Solvin社製Diofan (登録商標) A 5 0

20

L - 2 : スチレン - アクリル樹脂、日本ペイント・インダストリアルコーティングス(株)製 FS - 2 0 1

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 - 1 0 2

【 0 4 7 3 】

< 平版印刷版原版の作製 >

表 4 ~ 表 6 に記載の通り、それぞれ支持体及び上記各層の形成方法に従って、実施例 1 ~ 1 8、並びに、比較例 1 及び 2 の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

【 0 4 7 4 】

30

< 平版印刷版原版の評価 >

〔UV耐刷性〕

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus 800 Quantumにて、出力 2 7 W、外面ドラム回転数 4 5 0 r p m、解像度 2 , 4 0 0 d p i (d o t s p e r i n c h、1 i n c h は 2 . 5 4 c m) の条件で露光(照射エネルギー 1 1 0 m J / c m ² 相当)した。露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン(Amplitude Modulation Screen) 3 % 網点のチャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機 SX - 7 4 のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量 1 0 0 L の湿し水循環タンクを接続した。湿し水 S - Z 1 (富士フィルム(株)製) 2 . 0 % の湿し水 8 0 L を循環装置内に仕込み、印刷インクとして T & K UV O F S K - H S 墨 GE - M ((株) T & K TOKA 製) を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインクを供給した後、毎時 1 0 , 0 0 0 枚の印刷速度で特菱アート(三菱製紙(株)製、連量 7 6 . 5 k g) 紙に印刷を行った。

40

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像部が磨耗するため印刷物上のインク濃度が低下した。印刷物における AMスクリーン 3 % 網点の網点面積率をグレッタグ濃度計(Gretag Macbeth社製)で計測した値が、印刷 5 0 0 枚目の計測値よりも 1 % 低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。印刷枚数が 5 万枚の場合を 1 0 0 とする相対耐刷性により評価した。数値が大きいほど、耐刷性が良好である。

50

相対耐刷性 = (対象平版印刷版原版の印刷枚数) / 50,000 × 100

【0475】

〔UV版飛び抑制性〕

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus 800 Quantumにて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpi(dot per inch、1inchは2.54cm)の条件で露光(照射エネルギー110mJ/cm²相当)した。露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン(Amplitude Modulated Screening)3%網点のチャートを含むようにした。

得られた露光済み原版の網点部に、直径0.4mmのピアノ線((株)エスコ)を版胴の回転方向に対して垂直方向に貼り付け、現像処理することなく、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機SX-74のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量100Lの湿し水循環タンクを接続した。湿し水S-Z1(富士フイルム(株)製)2.0%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インクとしてT&K UV OFS K-HS墨GE-M((株)T&K TOKA製)を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインクを供給した後、毎時10,000枚の印刷速度で特菱アート(三菱製紙(株)製、連量:76.5kg)紙に印刷を行った。

印刷枚数が2,000枚に達したところで、版からピアノ線を取り外し、再度印刷機にセットし、印刷を開始した。再開後100枚目の印刷物を確認し、ピアノ線の位置に対応する画像部を確認し、着肉不良が生じているか50倍拡大鏡を用いて目視で確認した。同様に2,000枚ごとに確認を行い、着肉不良が生じた段階で評価を終了した。

なお、着肉不良が生じるまでの印刷枚数が多いほど、「UV版飛び抑制性」に優れるといえる。

- 評価基準 -

A: 着肉不良が生じるまでの印刷枚数が20,000枚以上である。

B: 着肉不良が生じるまでの印刷枚数が4,000枚以上20,000枚未満である。

C: 着肉不良が生じるまでの印刷枚数が4,000枚未満である。

【0476】

〔筋ムラ適性(GLV適性)評価〕

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、GLV(Grating Light Value)技術を採用した露光ヘッドを搭載した露光機(PlateRite HD 8900Nシリーズ、(株)SCREENグラフィックソリューション製)を用いて、露光エネルギー110mJ/cm²で露光した。露光画像には、AMスクリーン200線及びFMスクリーン(Frequency Modulation Screen)20μmの平網のチャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、SOR-M単色印刷機(ハイデルベルグ社製)に取り付け、インク:Fusion-G MK紅N(DIC(株)製)、湿し水:S-S2 2%希釈(富士フイルム(株)製)、ブランケット:DAYブランケットD3000((株)T&K TOKA製)、紙:特菱アート127.9gsm(g/m²)(三菱製紙(株)製)を用いて、1,000枚印刷を行った。そして、1,000枚目の印刷紙面より、目視でスジ状のムラの発生度合いを官能評価した。スジ状のムラが見られないほど、GLV適性に優れるともいう。

- 評価基準 -

A: FMスクリーン及びAMスクリーンともに、スジ状のムラがみられない。

B: FMスクリーンのみ、スジ状のムラが僅かにみられる。

C: FMスクリーン及びAMスクリーンともに、スジ状のムラが僅かにみられる。

D: FMスクリーン及びAMスクリーンともに、スジ状のムラがみられる。

【0477】

〔経時安定性評価〕

上記で作製された平版印刷版原版(調液及び塗布を2日間で実施し、版が出来てから室

10

20

30

40

50

温で3日以内)の現像性の評価結果をD(Fr)枚、上記版を50～70%RH湿度条件で3日間保管した版の現像性をD(Th)枚とした際、版の経時安定性 Dは下記式で求められる。

$$D = D(Th) / D(Fr)$$

Dの値が1に近いほど、経時安定性に優れる版である。

- 評価基準 -

A : 1 . 0 D 1 . 5

B : 1 . 5 D 2 . 0

C : 2 . 0 D

【 0 4 7 8 】

10

20

30

40

50

【表4】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	実施例6	比較例2	
支持体	種類	A	B	E	A	B	B	E	C	
下塗り層	種類	—	A	B	—	—	—	C	C	
画像記録層	電子受容型重合開始剤	種類	Int-1	Int-1	Int-1	Int-1	Int-2	Int-3	Int-2	Int-4
		LUMO(eV)	-3.180	-3.180	-3.180	-3.180	-3.078	-3.251	-3.078	-3.258
		添加量(質量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	赤外線吸収剤	種類	IR-7	IR-2	IR-5	IR-6	IR-1	IR-8	IR-8	IR-8
		LUMO(eV)	-3.947	-3.848	-3.839	-3.816	-3.791	-3.700	-3.700	-3.700
		HOMO(eV)	-5.428	-5.425	-5.429	-5.420	-5.315	-5.280	-5.280	-5.280
	電子供与型重合開始剤	添加量(質量部)	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026
		B-1	0.050	0.050	0.055	—	0.038	0.050	0.050	0.050
		B-2	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合性化合物	B-3	—	—	—	0.280	—	—	0.010	—
		B-4	—	—	—	—	—	—	—	—
		M-1	0.25	—	—	—	0.25	0.25	0.4	0.25
		M-2	0.25	0.3	0.1	0.6	0.25	0.25	—	0.25
		M-3	—	—	0.6	—	—	—	—	—
	ポリマー粒子	M-4	—	—	—	—	—	—	—	0.15
		M-5	—	0.1	—	—	—	—	—	—
		R-1	—	—	—	—	—	—	—	—
		R-2	—	—	—	—	—	—	0.3	—
		R-3	—	—	—	0.3	—	0.1	—	—
	バインダーポリマー	R-4	—	—	0.1	—	—	—	—	—
		R-5	—	0.3	0.2	—	—	—	—	0.3
		P-1	0.15	—	—	—	—	—	—	—
	酸発色剤	P-2	—	0.2	0.3	0.15	0.15	0.1	0.15	0.2
		P-3	—	—	—	—	—	—	—	—
		S-1	—	0.2	—	0.2	—	—	—	—
		S-2	—	—	—	—	—	0.025	0.025	0.025
	親水性化合物	S-3	—	—	—	—	0.03	—	—	—
		S-4	—	—	—	—	—	—	—	—
		T-1	—	0.05	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤	T-2	—	—	0.03	—	—	—	—	0.02
T-3		—	—	—	—	0.04	—	—	—	
最外层	界面活性剤		—	—	—	—	—	—	—	
	変色性化合物	種類	wIR-1	wIR-2	wIR-5	wIR-6	wIR-1	wIR-2	wIR-3	wIR-4
		添加量(質量部)	0.02	0.012	0.005	0.025	0.02	0.012	0.019	0.03
	親水性ポリマー	種類	WP-1/WP-2	WP-1	WP-4	WP-5	WP-1/WP-2/WP-3	WP-4	WP-3	WP-2
		添加量(質量部)	0.70/0.20	0.8	0.5	0.7	0.70/0.20/0.20	0.7	0.8	0.2
	疎水性ポリマー	L-1	0.2	—	0.05	—	—	—	0.1	—
		L-2	—	0.2	0.01	0.08	0.2	0.3	—	—
		L-3	—	—	—	—	0.2	—	—	—
	無機層状化合物分散液		—	—	1.5	—	—	—	—	—
	界面活性剤		0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.002	0.001	—
電子受容型重合開始剤の種類		非オニウム	非オニウム	非オニウム	非オニウム	オニウム	オニウム	オニウム	オニウム	
ΔE_1 (eV)		0.767	0.668	0.659	0.636	0.712	0.449	0.622	0.442	
評価	UV耐刷性		130.0	140.0	130.0	140.0	135.0	110.0	130.0	140.0
	UV版飛び抑制性		A	A	A	A	A	B	A	B
	経時安定性		A	A	A	A	A	C	A	C
	筋ムラ適性		A	B	B	B	A	C	A	D

【0479】

10

20

30

40

50

【表5】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	
支持体	種類	D	A	B	A	A	B	
下塗り層	種類	C	A	A	A	A	A	
画像記録層	電子受容型重合開始剤	種類	Int-6	Int-3	Int-7	Int-2	Int-2	Int-2
		LUMO(eV)	-3.180	-3.251	-2.772	-3.078	-3.078	-3.078
		添加量(質量部)	0.06	0.06	0.06	0.03	0.15	0.1
	赤外線吸収剤	種類	IR-8	IR-2	IR-1	IR-2	IR-9	IR-10
		LUMO(eV)	-3.700	-3.848	-3.791	-3.848	-3.882	-3.949
		HOMO(eV)	-5.280	-5.425	-5.315	-5.425	-5.584	-5.498
	電子供与型重合開始剤	添加量(質量部)	0.026	0.026	0.026	0.04	0.02	0.025
		B-1	—	—	0.050	0.03	0.03	—
		B-2	—	0.040	—	—	—	0.03
		B-3	—	—	—	—	—	—
	重合性化合物	B-4	0.430	—	—	—	—	—
		M-1	—	0.2	—	0.3	—	—
		M-2	0.6	—	0.1	0.1	—	—
		M-3	—	0.6	—	—	0.3	—
		M-4	—	—	0.3	—	—	0.4
	ポリマー粒子	M-5	—	—	—	—	—	—
		R-1	—	—	—	—	—	0.2
		R-2	—	—	—	—	—	—
		R-3	—	—	—	0.3	—	0.2
		R-4	—	—	—	—	0.4	—
	バインダーポリマー	R-5	—	—	—	—	—	—
		P-1	—	—	—	0.15	—	0.2
		P-2	0.15	0.15	0.15	—	0.2	—
	酸発色剤	P-3	—	—	—	—	—	—
		S-1	—	—	—	—	—	—
		S-2	—	—	—	—	—	—
		S-3	0.01	0.01	0.01	—	—	—
	親水性化合物	S-4	—	—	—	0.03	0.03	0.03
T-1		—	0.04	—	—	—	—	
T-2		—	—	—	—	—	—	
界面活性剤	T-3	—	—	—	—	—	—	
	界面活性剤	—	—	—	—	—	—	
最外層	変色性化合物	種類	wIR-5	wIR-6	wIR-1	wIR-1	wIR-2	wIR-3
		添加量(質量部)	0.027	0.031	0.06	0.02	0.01	0.03
	親水性ポリマー	種類	WP-1	WP-1	WP-1	WP-1/WP-2	WP-1/WP-3	WP-1/WP-2
		添加量(質量部)	0.6	0.8	0.9	0.70/0.20	0.50/0.10	0.20/0.620
	疎水性ポリマー	L-1	—	0.13	0.02	0.2	—	—
		L-2	0.2	—	0.01	—	0.2	—
		L-3	—	—	0.52	—	—	0.2
無機層状化合物分散液	—	—	—	—	—	—		
界面活性剤	0.002	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004		
電子受容型重合開始剤の種類	オニウム	オニウム	非オニウム	オニウム	オニウム	オニウム		
$\Delta E1$ (eV)	0.520	0.597	1.019	0.770	0.804	0.871		
評価	UV耐刷性	130.0	130.0	140.0	125.0	130.0	120.0	
	UV版飛び抑制性	A	A	A	A	A	B	
	経時安定性	B	B	A	A	A	A	
	筋ムラ適性	B	B	B	A	A	A	

【0480】

10

20

30

40

50

【表 6】

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	
支持体	種類	A	A	B	A	D	E	
下塗り層	種類	B	B	B	—	C	—	
画像記録層	電子受容型重合開始剤	種類	Int-7	Int-7	Int-7	Int-2	Int-2	Int-4
		LUMO(eV)	-2.772	-2.772	-2.772	-3.078	-3.078	-3.258
		添加量(質量部)	0.14	0.05	0.3	0.06	0.15	0.06
	赤外線吸収剤	種類	IR-2	IR-9	IR-10	wIR-4	IR-3/IR-4	IR-6
		LUMO(eV)	-3.848	-3.882	-3.949	-3.7012	-3.777	-3.816
		HOMO(eV)	-5.425	-5.5838	-5.4976	-5.290	-5.311	-5.420
		添加量(質量部)	0.04	0.02	0.025	0.02	0.020/0.010	0.026
	電子供与型重合開始剤	B-1	—	—	—	0.04	0.04	—
		B-2	—	—	—	—	—	—
		B-3	0.04	0.04	—	—	—	—
		B-4	—	—	0.04	—	—	—
	重合性化合物	M-1	0.1	0.25	0.25	—	—	—
		M-2	—	0.25	0.25	—	—	—
		M-3	—	—	—	0.1	—	0.2
		M-4	—	—	—	—	—	—
		M-5	0.4	—	—	0.5	0.24	—
	ポリマー粒子	R-1	—	—	—	0.4	0.4	—
		R-2	0.2	—	—	—	—	—
		R-3	—	0.4	0.4	—	—	0.35
		R-4	0.2	—	—	—	—	—
		R-5	—	—	—	—	—	—
	バインダーポリマー	P-1	0.15	—	0.1	—	—	—
		P-2	—	—	—	0.3	—	—
		P-3	—	0.1	0.15	—	—	—
	酸発色剤	S-1	—	—	0.02	0.02	0.025	—
		S-2	0.02	—	—	—	—	—
		S-3	—	—	—	—	—	—
S-4		0.01	—	—	—	—	0.02	
親水性化合物	T-1	—	—	0.2	—	—	—	
	T-2	0.2	—	—	—	0.026	—	
	T-3	—	—	—	—	—	0.02	
界面活性剤		—	—	—	—	—	—	
最外層	変色性化合物	種類	wIR-2	wIR-5	wIR-1	wIR-1	wIR-1	wIR-1
		添加量(質量部)	0.025	0.018	0.02	0.02	0.02	0.02
	親水性ポリマー	種類	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-2/WP-3	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2
		添加量(質量部)	0.70/0.20	0.30/0.10	0.70/0.20	0.70/0.20	0.70/0.20	0.70/0.20
	疎水性ポリマー	L-1	—	0.2	—	—	0.2	—
		L-2	0.2	—	—	—	—	—
		L-3	—	—	—	—	—	—
	無機層状化合物分散液		—	—	—	—	—	—
	界面活性剤		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	電子受容型重合開始剤の種類		非オニウム	非オニウム	非オニウム	オニウム	オニウム	オニウム
$\Delta E1(eV)$		1.077	1.110	1.177	0.623	0.698	0.558	
評価	UV耐刷性	130.0	100.0	120.0	130.0	110.0	120.0	
	UV版飛び抑制性	B	B	B	A	B	A	
	経時安定性	A	A	A	A	A	B	
	筋ムラ適性	B	A	B	A	A	B	

【0481】

なお、E1は、電子受容型重合開始剤のLUMO - 赤外線吸収剤のLUMOの値を表す。

表4～表6に記載した結果から、実施例に係る平版印刷版原版は、比較例に係る平版印刷版原版と比べて、経時安定性に優れた平版印刷版原版が得られることがわかる。また、本開示に係る平版印刷版原版は、UV耐刷性、UV版飛び抑制性及び、視認性にも優れた平版印刷版が得られることがわかる。

【0482】

(実施例19～23)

10

20

30

40

50

< 支持体 Z の作製 >

実施例 19 ~ 23 においては、以下の手順にて、支持体 Z を作製した。

【 0 4 8 3 】

- アルカリエッチング処理 -

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量% 及びアルミニウムイオン濃度 6.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 55 でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【 0 4 8 4 】

- 酸性水溶液を用いたデスマット処理 (第 1 デスマット処理) -

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 $170 \text{ g} / \text{L}$ の水溶液を用いた。その液温は 30 であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【 0 4 8 5 】

- 電気化学的粗面化処理 -

次に、塩酸濃度電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 40 であった。交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz で行った。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で $300 \text{ C} / \text{dm}^2$ で行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

【 0 4 8 6 】

- アルカリエッチング処理 -

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 5 質量% 及びアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 35 でスプレーにより吹き付けてエッチング量が $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下となるようエッチング処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【 0 4 8 7 】

- 酸性水溶液を用いたデスマット処理 -

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 $170 \text{ g} / \text{L}$ の水溶液を用いた。その液温は 30 であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

【 0 4 8 8 】

- 陽極酸化処理 -

硫酸液 $170 \text{ g} / \text{L}$ 、液温度 40 にて、直流電流を用いて、陽極酸化皮膜量が $3 \text{ g} / \text{m}^2$ となるよう陽極酸化処理を行った。

【 0 4 8 9 】

< 下塗り層の形成方法 >

表 7 に記載の支持体上に、表 7 に記載の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ になるよう塗布して 100 のオーブンで 30 秒間乾燥し、下塗り層を形成した。

【 0 4 9 0 】

< 画像記録層の形成 >

表 7 に記載の組成の画像記録層塗布液 (ただし、上記画像記録層塗布液は、表 7 に記載の各成分を含み、かつ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (M F G) : メチルエチルケトン (M E K) : メタノール = 4 : 4 : 1 (質量比) の混合溶媒で固形分が 6 質量% になるように調製した。) を支持体又は下塗り層上にパー塗布し、120 で 40 秒間オーブン乾燥して、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成した。

【 0 4 9 1 】

< 最外層の形成 >

10

20

30

40

50

表 7 に記載の組成の最外層塗布液（ただし、上記最外層塗布液は、表 7 に記載の各成分を含み、かつイオン交換水で固形分が 6 質量%になるように調製した。）を画像記録層上にバー塗布し、120 で 60 秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量 0.15 g/m^2 の最外層を形成した。

【0492】

< 平版印刷版原版の作製 >

表 7 に記載の通り、それぞれ支持体及び上記各層の形成方法に従って、実施例 19 ~ 23 の平版印刷版原版をそれぞれ作製した。

得られた平版印刷版原版を用い、実施例 1 と同様にして、各種評価を行った評価結果を表 7 に示す。

【0493】

10

20

30

40

50

【表 7】

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	
支持体	種類	Z	Z	Z	Z	Z	
下塗り層	種類	—	—	A	—	A	
画像記録層	電子受容型重合開始剤	種類	Int-1	Int-1	Int-1	Int-1	Int-3
		LUMO(eV)	-3.180	-3.180	-3.180	-3.180	-3.180
		添加量(質量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	赤外線吸収剤	種類	IR-11	IR-12	IR-13	IR-14	IR-11
		LUMO(eV)	-3.851	-3.847	-3.874	-3.862	-3.851
		HOMO(eV)	-5.469	-5.485	-5.468	-5.489	-5.469
		添加量(質量部)	0.026	0.03	0.035	0.02	0.015
	電子供与型重合開始剤	B-1	0.05	0.04	0.03	0.045	0.05
		B-2	—	—	—	—	—
		B-3	—	—	—	—	—
		B-4	—	—	—	—	—
	重合性化合物	M-1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		M-2	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		M-3	—	—	—	—	—
		M-4	—	—	—	—	—
		M-5	—	—	—	—	—
	ポリマー粒子	R-1	—	—	—	—	—
		R-2	—	—	—	—	—
		R-3	—	—	—	—	0.15
		R-4	—	—	—	—	—
		R-5	—	0.11	—	—	—
	バインダーポリマー	P-1	—	0.15	—	0.15	—
		P-2	0.15	—	0.15	—	0.21
		P-3	—	—	—	—	—
	酸発色剤	S-1	—	—	—	—	0.025
		S-2	—	—	—	—	—
		S-3	—	—	—	—	—
S-4		—	—	—	—	—	
親水性化合物	T-1	—	—	—	—	—	
	T-2	—	—	—	—	—	
	T-3	—	—	—	—	0.05	
界面活性剤	U'-1	—	—	—	0.003	—	
	U'-2	—	0.003	—	—	0.003	
最外層	変色性化合物	種類	wIR-1	wIR-1	wIR-1	wIR-1	wIR-1
		添加量(質量部)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	親水性ポリマー	種類	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2	WP-1/WP-2
		添加量(質量部)	0.70/0.20	0.70/0.20	0.70/0.20	0.70/0.20	0.70/0.20
	疎水性ポリマー	L-1	0.2	0.2	0.2	0.2	—
		L-2	—	—	—	—	0.2
		L-3	—	—	—	—	—
	無機層状化合物分散液		—	—	—	—	—
	界面活性剤U'-3		0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
	電子受容型重合開始剤の種類		非オニウム	非オニウム	非オニウム	非オニウム	オニウム
ΔE_1 (eV)		0.671	0.667	0.694	0.682	0.671	
評価	UV耐刷性	128.0	125.0	130.0	126.0	130.0	
	UV版飛び抑制性	A	A	A	A	A	
	経時安定性	A	A	A	A	A	
	筋ムラ適性	B	B	B	B	A	

【0494】

上述した以外の表7に記載の略称の詳細を、以下に示す。

< 赤外線吸収剤 >

IR-11 ~ IR-14 : 下記化合物

なお、TsO⁻はトシレートアニオンを表す。

【0495】

10

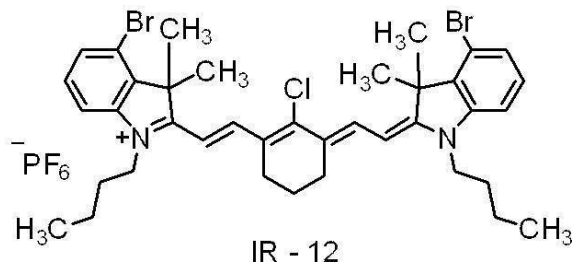
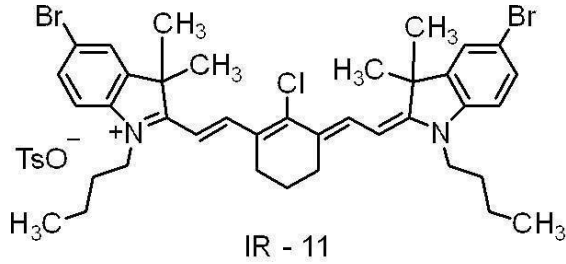
20

30

40

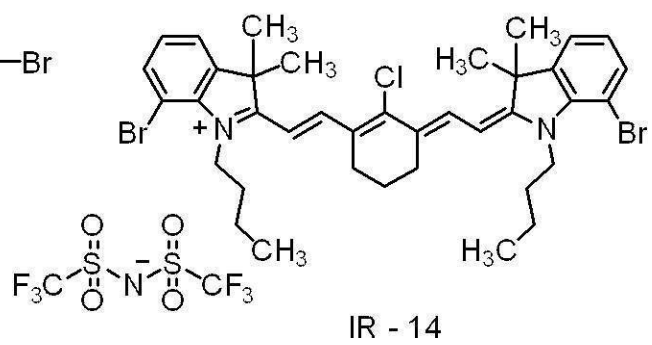
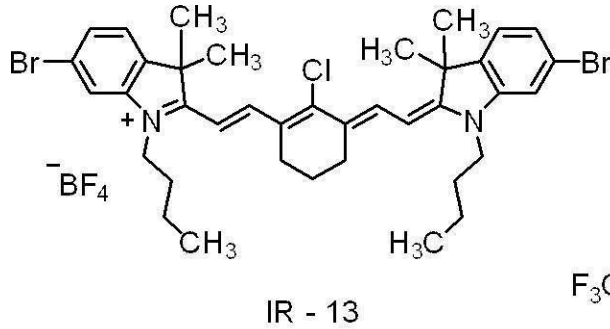
50

【化 8 6】



【 0 4 9 6】

【化 8 7】



【 0 4 9 7】

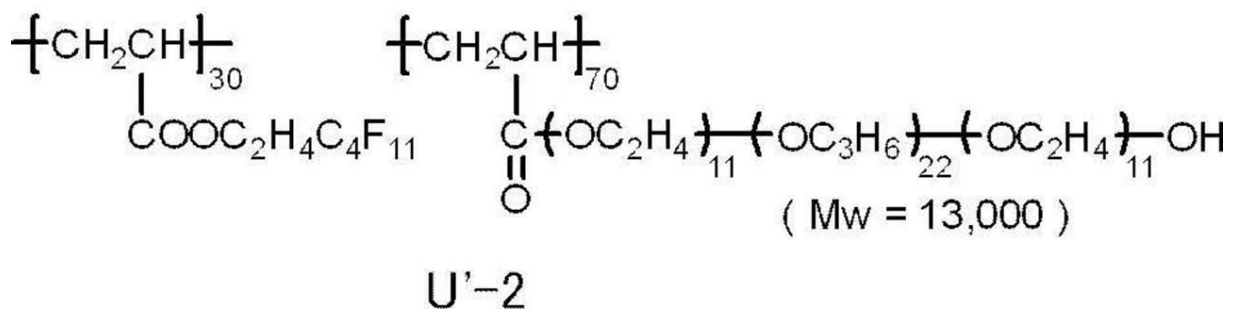
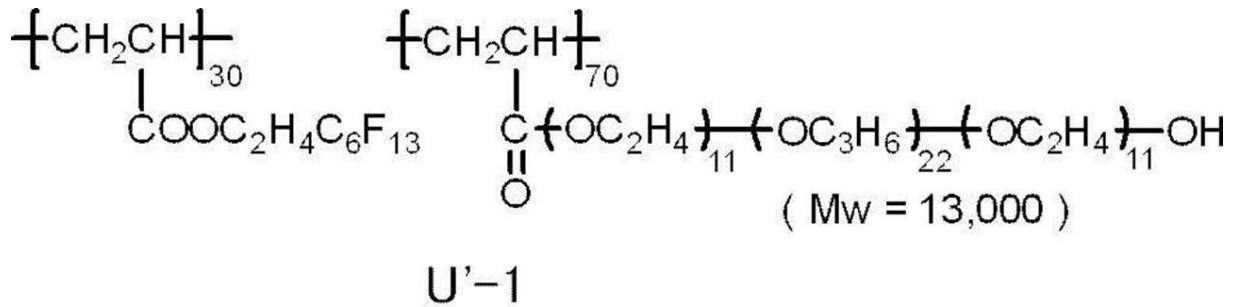
< 界面活性剤 >

U' - 1 及び U' - 2 : 下記化合物

U' - 3 : アニオン界面活性剤、ラピゾール A - 8 0、日油 (株) 製

【 0 4 9 8】

【化 8 8】



【 0 4 9 9】

表 7 に記載した結果から、実施例に係る平版印刷版原版は、比較例に係る平版印刷版原版と比べて、経時安定性に優れた平版印刷版原版が得られることがわかる。また、本開示に係る平版印刷版原版は、UV 耐刷性、UV 版飛び抑制性及び、視認性にも優れた平版印

10

20

30

40

50

刷版が得られることがわかる。

【符号の説明】

【0500】

18 : アルミニウム板、 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、 A_A : アルミニウム板のアノード反応の電流、 C_A : アルミニウム板のカソード反応の電流、1 : アルミニウム板、2及び4 : ローラ状ブラシ、3 : 研磨スラリー液、5、6、7及び8 : 支持ローラ、10 : 平版印刷版原版、12a, 12b : アルミニウム支持体、14 : 下塗り層、16 : 画像記録層、18 : アルミニウム板、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、53a, 53b : 主極、54 : 電解液供給口、55 : 電解液、56 : 補助陽極、60 : 補助陽極槽、W : アルミニウム板、S : 給液方向、Ex : 電解液排出方向、610 : 陽極酸化処理装置、612 : 給電槽、614 : 電解処理槽、616 : アルミニウム板、618, 26 : 電解液、620 : 給電電極、622, 628 : ローラ、624 : ニップローラ、630 : 電解電極、632 : 槽壁、634 : 直流電源

10

【0501】

2020年5月29日に出願された日本国特許出願第2020-095076号の開示及び2020年7月21日に出願された日本国特許出願第2020-124464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。

20

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。

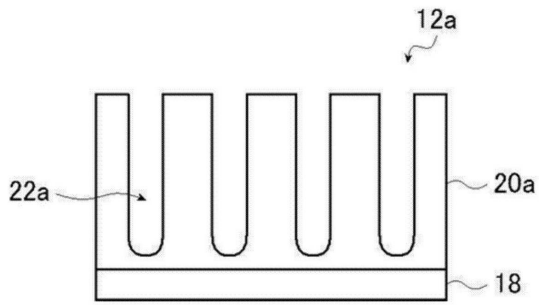
30

40

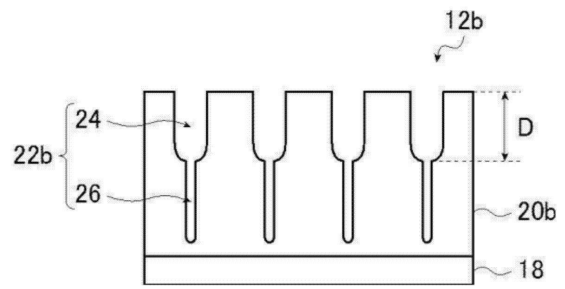
50

【図面】

【図 1】

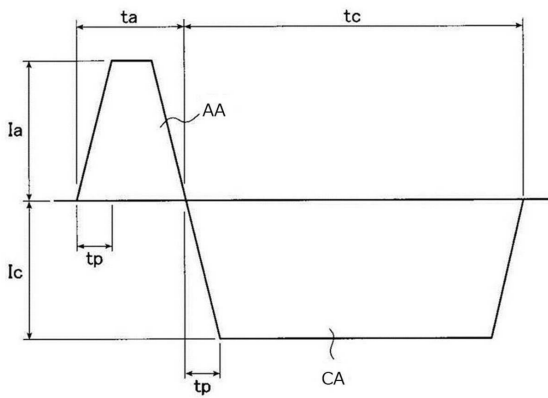


【図 2】

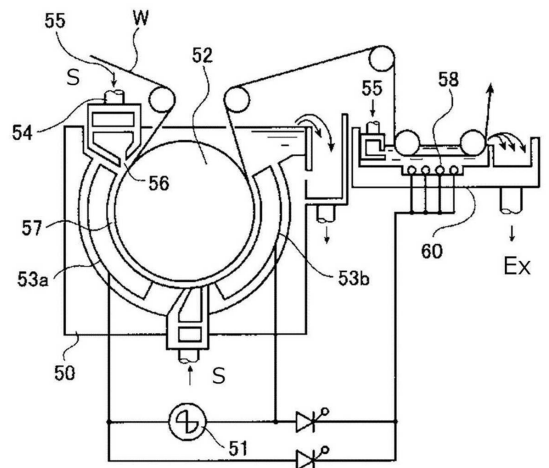


10

【図 3】

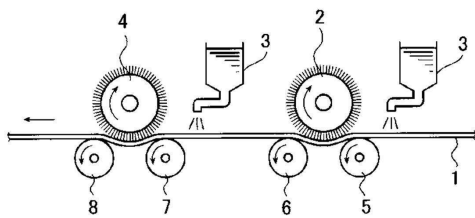


【図 4】

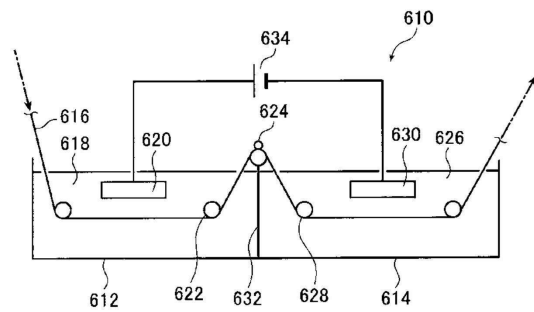


20

【図 5】



【図 6】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
G 0 3 F	7/029(2006.01)	G 0 3 F	7/029	
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2
B 4 1 C	1/10 (2006.01)	B 4 1 C	1/10	

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献
- 国際公開第2016/027886(WO, A1)
 - 国際公開第2018/092661(WO, A1)
 - 特表2013-504084(JP, A)
 - 国際公開第2019/150788(WO, A1)
 - 米国特許出願公開第2009/0269699(US, A1)
 - 国際公開第2018/159710(WO, A1)
 - 国際公開第2019/044087(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 4 1 N 1 / 1 4
 B 4 1 M 1 / 0 6
 G 0 3 F 7 / 0 0
 G 0 3 F 7 / 1 1
 G 0 3 F 7 / 0 0 4
 G 0 3 F 7 / 0 2 9
 G 0 3 F 7 / 0 2 7
 B 4 1 C 1 / 1 0