

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月2日(02.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/172453 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/14 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007164
- (22) 国際出願日: 2021年2月25日(25.02.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-034242 2020年2月28日(28.02.2020) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阪口 彬 (**SAKAGUCHI, Akira**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 野越 啓介 (**NOGOSHI, Keisuke**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE, LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MANUFACTURING METHOD, AND LITHOGRAPHIC PRINTING METHOD

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

(57) **Abstract:** This lithographic printing plate original plate has a support body, an image recording layer, and an overcoat layer in this order, the image recording layer containing a polymerization initiator, a polymerizable compound, and particles, the overcoat layer containing a discoloration compound. This lithographic printing plate manufacturing method or this lithographic printing method uses said lithographic printing plate original plate.

(57) 要約: 支持体と画像記録層とオーバーコート層と、をこの順に有し、上記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び粒子を含み、上記オーバーコート層が、変色性化合物を含む、平版印刷版原版、並びに、上記平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法、又は平版印刷方法。

WO 2021/172453 A1

明 細 書

発明の名称：

平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

上記の環境課題に対して、現像あるいは製版の簡易化、無処理化が指向されている。平版印刷版の簡易な作製方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が挙げられる。すなわち、機上現像とは、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像記録層の不要部

分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

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

[0004] 従来の平版印刷版原版としては、例えば、国際公開第2019/219560号又は特表2008-503365号公報に記載されたものが挙げられる。

国際公開第2019/219560号には、光重合性層上に、膜厚0.1g/m²~1.75g/m²であり、且つ、熱及び/又は赤外線照射により開裂する官能基を有する赤外線吸収性化合物を含む最上層を有し、赤外線露光により発色する平版印刷版前駆体が記載されている。

特表2008-503365号公報には、粒子の形態の高分子バインダーを含む画像記録層を有する平版印刷版前駆体が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、版飛びを抑制しうる平版印刷版が得られる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。

ここで、本開示における「版飛び」とは、以下の現象を指す。

即ち、平版印刷版における画像部表面に、紙の繊維、作業者の衣類の糸くず等の固形物が付着した状態で印刷に供された際に、固形物が付着した箇所にて画像部にかかる圧力が局所的に高まることにより、画像部の一部が破壊及び除去されることで、部分的にインキがつかなくなる現象を指す。平版印刷版において、「版飛び」を起こすまでの印刷枚数が多いほど、「版飛びが抑制される」ことを示す指標となる。

なお、使用するインキがUVインキである場合の版飛びを、「UV版飛び」という。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 支持体と画像記録層とオーバーコート層と、をこの順に有し、
上記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び粒子を含み、
上記オーバーコート層が、変色性化合物を含む、
平版印刷版原版。

[0007] <2> 上記粒子が、付加重合型樹脂粒子である、<1>に記載の平版印刷版原版。

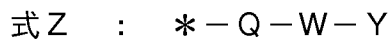
<3> 上記粒子が、重付加型樹脂粒子である、<1>に記載の平版印刷版原版。

<4> 上記重付加型樹脂粒子が、三次元架橋構造を有する、<3>に記載の平版印刷版原版。

<5> 上記粒子が、熱可塑性樹脂粒子である、<1>に記載の平版印刷版原版

<6> 上記粒子が親水性基を含み、

上記親水性基が、下記式Zで表される基を含む、<1>~<5>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。



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。

<7> 上記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、<6>に記載の平版印刷版原版。

<8> 上記粒子が、更に重合性基を含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<9> 上記粒子の算術平均粒子径が、1nm~500nmである、<1>~<8>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

[0008] <10> エネルギー密度110mJ/cm²にて波長830nm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 ΔL が1以上である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 9 \rangle$ のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

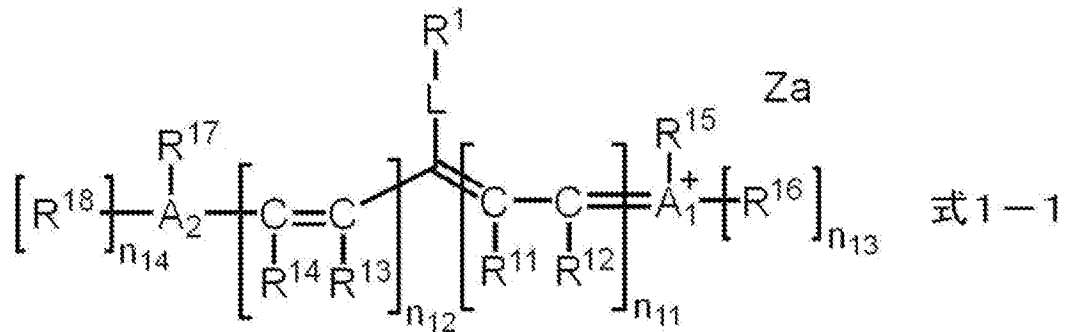
$\langle 11 \rangle$ 上記変色性化合物が、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含む、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 10 \rangle$ のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

$\langle 12 \rangle$ 上記変色性化合物が、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、 $\langle 11 \rangle$ に記載の平版印刷版原版。

$\langle 13 \rangle$ 上記分解性化合物が、シアニン色素である、 $\langle 11 \rangle$ 又は $\langle 12 \rangle$ に記載の平版印刷版原版。

$\langle 14 \rangle$ 上記分解性化合物が、下記式1-1で表される化合物である、 $\langle 11 \rangle \sim \langle 13 \rangle$ のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

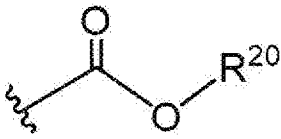
[0009] [化1]



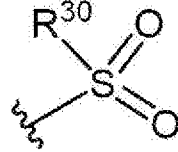
[0010] 式1-1中、 R^1 は下記式2～式4のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 、及び複数の $R^{11} \sim R^{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} は、それぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、 n_{11} 及び n_{12} の合計は2以上であり、 n_{13} 及び n_{14} は、それぞれ独立に、0又は1を表し、 L は酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Za は電荷を中和する対イオ

ンを表す。

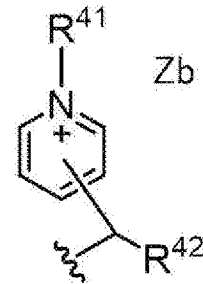
[0011] [化2]



式2



式3



式4

[0012] 式2～式4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。

[0013] <15> 上記変色性化合物が、酸発色剤を含む、<1>～<14>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<16> 上記オーバーコート層が、水溶性ポリマーを更に含む、<1>～<15>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<17> 上記水溶性ポリマーが、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールを含む、<16>に記載の平版印刷版原版。

<18> 上記オーバーコート層が、感脂化剤を更に含む、<1>～<17>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

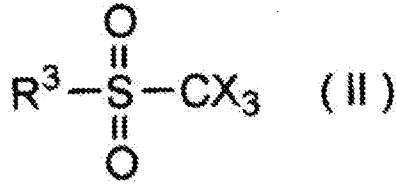
[0014] <19> 上記重合開始剤が、電子供与型重合開始剤及び電子受容型重合開始剤を含む、<1>～<18>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<20> 上記重合開始剤が、上記電子供与型重合開始剤と上記電子受容型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物を含む、<19>に記載の平版印刷版原版。

<21> 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、<19>に記載の平版印刷版原版。

[0015]

[化3]



[0016] 式 (II) 中、Xはハロゲン原子を表し、R³はアリアル基を表す。

[0017] <22> 上記画像記録層が赤外線吸収剤を含み、

上記赤外線吸収剤のHOMO-上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値が、0.70 eV以下である、<19>~<21>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<23> 上記画像記録層が赤外線吸収剤を含み、

上記電子受容型重合開始剤のLUMO-上記赤外線吸収剤のLUMOの値が、0.70 eV以下である、<19>~<22>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<24> 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>~<23>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<25> 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>~<24>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

[0018] <26> 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>~<25>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版。

<27> 上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ10 nm~

1, 000 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 nm~2, 000 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 nm~100 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、<26>に記載の平版印刷版原版。

[0019] <28> <1>~<27>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

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

平版印刷版の作製方法。

<29> <1>~<27>のいずれか1つに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

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

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む、

平版印刷方法。

発明の効果

[0020] 本開示の一実施形態によれば、版飛びを抑制しうる平版印刷版が得られ、且つ、露光部の視認性に優れる平版印刷版原版を提供することができる。

また、本開示の他の実施形態によれば、上記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

[0021] [図1]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]アルミニウム支持体の別の実施形態の模式的断面図である。

[図3]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]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。

[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

[0022] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

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

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

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

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

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

更に、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位

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

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

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

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

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

[0023] また、本開示において、化学構造式における「*」は、他の構造との結合位置を表す。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0024] <<平版印刷版原版>>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と画像記録層とオーバーコート層と、をこの順に有し、上記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び

粒子を含み、上記オーバーコート層が、変色性化合物を含む。

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

[0025] 近年、国際公開第2019/219560号に記載の平版印刷版原版のように、露光部の視認性を得る観点から、画像記録層上のオーバーコート層に、変色性化合物を適用する技術が知られている。

しかしながら、国際公開第2019/219560号の平版印刷版原版は、露光部の視認性は得られるものの、印刷枚数が少ないうちに「版飛び」を起こしてしまう課題を有していた。これは、オーバーコート層（国際公開第2019/219560号における最上層に該当）に赤外線吸収性化合物を含むことから、露光時の画像記録層の硬化反応を阻害し、膜強度を低下させてしまうことに起因するものと考えられる。

本発明者が上記課題について鋭意検討した結果、変色性化合物を含むオーバーコート層と粒子を含む画像記録層とを組み合わせることで、版飛びを抑制しうる平版印刷版が得られる平版印刷版原版を提供しうることを見出した。この効果が得られる機序として明確ではないが、画像記録層中の粒子がファイラー効果を発現し、露光によらず画像記録層の膜強度の向上が図られるためと推測される。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、変色性化合物を含むオーバーコート層を備えることから、露光部の視認性に優れる。

[0026] 以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

[0027] <オーバーコート層>

本開示におけるオーバーコート層は、変色性化合物を含む。

本開示におけるオーバーコート層は、変色性化合物以外に、水溶性ポリマー、疎水性ポリマー、感脂化剤、酸発生剤、赤外線吸収剤等の他の成分を含んでいてもよい。

[0028] [明度変化 ΔL]

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 $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて波長 830 nm の赤外線による露光を行った場合の、露光前後の明度変化 ΔL が 1 以上であることが好ましい。

上記明度変化 ΔL は、3 以上であることがより好ましく、5 以上であることが更に好ましく、8 以上であることが特に好ましく、10 以上であることが最も好ましい。

上記明度変化 ΔL の上限としては、例えば、20 が挙げられる。

[0029] 明度変化 ΔL 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ローバルグラフィックシステムズ（株）製 `Luxel PLATE SETTER T-9800` により、出力 99.5%、外面ドラム回転数 220 rpm (revolutions per minute)、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 $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）で露光する。露光は 25°C 、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、露光後の画像記録層の L^* 値と露光前の画像記録層の L^* 値との差の絶対値を明度変化 ΔL とする。

[0030] [変色性化合物]

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、及び（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。

[0031] 本開示における変色性化合物としては、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含むことが好ましく、中でも、赤外線露光に起因する、熱、電子移動、又はその両方により分解する分解性化合物を含むことが好ましい。

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

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

[0032] [分解性化合物]

以下、変色性化合物の一例である分解性化合物について説明する。

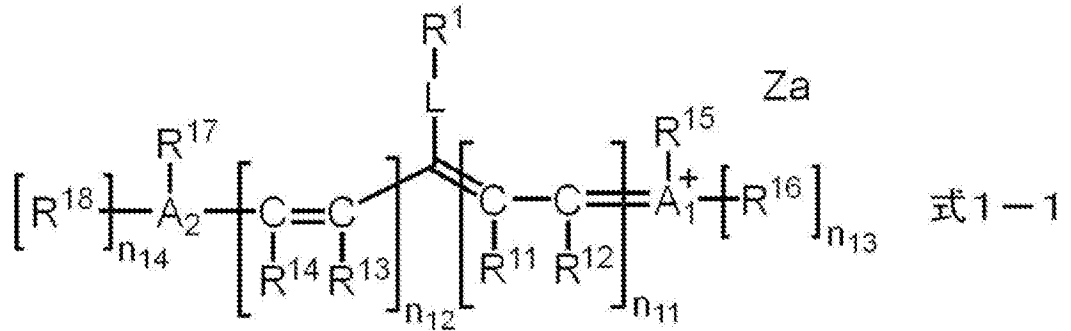
分解性化合物は、赤外線波長域（750 nm～1 mmの波長域、好ましくは750 nm～1,400 nmの波長域）の少なくとも一部の光を吸収し、分解するものであればよく、750 nm～1,400 nmの波長域に極大吸収を有する化合物であることが好ましい。

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。

[0033] 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、下記一般式1-1～1-7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。

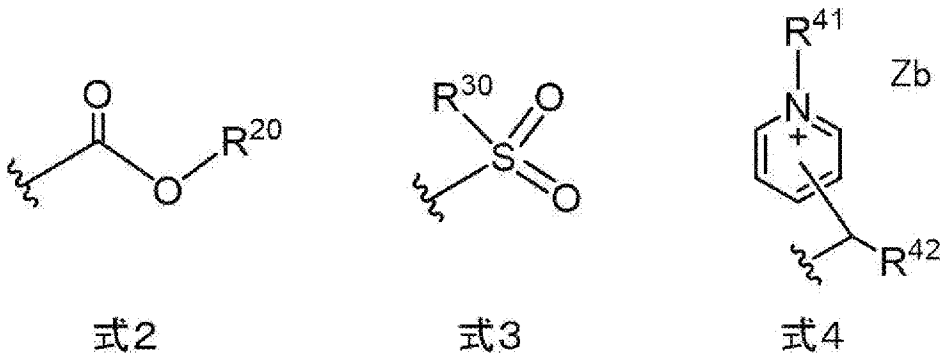
分解性化合物としては、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-1で表される化合物であることがより好ましい。

[0034] [化4]



[0035] 式1-1中、R¹は下記式2～式4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-NR^dR^eを表し、R^a～R^eは、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、A₁、A₂、及び複数のR¹¹～R¹⁸が連結して単環又は多環を形成してもよく、A₁及びA₂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、n₁₁及びn₁₂は、それぞれ独立に、0～5の整数を表し、但し、n₁₁及びn₁₂の合計は2以上であり、n₁₃及びn₁₄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-NR¹⁰-を表し、R¹⁰は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、Z_aは電荷を中和する対イオンを表す。

[0036] [化5]



[0037] 式2～式4中、R²⁰、R³⁰、R⁴¹、及びR⁴²は、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Z_bは電荷を中和する対イオンを表し、波線は、上記式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

[0038] 式 1-1 で表される化合物は、赤外線で露光されると、 R^1-L 結合が開裂し、 L は、 $=O$ 、 $=S$ 、又は $=NR^{10}$ となって、変色する。

[0039] 式 1-1 において、 R^1 は上記式 2~式 4 のいずれかで表される基を表す。
以下、式 2 で表される基、式 3 で表される基、及び式 4 で表される基についてそれぞれ説明する。

[0040] 式 2 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。

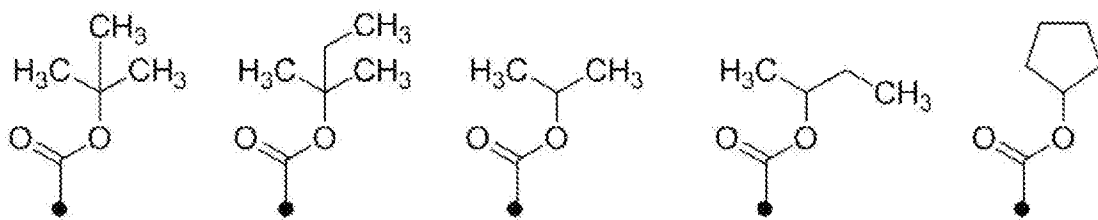
R^{20} としては、露光部の視認性を高める観点から、アルキル基であることが好ましい。

[0041] また、露光部の視認性を高める観点から、 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、露光部の視認性を高める観点から、 R^{20} で表されるアルキル基としては、炭素数 1~8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3~10 の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 3~6 の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又は *tert*-ブチル基が特に好ましく、*tert*-ブチル基が最も好ましい。

[0042] 以下に、上記式 2 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。

[0043] [化6]



[0044] 式3中、 R^{30} は、アルキル基又はアリアル基を表し、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アル基としては、式2中の R^{20} で表されるアルキル基及びアリアル基と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0045] 露光部の視認性を高める観点から、 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、露光部の視認性を高める観点から、 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。

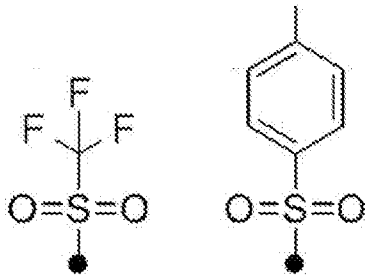
更に、露光部の視認性を高める観点から、 R^{30} で表されるアルキル基は置換アルキル基であることが好ましく、置換アルキル基であることが好ましく、フルオロ置換アルキル基であることがより好ましく、パーフルオロアルキル基であることが更に好ましく、トリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

[0046] 露光部の視認性を高める観点から、 R^{30} で表されるアリアル基は置換アリア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。

[0047] 以下に、上記式3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。

[0048] [化7]



[0049] 式4中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、アルキル基又はアリアル基を表し、 Zb 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アル基としては、式2中の R^2 で表されるアルキル基及びアリアル基と同様であり、好ましい態様も同様である。

R^{41} としては、露光部の視認性を高める観点から、アルキル基であることが好ましい。

R^{42} としては、露光部の視認性を高める観点から、アルキル基であることが好ましい。

[0050] 露光部の視認性を高める観点から、 R^{41} で表されるアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~3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。

露光部の視認性を高める観点から、 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。

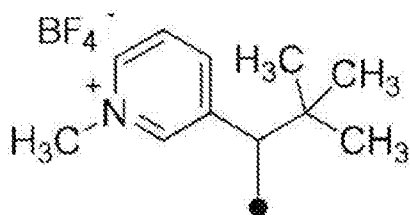
また、露光部の視認性を高める観点から、 R^{42} で表されるアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、炭素数3~10の分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数3~6の分岐状のアルキル基であることが更に好ましく、イソプロピル基、又はtert-ブチル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

[0051] 式4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。

[0052] 以下に、上記式4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。

[0053] [化8]



[0054] 式1-1において、Lは、酸素原子、又は-NR¹⁰-が好ましく、酸素原子が特に好ましい。

また、-NR¹⁰-におけるR¹⁰は、アルキル基が好ましい。R¹⁰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、R¹⁰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。

R¹⁰で表されるアルキル基の中では、メチル基、tert-ブチル基、又はシクロヘキシル基が好ましい。

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

[0055] 式1-1において、R¹¹~R¹⁸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。また、 $R^a \sim R^e$ で表される炭化水素基は、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。

$R^a \sim R^e$ で表される炭化水素基としては、アルキル基が特に好ましい。

[0056] 上記アルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。

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

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

これらのアルキル基の中では、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基が好ましい。

[0057] 上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

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

[0058] 式1-1における $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は $-R^a$ （即ち炭化水素基）であることが好ましく、水素原子、又はアルキル基であることがより好ましく、以下の場合を除き、水素原子であることが更に好ましい。

中でも、Lが結合する炭素原子と結合する炭素原子に結合する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。

[0059] 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。

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。

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。

[0060] 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。

[0061] 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。

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。

[0062] [化9]



[0063] 式(a1)～式(a4)中、R^{W0}は炭素数2～6のアルキレン基を表し、Wは単結合又は酸素原子を表し、n_{W1}は1～45の整数を表し、R^{W1}は炭素数1～12のアルキル基又は-C(=O)-R^{W5}を表し、R^{W5}は炭素数1～12のアルキル基を表し、R^{W2}～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。

[0064] 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。

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

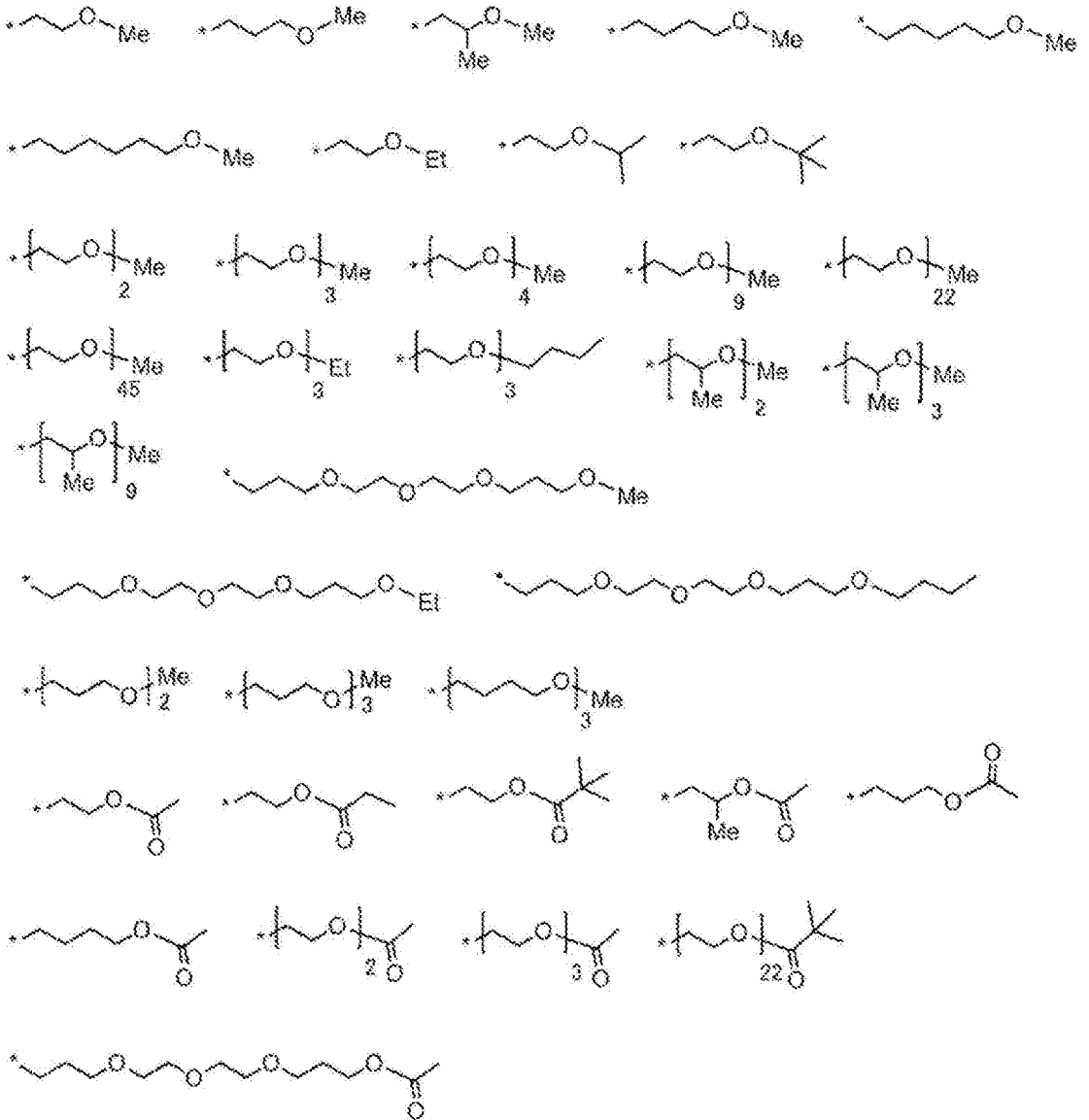
チル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、又は*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基、又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

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。

[0065] 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。

[0066]

[化10]



[0067] 式(a2)～式(a4)において、 $R^{W2} \sim R^{W4}$ で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチレン基、*n*-ドデ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、エチレン基、又は*n*-プロピレン基が特に好ましい。

式(a3)において、2つ存在するMは同じでもよいし、異なってもよい。

。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 式1-1におけるZaは、電荷を中和する対イオンを表す。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 及び R^{1-L} 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となる。但し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 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、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ 及び R^{1-L} 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。

なお、式1-1で表されるシアニン色素が、Za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、Zaは必要ない。

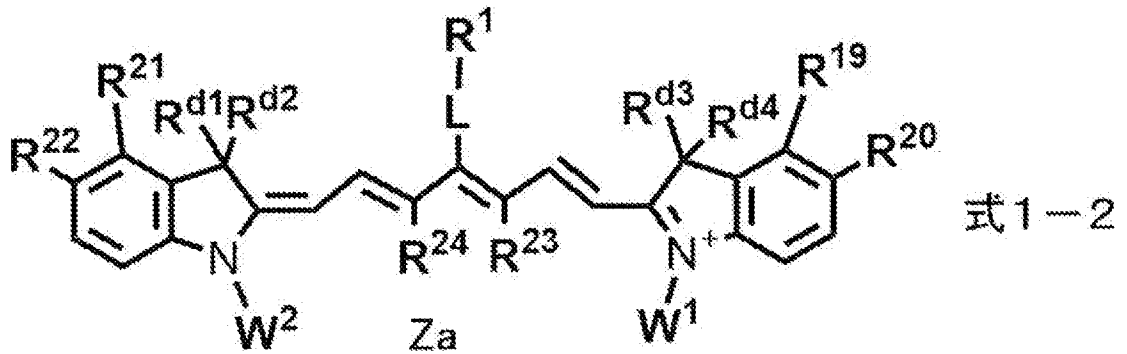
Zaが対アニオンである場合、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、過塩素酸塩イオン等が挙げられ、テトラフルオロボレートイオンが好ましい。

Zaが対カチオンである場合、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン等が

挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、又はスルホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンがより好ましい。

[0073] 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。

[0074] [化11]



[0075] 式 1-2 中、 R^1 は上記式 2～式 4 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、 $R^{23} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、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^{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、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 及び $W^1 \sim W^2$ 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。

[0076] 式 1-2 における R^1 は、式 1-1 における R^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0077] 式 1-2 において、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、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、 R^{19} 及び R^{21} は、水素原子、又は $-R^a$ であることが好ましい。

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

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

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

R^{19} と R^{20} 又は R^{21} と R^{22} が連結して形成される環としては、ベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環等が挙げられる。

[0078] 式1-2において、 R^{23} と R^{24} は、連結して単環又は多環を形成していることが好ましい。

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

[0079] 式1-2において、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、無置換アルキル基であることが好ましい。また、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は、いずれも同一の基であることが好ましい。

無置換アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。

[0080] 式1-2において、 $W^1 \sim W^2$ は、式1-2で表される化合物に水溶性を高める観点から、置換アルキル基であることが好ましい。

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

[0081] Z^a は、分子内の電荷を中和する対イオンを表す。

$R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $W^1 \sim W^2$ 、及び $R^1 \sim L$ の全てが電荷的に中性の基であれば、 Z^a は一価の対アニオンとなる。但し、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $W^1 \sim W^2$ 、及び $R^1 \sim L$ は、アニオン構造又はカチオン構造を有していてもよく、例えば、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{24}$ 、

$R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $W^1 \sim W^2$ 、及び $R^1 \sim L$ に2以上のアニオン構造を有する場合、 Z^a は対カチオンにもなり得る。

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

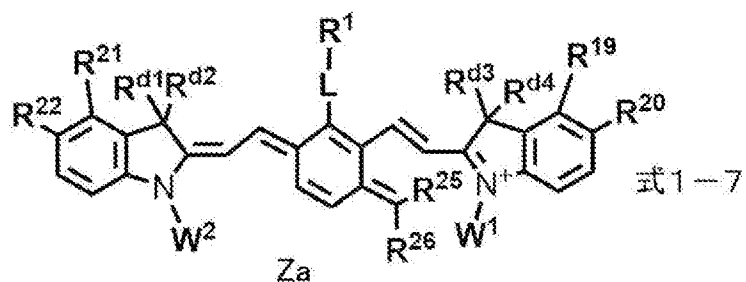
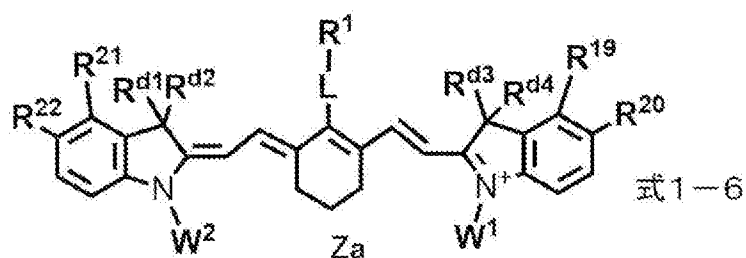
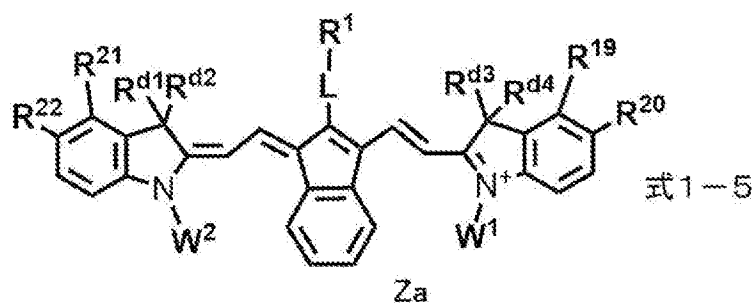
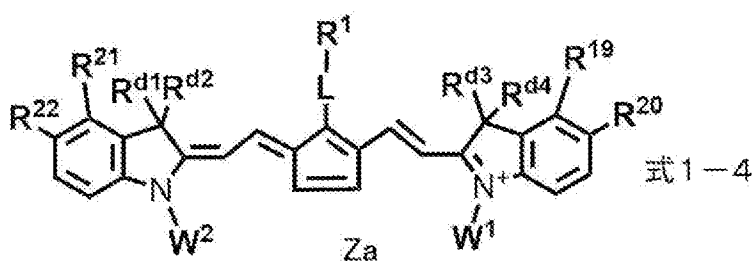
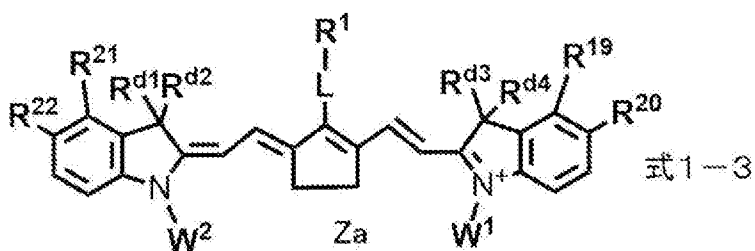
Z^a が対アニオンである場合の例は、式1-1における Z^a と同様であり、好ましい態様も同様である。また、 Z^a が対カチオンである場合の例も、式1-1における Z^a と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0082] 分解性化合物としてのシアニン色素は、露光部の視認性を高める観点から、下記式1-3～式1-7のいずれかで表される化合物であることが更に好ましい。

特に、露光部の視認性を高める観点から、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。

[0083]

[化12]



[0084] 式1-3～式1-7中、 R^1 は上記式2～式4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、 $-R^a$ 、 $-O$

R^b 、 $-CN$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 $R^{25} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は $-R^a$ を表し、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、又は R^{25} と R^{26} は、連結して単環又は多環を形成してもよく、 L は、酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{10}-$ を表し、 R^{10} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 及び $W^1 \sim W^2$ 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。

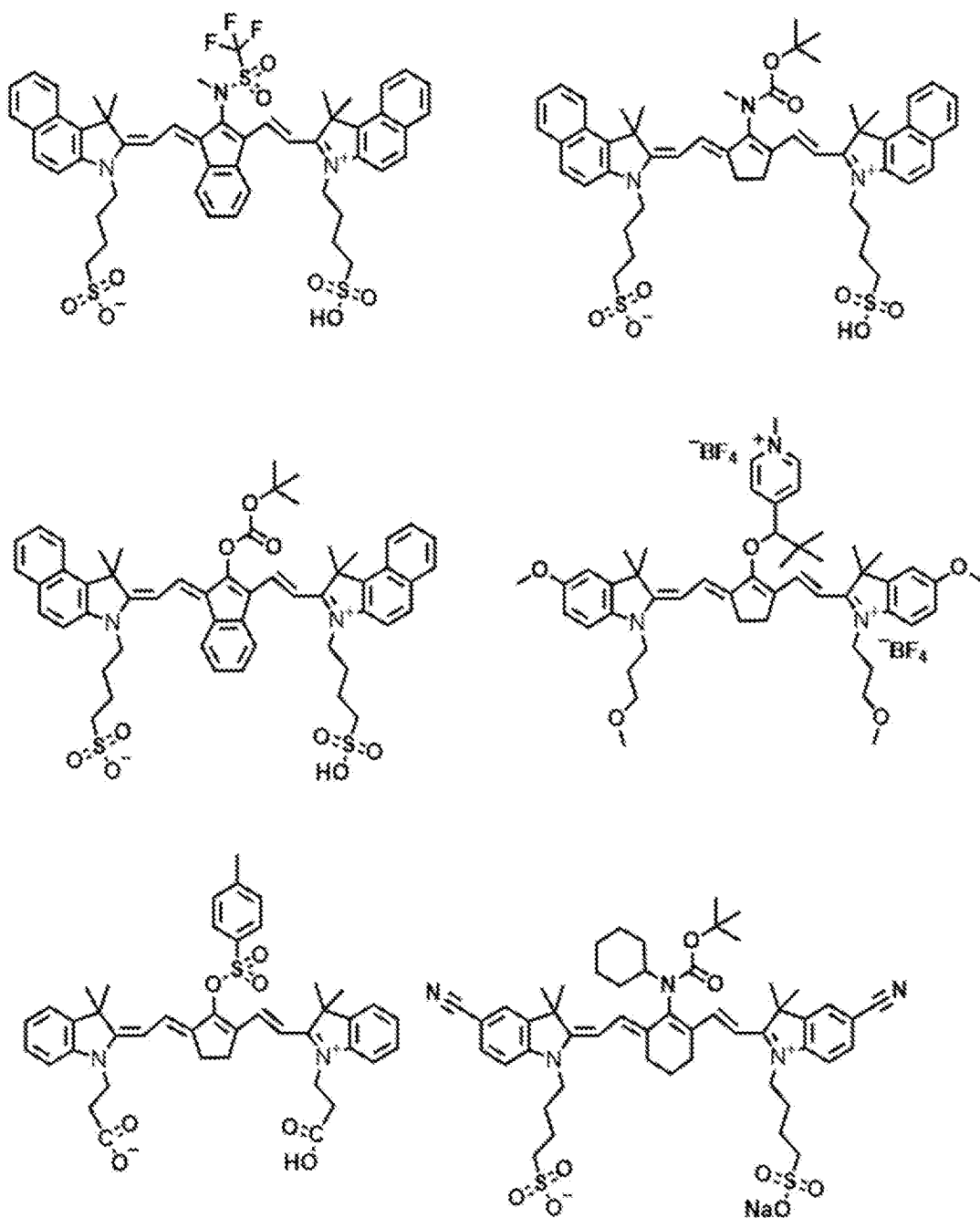
[0085] 式1-3～式1-7における R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $W^1 \sim W^2$ 、及び L は、式1-2における R^1 、 $R^{19} \sim R^{22}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $W^1 \sim W^2$ 、及び L と同義であり、好ましい態様も同様である。

式1-7における $R^{25} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基であることが好ましい。

[0086] 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。

[0087]

[化13]



[0088] また、分解性化合物であるシアニン色素は、国際公開第2019/219560号に記載の赤外線吸収性化合物を好適に用いることができる。

[0089] [酸発色剤]

次に、変色性化合物の一例である酸発色剤について説明する。

本開示における変色性化合物は、酸発色剤を含んでもよい。

本開示における「酸発色剤」とは、電子受容性化合物（具体的には、後述する酸発生剤から発生した酸等のプロトン）を受容した状態で加熱することにより変色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。

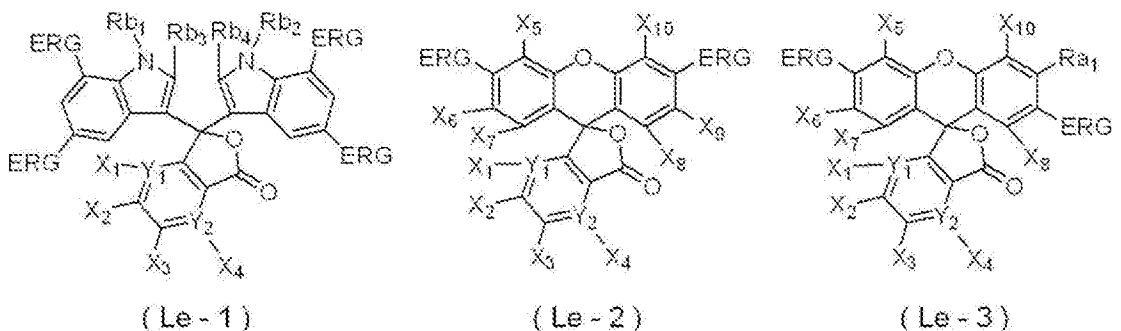
[0090] 酸発色剤としては、露光部の視認性を高める観点から、ロイコ色素を用いることが好ましい。

ここで、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、ロイコ色素としては、露光部の視認性を高める観点から、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。

[0091] 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、露光部の視認性を高める観点から、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。

[0092] [化14]



[0093] 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、 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、 $R a_1$ は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $R b_1 \sim R b_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリアル基を表す。

[0094] 式(L e - 1) ~ 式(L e - 3)のERGにおける電子供与性基としては、発色性、及び、露光部の視認性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、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、アリアルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、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、アリアルアミノ基、モノアルキルモノアリアルアミノ基、又はジアリアルアミノ基であることが更に好ましく、アリアルアミノ基、又はモノアルキルモノアリアルアミノ基であることが特に好ましい。

式(L e - 1) ~ 式(L e - 3)における $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、露光部の視認性を高める観点から、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、露光部の視認性を高める観点から、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、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、アリアル基、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、又はアリアル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

式(L e - 1) ~ 式(L e - 3)における Y_1 及び Y_2 は、露光部の視認性

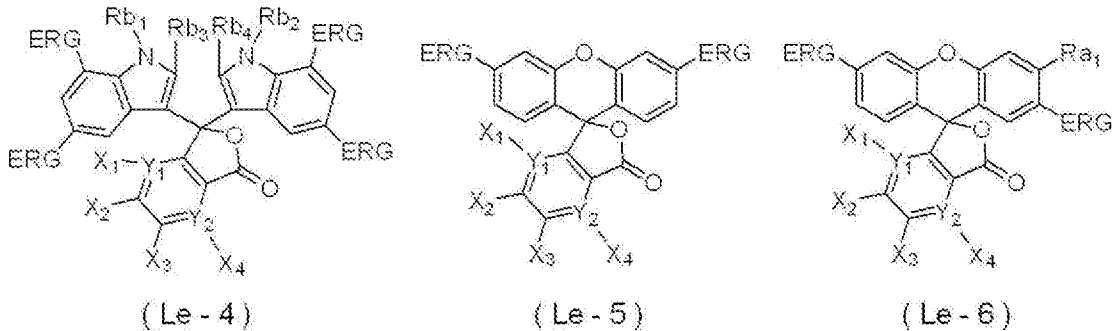
を高める観点から、少なくとも1方がCであることが好ましく、 Y_1 及び Y_2 の両方がCであることがより好ましい。

式(L e - 3)における $R a_1$ は、露光部の視認性を高める観点から、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 $R b_1 \sim R b_4$ は、それぞれ独立に、露光部の視認性を高める観点から、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。

[0095] 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、露光部の視認性を高める観点から、下記式(L e - 4)～式(L e - 6)のいずれかで表される化合物であることがより好ましく、下記式(L e - 5)で表される化合物であることが更に好ましい。

[0096] [化15]



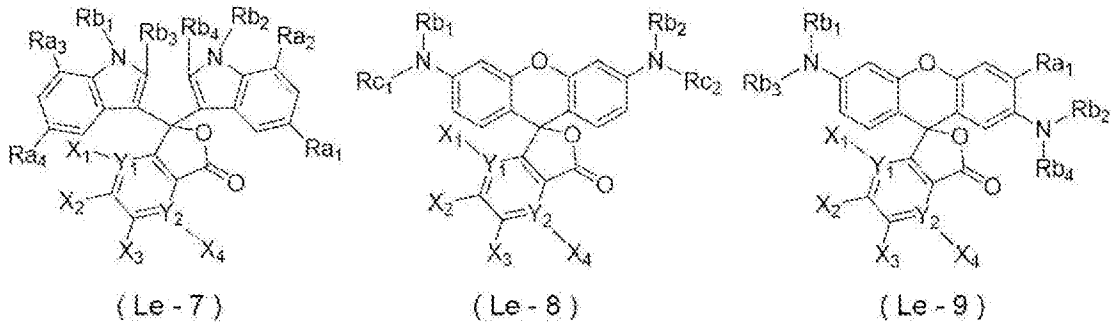
[0097] 式(L e - 4)～式(L e - 6)中、 ERG は、それぞれ独立に、電子供与性基を表し、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はジアルキルアミノ基を表し、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、C又はNを表し、 Y_1 がNである場合は、 X_1 は存在せず、 Y_2 がNである場合は、 X_4 は存在せず、 $R a_1$ は、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $R b_1 \sim R b_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリアル基を表す。

[0098] 式(L e - 4)～式(L e - 6)における ERG 、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 $R a_1$ 、及び、 $R b_1 \sim R b_4$ はそれぞれ、式(L e - 1)～式(L e - 3)における ERG 、 $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 、 Y_2 、 $R a_1$ 、及び、 $R b_1 \sim R b_4$ と同義で

あり、好ましい態様も同様である。

[0099] 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、露光部の視認性を高める観点から、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。

[0100] [化16]



[0101] 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。

[0102] 式 (Le-7) ~式 (Le-9) における $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及び Y_2 は、式 (Le-1) ~式 (Le-3) における $X_1 \sim X_4$ 、 Y_1 及び Y_2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (Le-7) 又は式 (Le-9) における $Ra_1 \sim Ra_4$ は、それぞれ独立に、露光部の視認性を高める観点から、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、露光部の視認性を高める観点から、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 (L e - 8) における $R c_1$ 及び $R c_2$ は、それぞれ独立に、露光部の視認性を高める観点から、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 (L e - 8) において、露光部の視認性を高める観点から、 $X_1 \sim X_4$ 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 (L e - 8) において、露光部の視認性を高める観点から、 $R b_1$ 及び $R b_2$ 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。

[0103] 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。

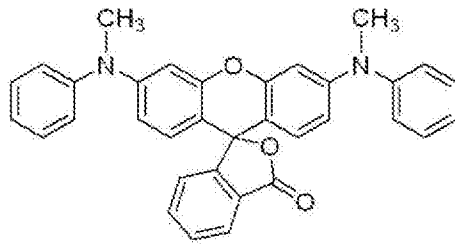
式 (L e - 1) ~ 式 (L e - 9) におけるアリール基の炭素数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがより好ましく、6 ~ 8 であることが特に好ましい。

[0104] 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。

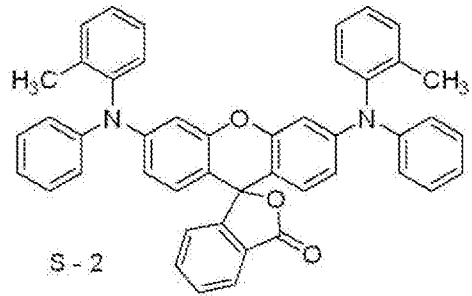
[0105] 好適に用いられる上記フタリド構造又はフルオラン構造を有するロイコ色

素の具体例としては、以下の化合物（S-1～S-15）が挙げられる。

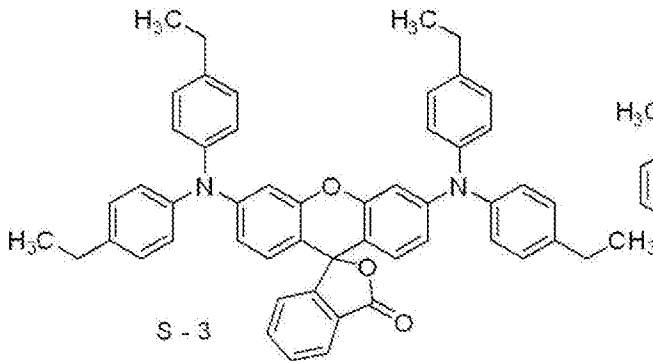
[0106] [化17]



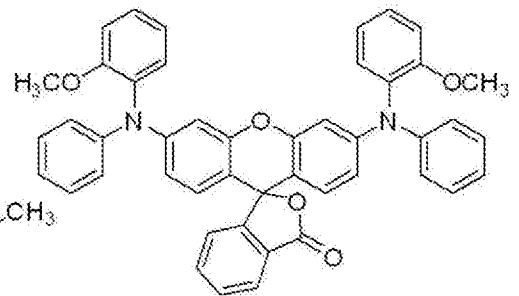
S-1



S-2

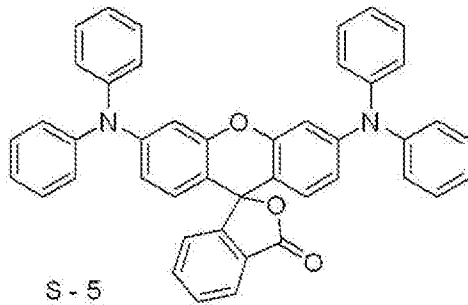


S-3

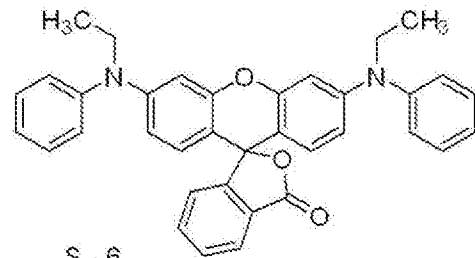


S-4

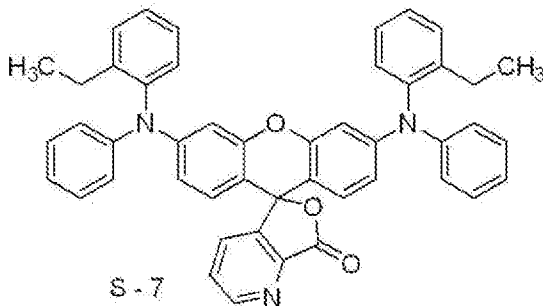
[0107] [化18]



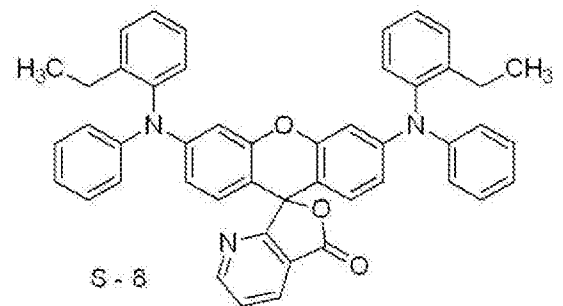
S-5



S-6



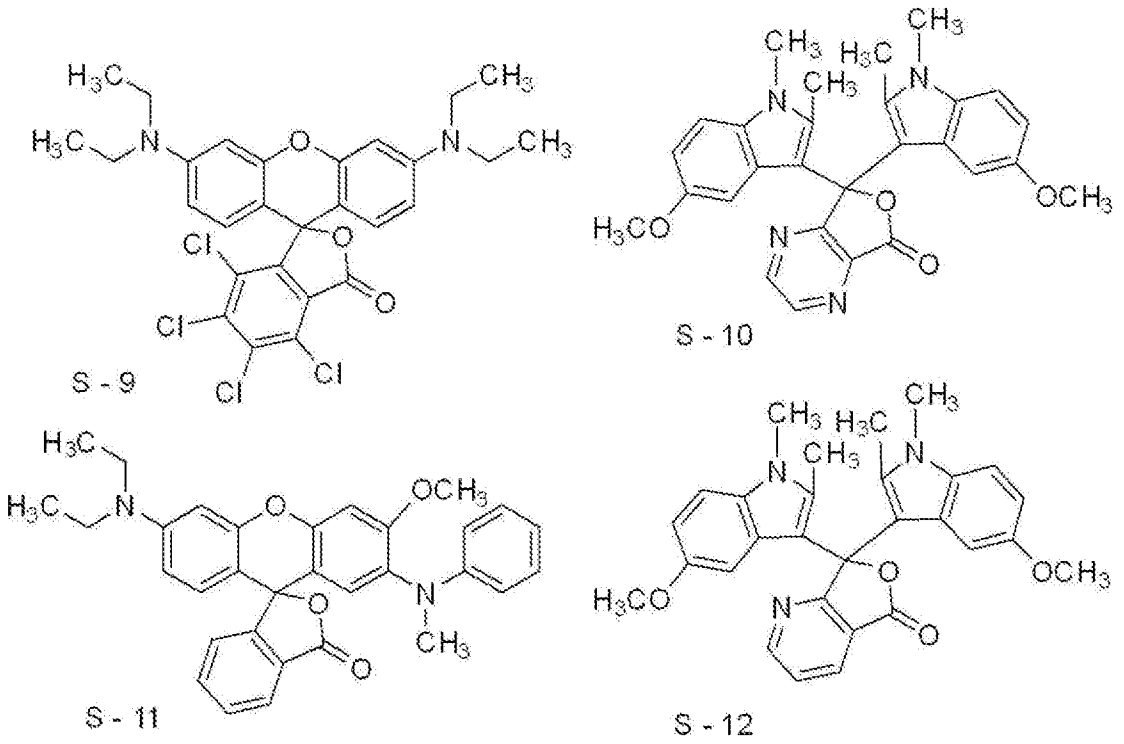
S-7



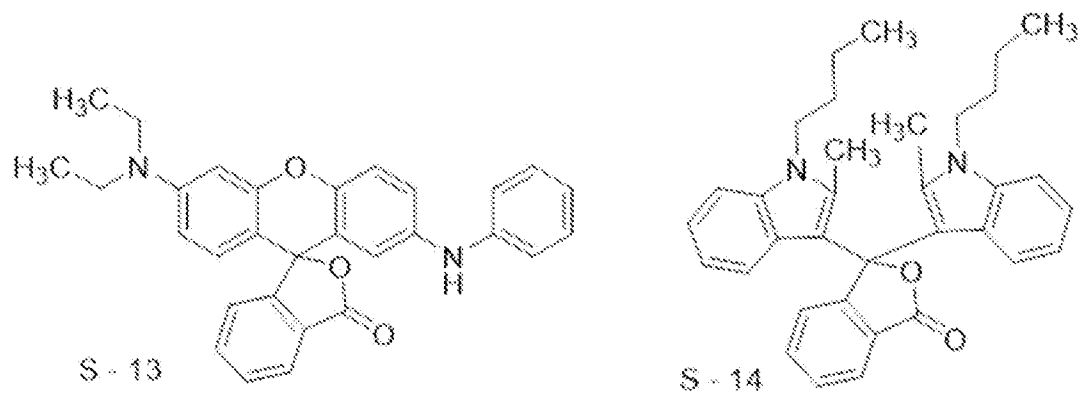
S-8

[0108]

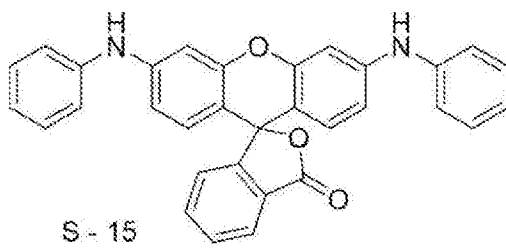
[化19]



[0109] [化20]



[0110] [化21]



[0111] 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、E T

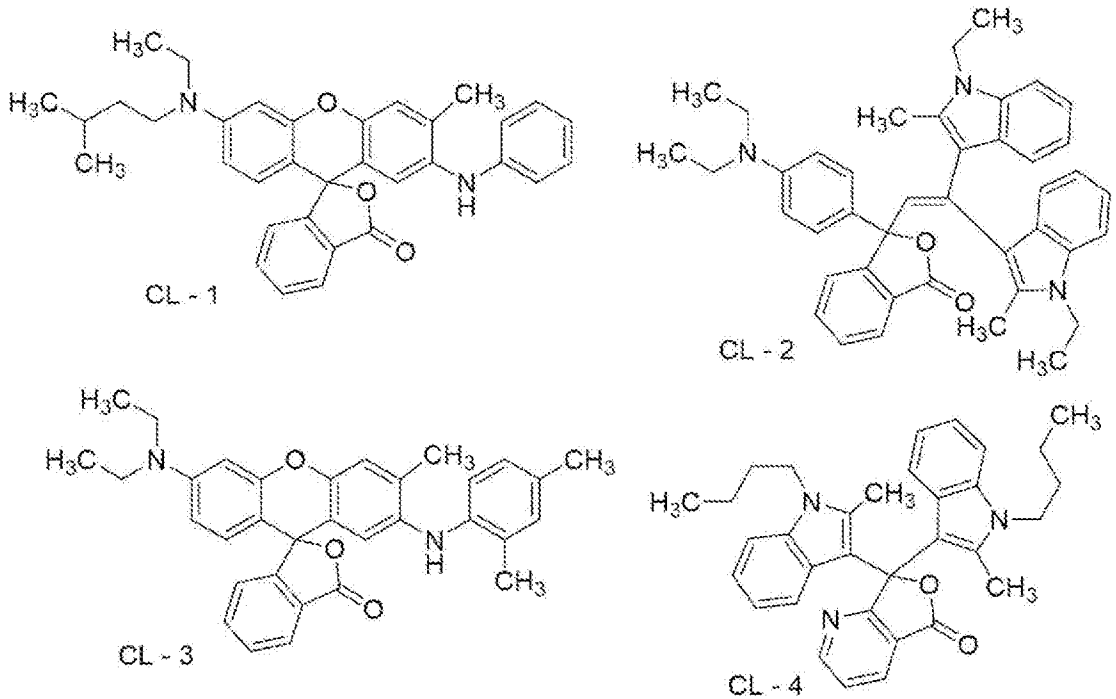
AC、RED500、RED520、CVL、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、BLUE220、H-3035、BLUE203、ATP、H-1046、H-2114（以上、福井山田化学工業（株）製）、ORANGE-DCF、Vermilion-DCF、PINK-DCF、RED-DCF、BLMB、CVL、GREEN-DCF、TH-107（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、ODB-BlackXV、Blue-63、Blue-502、GN-169、GN-2、Green-118、Red-40、Red-8（以上、山本化成（株）製）、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）等が挙げられる。

これらの市販品の中でも、ETAC、S-205、BLACK305、BLACK400、BLACK100、BLACK500、H-7001、GREEN300、NIRBLACK78、H-3035、ATP、H-1046、H-2114、GREEN-DCF、Blue-63、GN-169、クリスタルバイオレットラクトンが、形成される膜の可視光吸収率が良好のため好ましい。

[0112] ロイコ色素としては、露光部の視認性を高める観点から、以下の化合物も好適に用いられるものとして挙げられる。

[0113]

[化22]



[0114] 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て使用してもよい。

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

[0115] オーバーコート層中の変色性化合物の含有量は、オーバーコート層の全質量に対し、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.3質量%～30質量%がより好ましく、1質量%～20質量%が更に好ましい。

[0116] [水溶性ポリマー]

本開示におけるオーバーコート層は、現像除去性（より好ましくは、機上現像性）の観点から、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。

オーバーコート層に用いられる水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、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。

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。変性ポリビニルアルコールとして具体的には、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。

[0117] 上記水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコールが好ましいものとして挙げられる。中でも、水溶性ポリマーとしては、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールを用いることが更に好ましい。

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

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

[0118] 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。

水溶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。

[0119] 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。

[0120] オーバーコート層が水溶性ポリマーを含む場合、水溶性ポリマーの含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、1質量%~99.5質量%であることが好ましく、1質量%~99質量%であることがより好ましく、3質量%~97質量%であることが更に好ましく、5質量%~95質量%であることが特に好ましい。

また、現像除去性（より好ましくは、機上現像性）の観点からは、水溶性ポリマーの含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、50質量%~99.5質量%であることが好ましく、現像除去性（より好ましくは、機上現像性）の観点、及び、露光部の視認性を高める観点からは、50質量%~99

質量%であることがより好ましい。

[0121] [その他の成分]

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

以下、その他の成分について説明する。

[0122] (疎水性ポリマー)

本開示におけるオーバーコート層は、疎水性ポリマーを含んでいてもよい。

疎水性ポリマーとは、70℃、100gの純水に対して1g未満で溶解するポリマーをいう。

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。

[0123] 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。

[0124] オーバーコート層が疎水性ポリマーを含む場合、疎水性ポリマーの含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、1質量%~80質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましく、15質量%~40質量%であることが更に好ましい。

[0125] (感脂化剤)

本開示におけるオーバーコート層は、感脂化剤を含んでいてもよい。

感脂化剤は、SP値が18未満であることが好ましく、14~18未満であることがより好ましく、15~17であることが更に好ましく、16~16.9であることが特に好ましい。

また、感脂化剤は、分子量(分子量分布があるときは、重量平均分子量)

が2,000以上の化合物であってもよく、分子量が2,000未満の化合物であってもよい。

[0126] 本開示におけるSP値（溶解度パラメーター、単位： $(\text{MPa})^{1/2}$ ）は、ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターを用いるものとする。

ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、水素結合項 δ_h の3成分に分割し、3次元空間に表したものであるが、本開示においてはSP値を δ （単位： $(\text{MPa})^{1/2}$ ）で表し、下記式を用いて算出される値を用いる。

$$\delta (\text{MPa})^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

なお、この分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、及び、水素結合項 δ_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、本開示において、樹脂又はポリマーのSP値は、樹脂又はポリマーの分子構造からPolymer Handbook（fourth edition）に記載のHoy法により計算する。

[0127] 感脂化剤としては、例えば、オニウム塩化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等のアンモニウム化合物などが挙げられる。

[0128] また、感脂化剤は、着肉性の観点から、オニウム塩化合物であることが好ましい。

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

なお、後述する現像促進剤及び電子受容型重合開始剤におけるオニウム塩化合物はSP値が18を超える化合物であり、感脂化剤には含まれない。

[0129] ホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報及び特開2007-50660号公報に記載のホスホニウム化合物が挙げられる。

具体例としては、1, 4-ビス(トリフェニルホスホニオ)ブタン=ジ(ヘキサフルオロホスファート)、1, 7-ビス(トリフェニルホスホニオ)ヘプタン=スルファート、1, 9-ビス(トリフェニルホスホニオ)ノナン=ナフタレン-2, 7-ジスルホナート等が挙げられる。

[0130] アンモニウム化合物としては、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー等を好ましく挙げる事ができる。

[0131] 含窒素低分子化合物としては、アミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イミダゾリニウム塩類、ベンゾイミダゾリニウム塩類、ピリジニウム塩類、キノリニウム塩類も挙げられる。

中でも、第四級アンモニウム塩類及びピリジニウム塩類が好ましい。

具体例としては、テトラメチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ドデシルトリメチルアンモニウム=p-トルエンスルホナート、ベンジルトリエチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルオクチルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム=ヘキサフルオロホスファート、特開2008-284858号公報の段落0021~0037に記載の化合物、特開2009-90645号公報の段落0030~0057に記載の化合物等が挙げられる。

[0132] アンモニウム基含有ポリマーとしては、その構造中にアンモニウム基を有すればよく、側鎖にアンモニウム基を有する(メタ)アクリレートを共重成分として5mol%~80mol%含有するポリマーが好ましい。具体例としては、特開2009-208458号公報の段落0089~0105に記載のポリマーが挙げられる。

[0133] アンモニウム基含有ポリマーは、特開2009-208458号公報に記載の測定方法に従って求められる還元比粘度(単位: ml/g)の値が、5~120の範囲のものが好ましく、10~110の範囲のものがより好ましく、15~100の範囲のものが特に好ましい。上記還元比粘度を重量平均分子量(Mw)に換算した場合、10,000~150,000が好ましく

、17,000~140,000がより好ましく、20,000~130,000が特に好ましい。

[0134] 以下に、アンモニウム基含有ポリマーの具体例を示す。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0135] オーバーコート層に含まれる感脂化剤としては、インキ着肉性向上の観点から、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等であることが好ましい。

[0136] 感脂化剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0137] オーバーコート層が感脂化剤を含む場合、感脂化剤の含有量は、オーバーコート層の全質量に対して、0.5質量%~30質量%であることが好ましく、1質量%~20質量%であることがより好ましく、1質量%~5質量%が更に好ましい。

[0138] (酸発生剤)

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

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

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

[0139] 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、酸発生剤としては、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。

[0140] 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で使用してもよい。

[0141] オーバーコート層が酸発生剤を含む場合、酸発生剤の含有量は、オーバー

コート層の全質量に対して、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～10質量%であることが更に好ましい。

[0142] 本開示におけるオーバーコート層は、既述の成分以外にも、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。

[0143] オーバーコート層は、公知の方法で塗布され、乾燥することで形成される。

オーバーコート層の塗布量（固形分）は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

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

[0144] 本開示におけるオーバーコート層の膜厚は、後述する画像記録層の膜厚に対し、1.1倍～5.0倍であることが好ましく、1.5倍～3.0倍であることがより好ましい。

[0145] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、既述のオーバーコート層と支持体との間に画像記録層を有する。

本開示における画像記録層は、重合開始剤、重合性化合物、及び粒子を含む。

本開示における画像記録層は、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。

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

[0146] 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。

[0147] [重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤を含む。

重合開始剤としては、特に制限はなく、電子受容型重合開始剤、電子供与型重合開始剤等が挙げられる。

本開示において、重合開始剤としては、電子受容型重合開始剤及び電子供与型重合開始剤を含むことが好ましい。

[0148] [電子受容型重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤として電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

本開示に用いられる電子受容型重合開始剤は、光、熱、又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。

[0149] ラジカル重合開始剤としては、例えば、(a) 有機ハロゲン化物、(b) カルボニル化合物、(c) アゾ化合物、(d) 有機過酸化物、(e) メタロセン化合物、(f) アジド化合物、(g) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(i) ジスルホン化合物、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物が挙げられる。

[0150] (a) 有機ハロゲン化物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0022~0023に記載の化合物が好ましい。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0151] 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、画像記録層の硬化性の観点から、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、UV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更に好ましい。

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。

[0152] ヨードニウム塩化合物の例としては、ジアリアルヨードニウム塩化合物が好ましく、特に電子供与性基、例えば、アルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩化合物がより好ましく、また、非対称のジフェニルヨードニウム塩化合物が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフル

オロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-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。

[0153] スルホニウム塩化合物の例としては、トリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、特に電子求引性基、例えば、芳香環上の基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されたトリアリールスルホニウム塩化合物が好ましく、芳香環上のハロゲン原子の総置換数が4以上であるトリアリールスルホニウム塩化合物が更に好ましい。具体例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3,5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリス(2,4-ジクロロフェニル)スルホニウム=ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

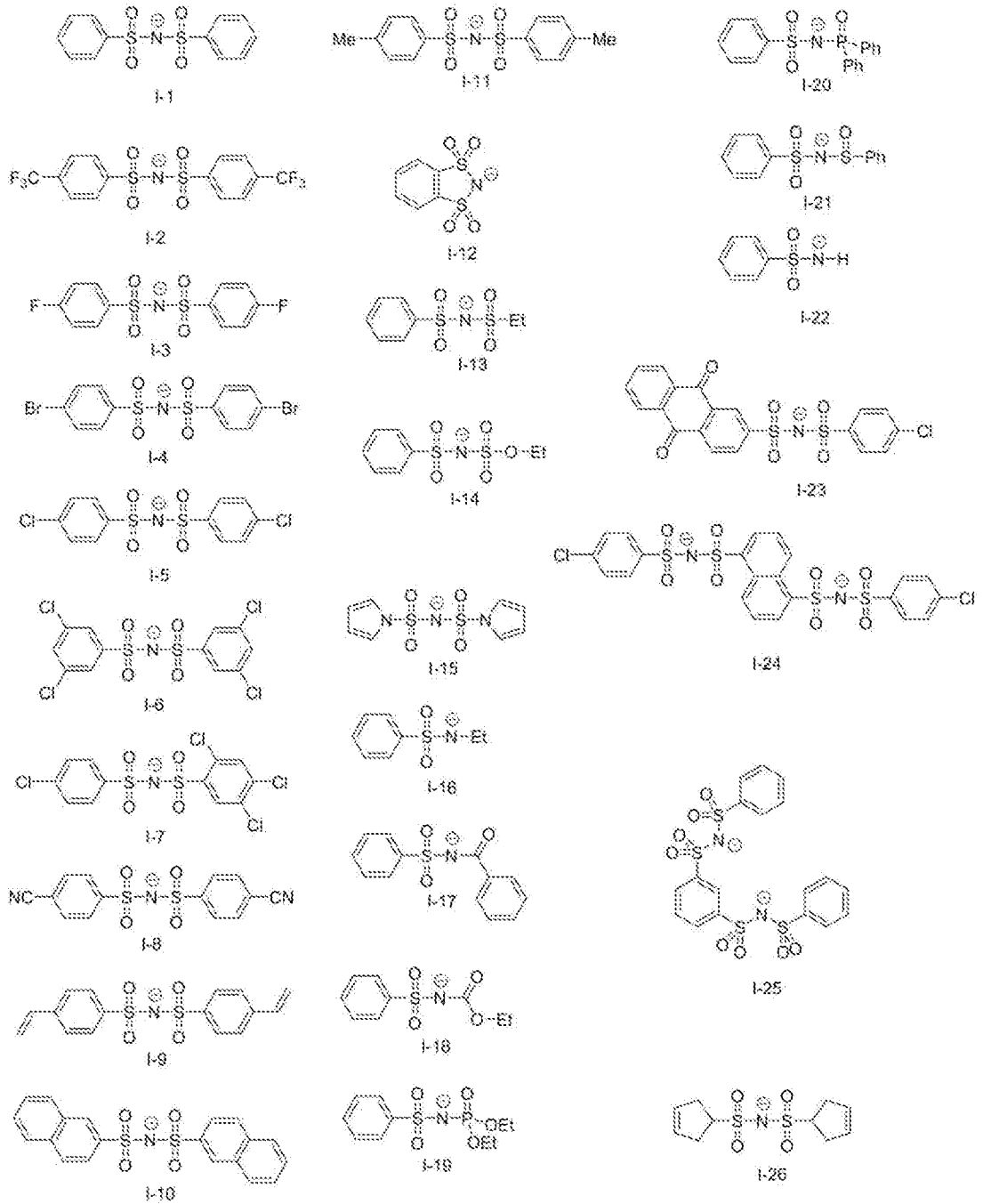
[0154] また、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物の対アニオンとしては、スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンが好ましく、スルホンイミドアニオンがより好ましい。

スルホンアミドアニオンとしては、アリールスルホンアミドアニオンが好ましい。

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

スルホンアミドアニオン又はスルホンイミドアニオンの具体例を以下に示すが、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。

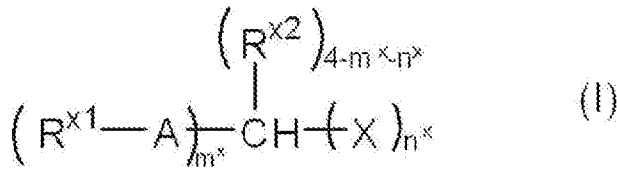
[0155] [化23]



[0156] また、上記電子受容型重合開始剤は、露光後の経時発色性、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(1)で表される化合物を好適に用いることができる。

[0157]

[化24]



[0158] 式中、Xはハロゲン原子を表し、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

Aは-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-及び-PO₂-よりなる群から選ばれる2価の連結基を表す。これらのうち、-CO-、-SO-及び-SO₂-がより好ましく、-CO-及び-SO₂-が特に好ましい。R^{X1}及びR^{X2}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す。

炭化水素基を構成する炭化水素としては、特開2002-162741号公報の段落0013～段落0014に記載の炭化水素等を挙げることができるが、具体的には、炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、ノナン、デカン、オクタデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、デカヒドロナフタレン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプタデセン、2-ブテン、2-ヘキセン、4-ノネン、7-テトラデセン、ブタジエン、ピペリレン、1,9-デカジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ノルボルニレン、オクタヒドロナフタレン、ピシクロ[2.2.1]ヘプター-2,5-ジエン、アセチレン、1-プロピン、2-ヘキシン等の炭素数1から30までの脂肪族炭化水素；ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、インデン、フルオレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

このような炭化水素基を構成する炭素原子は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で1個以上置換されてもよい。

[0159] 置換基としては水素を除く、1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、

N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NHSO_2$ (alkyl)) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NHSO_2$ (aryl)) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-CONHSO_2$ (alkyl)) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-CONHSO_2$ (aryl)) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-Si(Oalkyl)_3$)、アリーロキシシリル基 ($-Si(Oaryl)_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-Si(OH)_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(aryl)$)

) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-B(\text{alkyl})_2$)、ジアリーールボリル基 ($-B(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールボリル基 ($-B(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、ジヒドロキシボリル基 ($-B(\text{OH})_2$) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-B(\text{alkyl})(\text{OH})$) 及びその共役塩基基、アリーールヒドロキシボリル基 ($-B(\text{aryl})(\text{OH})$) 及びその共役塩基基、アリーール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

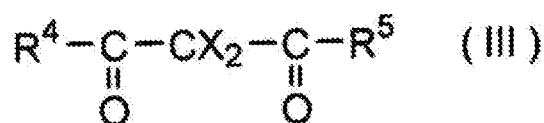
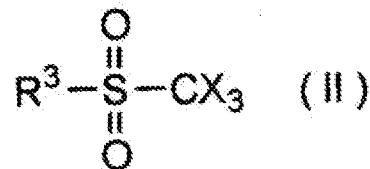
これら置換基は可能であるならば置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基はさらに置換されていてもよい。

好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーール基が挙げられる。

[0160] m^* 及び n^* はそれぞれ 1～3 までの整数を表す。ただし、 $m^* + n^* = 2 \sim 4$ である。感度の点で $m^* = 1$ 及び $n^* = 3$ 、又は、 $m^* = 2$ 及び $n^* = 2$ であることが好ましい。 m^* 及び n^* が 2 以上である場合には、 $(R^1 - A)$ 及び X はそれぞれ異なってもよい。また、 $m^* = 1$ 、及び、 $n^* = 1$ である場合にも R^{*2} は互いに異なってもよい。

[0161] 上記式 (I) で表される化合物の中でも、下記式 (II) 及び (II) で表される化合物は、視認性に優れるため好ましく、特に式 (II) で表される化合物が好ましい。

[0162] [化25]



[0163] 式 (II) 及び (II) 中、 X はハロゲン原子を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、炭素原子数 1～20 までの 1 価の炭化水素基を表す。

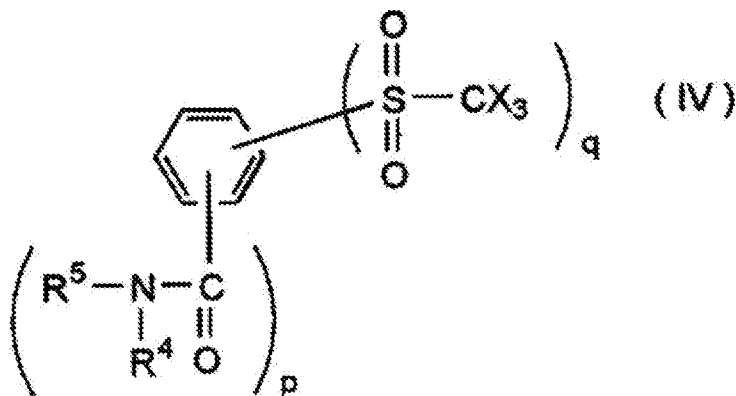
式 (II) 中、X はハロゲン原子を表し、R³ はアリール基を表すことが好ましい。

[0164] 式 (II) 及び (II) における X としては、式 (I) における X と同義であり、好ましい態様も同様である。

また、式 (II) 及び (II) において、R³、R⁴、及び R⁵ 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好ましい。

[0165] 下記式 (II) 及び (II) で表される化合物の中でも、式 (IV) で表される化合物が特に好ましい。

[0166] [化26]

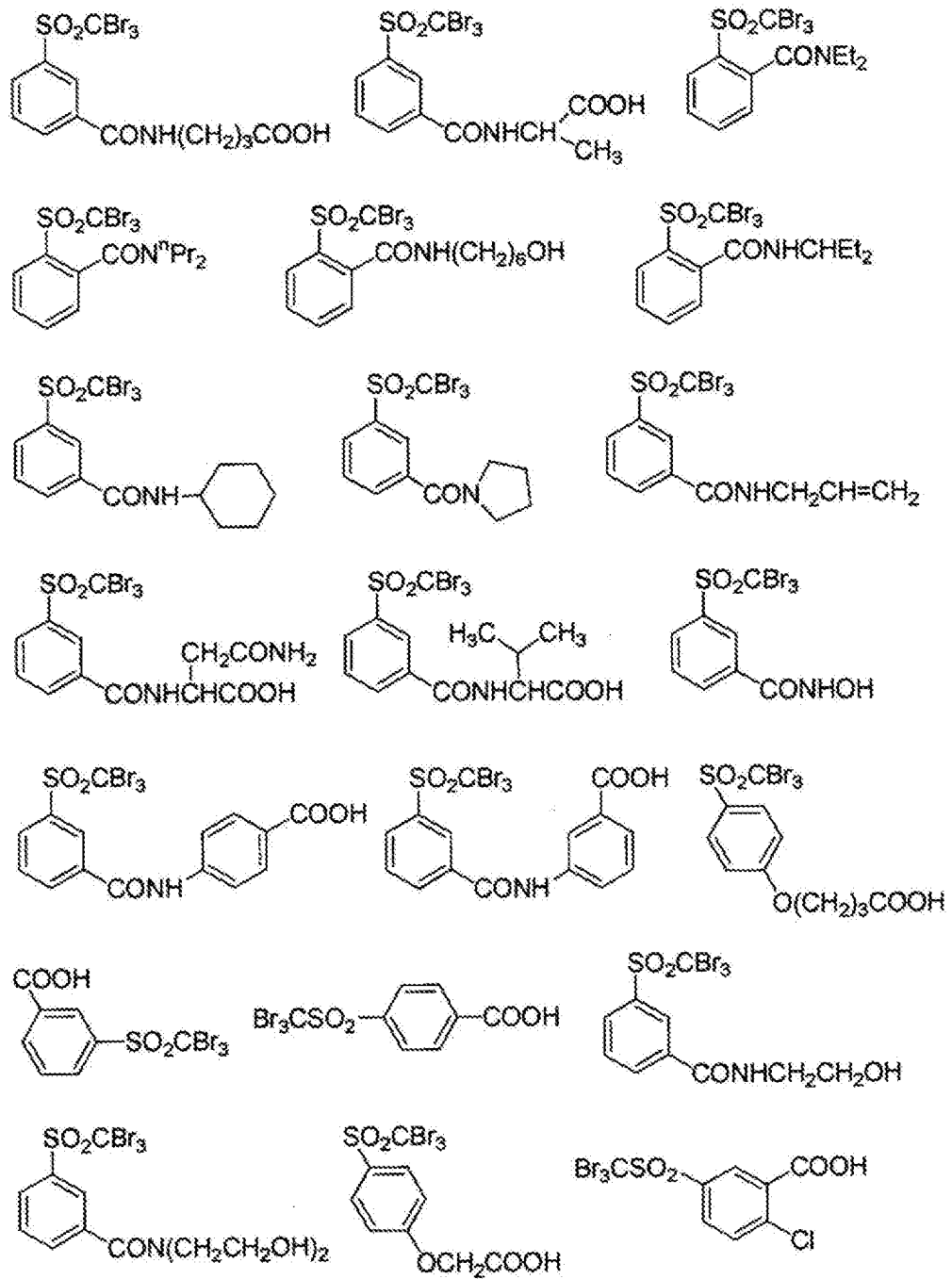


[0167] 式 (IV) において、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 までの 1 価の炭化水素基を表す。p 及び q は、それぞれ独立に、1 から 5 までの整数を表す。ただし、p + q = 2 ~ 6 である。

[0168] 上記式 (I) で表される電子受容型重合開始剤の具体例としては、下記式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。

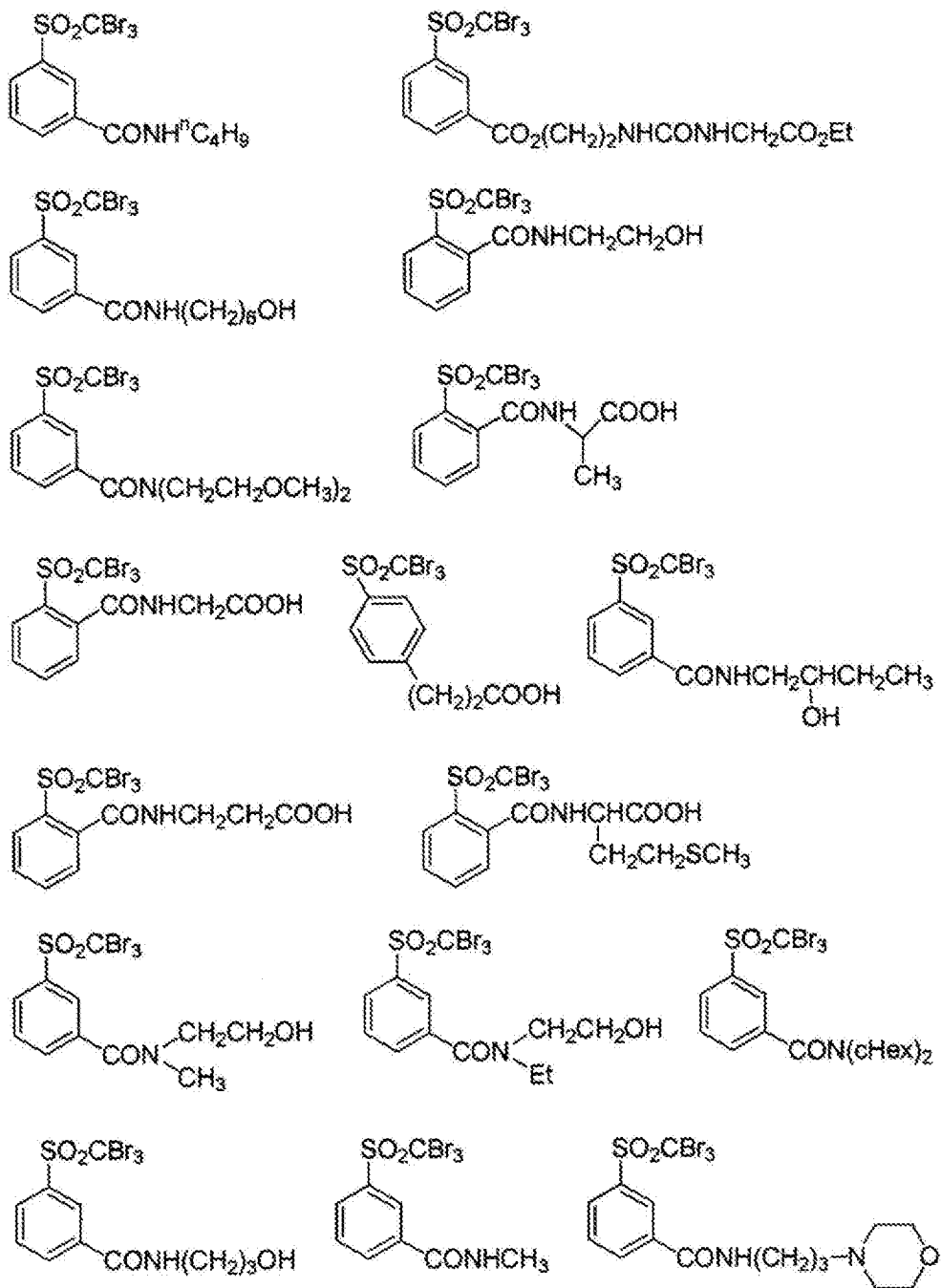
[0169]

[化27]



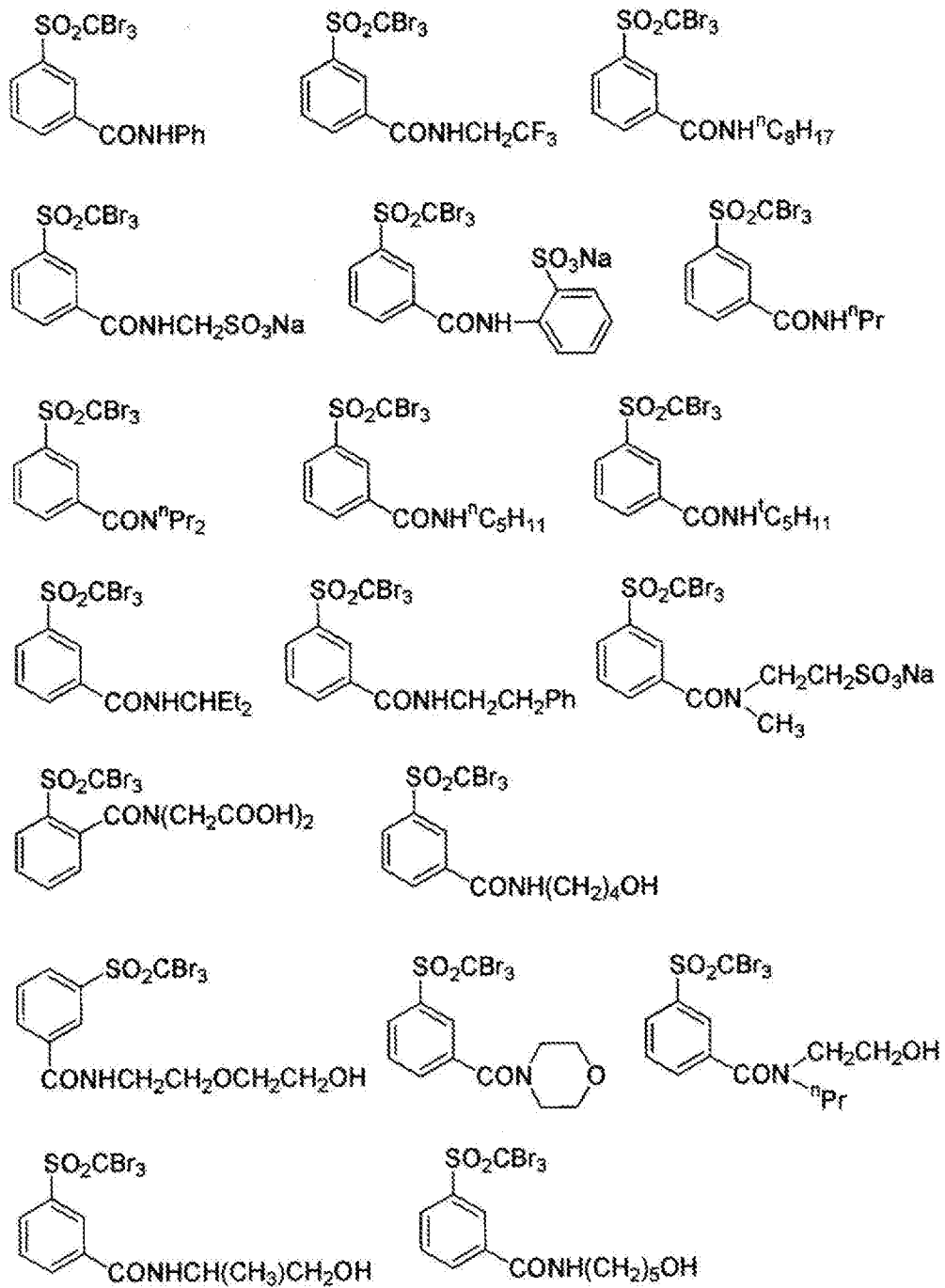
[0170]

[化28]



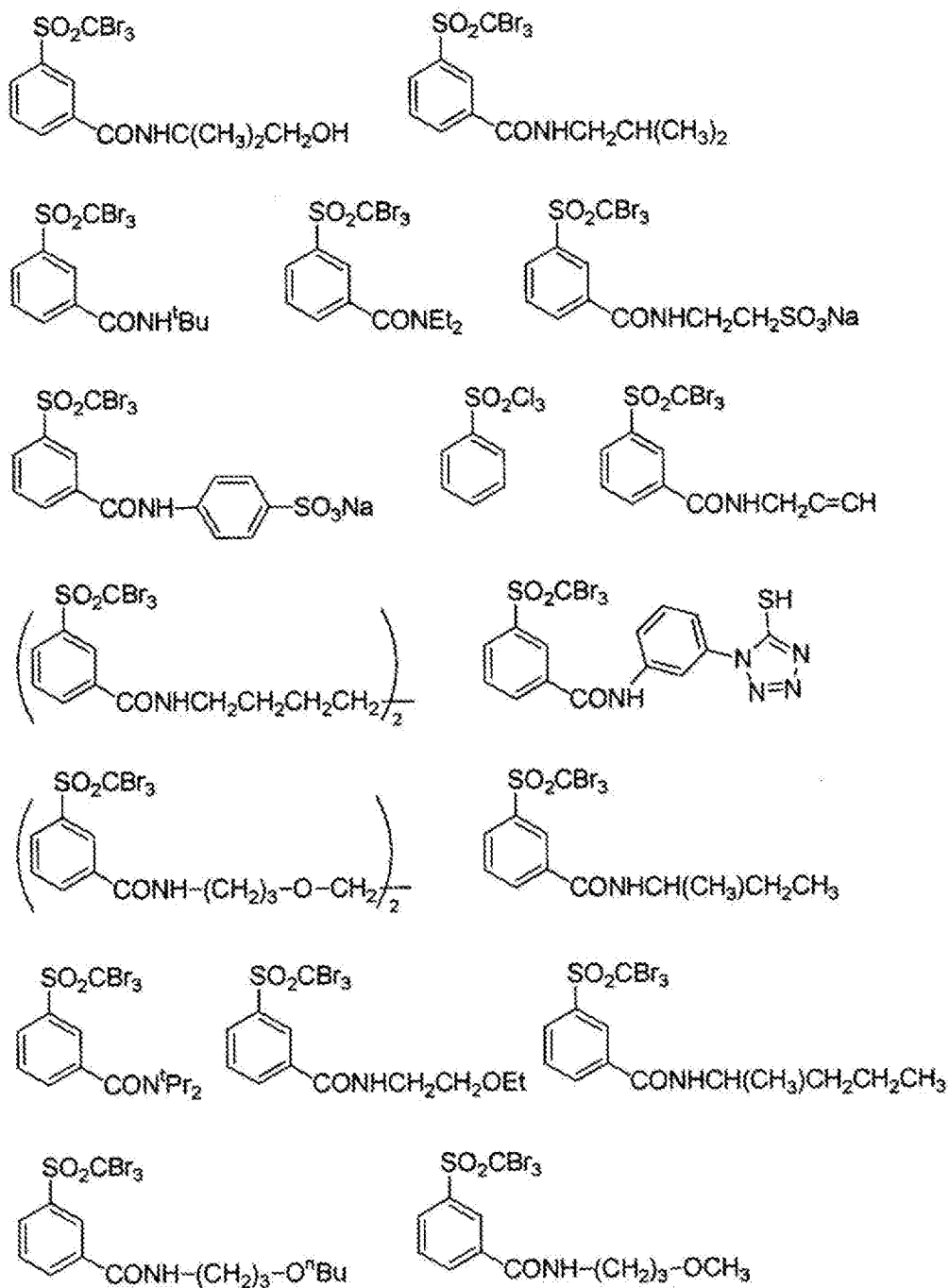
[0171]

[化29]



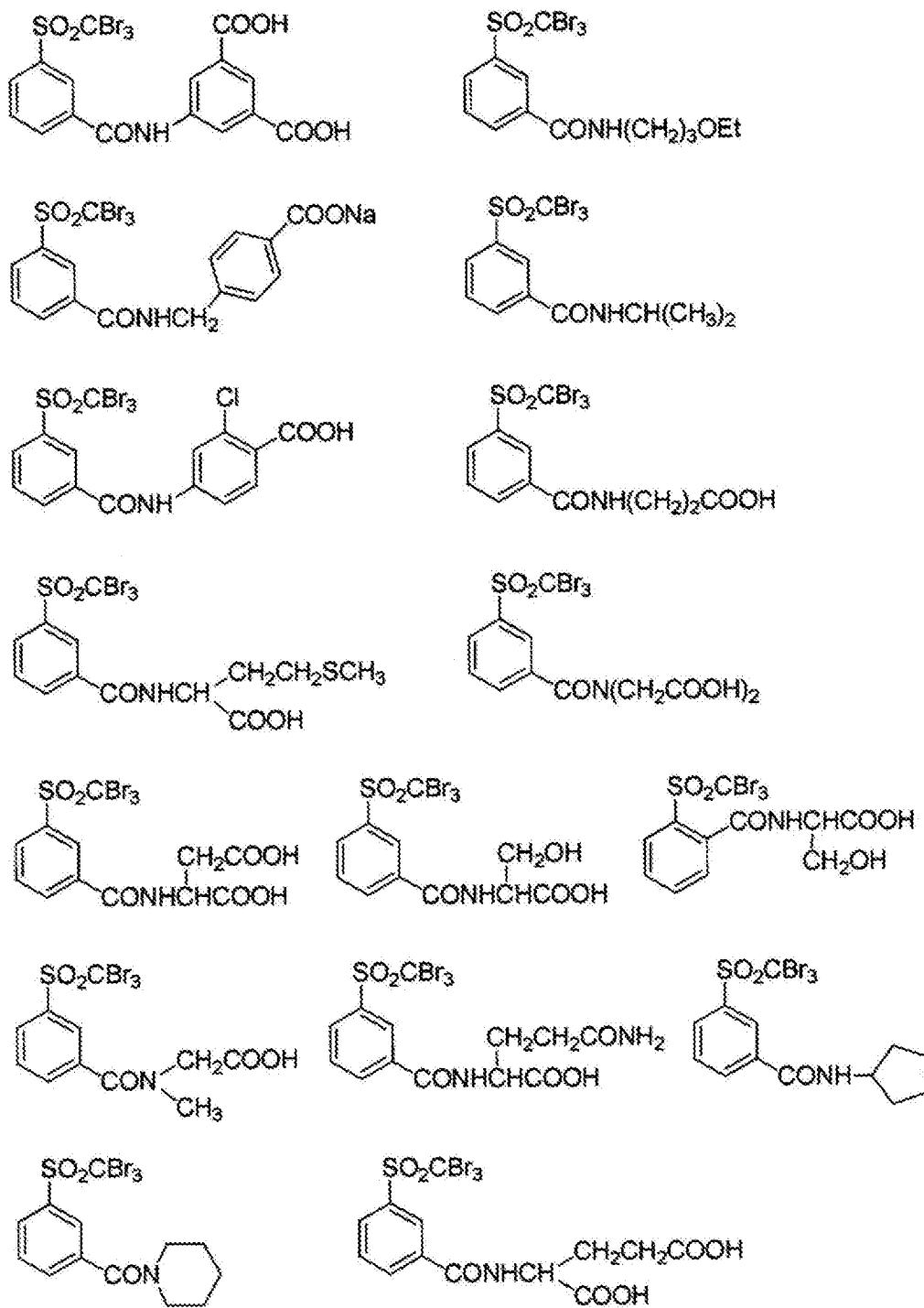
[0172]

[化30]



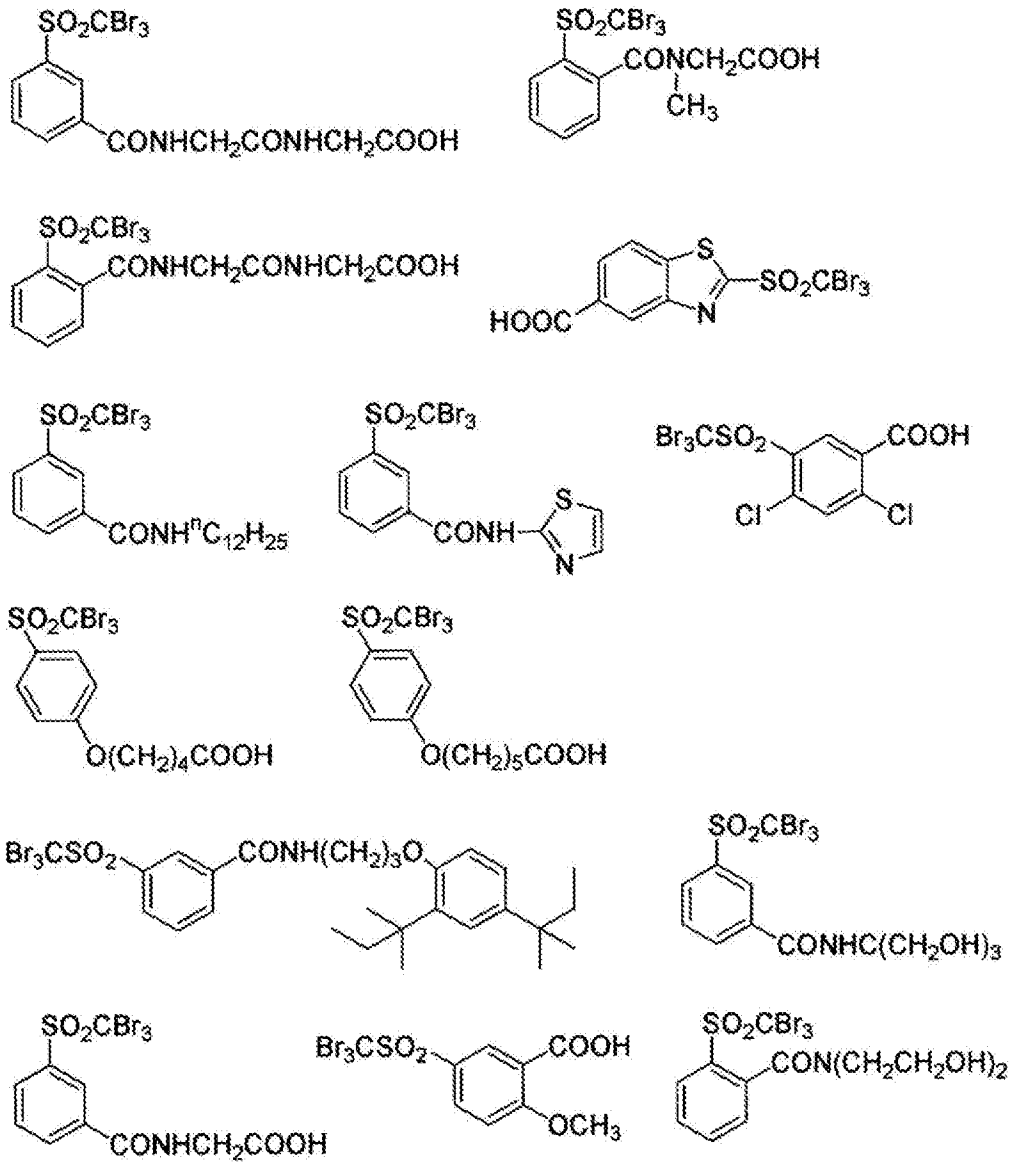
[0173]

[化31]



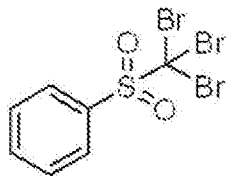
[0174]

[化32]

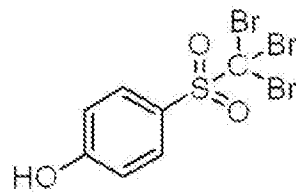


[0175]

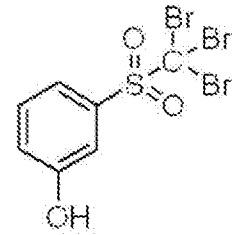
[化33]



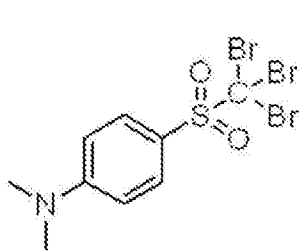
(IS-1)



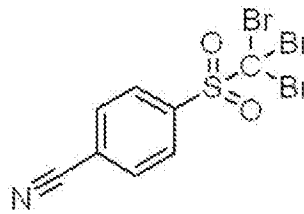
(IS-2)



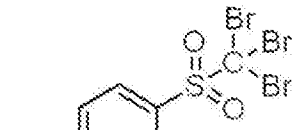
(IS-3)



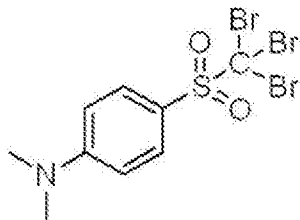
(IS-4)



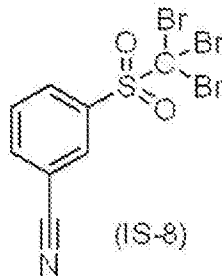
(IS-5)



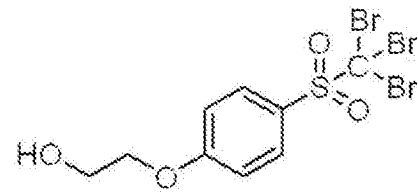
(IS-6)



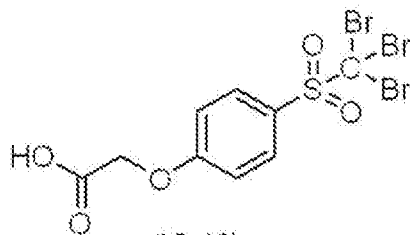
(IS-7)



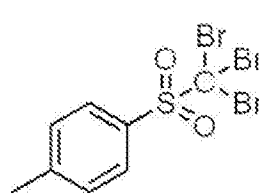
(IS-8)



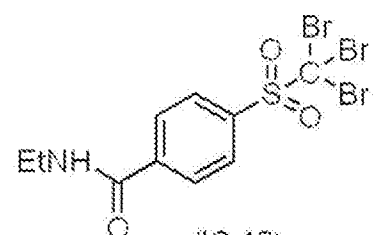
(IS-9)



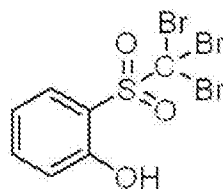
(IS-10)



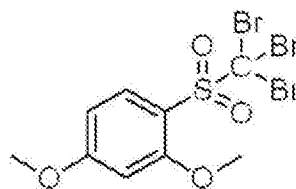
(IS-11)



(IS-12)



(IS-13)



(IS-14)

[0176] 電子受容型重合開始剤の最低空軌道 (LUMO) は、得られる平版印刷版における耐薬品性及びUV耐刷性の観点から、 -3.00 eV 以下であるこ

とが好ましく、 -3.02 eV 以下であることがより好ましい。

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

[0177] 電子受容型重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0178] 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て、0.1質量%~50質量%であることが好ましく、0.5質量%~30質量%であることがより好ましく、0.8質量%~20質量%であることが特に好ましい。

[0179] [電子供与型重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤として、平版印刷版における耐薬品性及び、UV耐刷性の向上に寄与する観点から、電子供与型重合開始剤を含むことが好ましい。

[0180] 電子供与型重合開始剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

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

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

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

(iv) 含錫化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を錫原子に置き換えた

ものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。

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

[0181] これら電子供与型重合開始剤の中でも、画像記録層は、ボレート塩化合物を含有することが好ましい。ボレート塩化合物としては、テトラアリアルボレート塩化合物又はモノアルキルトリアリアルボレート塩化合物が好ましく、化合物の安定性の観点から、テトラアリアルボレート塩化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート塩化合物が特に好ましい。

ボレート塩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。

[0182] ボレート塩化合物として具体的には、ナトリウムテトラフェニルボレートが好ましく挙げられる。

[0183] また、本開示に用いられる電子供与型重合開始剤の最高被占軌道 (HOMO) は、平版印刷版における耐薬品性及びUV耐刷性の観点から、 -6.00 eV 以上であることが好ましく、 -5.95 eV 以上であることがより好ましく、 -5.93 eV 以上であることが更に好ましい。

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

[0184] 本開示において、最高被占軌道 (HOMO) 及び最低空軌道 (LUMO) の計算は、以下の方法により行う。

まず、計算対象となる化合物における対アニオンは無視する。

量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09 を用い、構造最適化は DFT (B3LYP/6-31G(d)) で行う。

MO (分子軌道) エネルギー計算は、上記構造最適化で得た構造で DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)/CPCM (solvent=me

t h a n o l)) で行う。

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

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

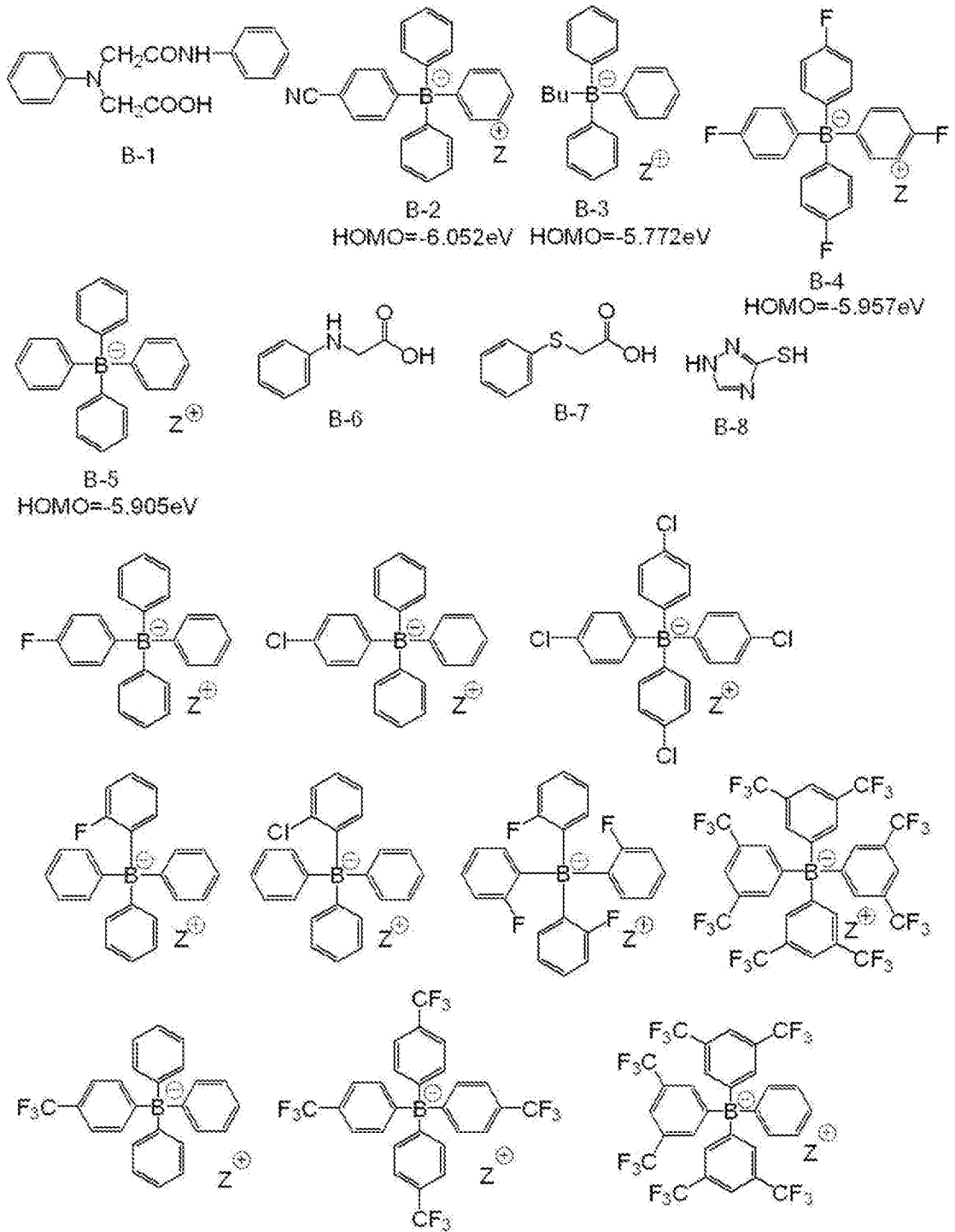
なお、27.2114は単にh a r t r e eをe Vに変換するための係数であり、0.823168と-1.07634とは調節係数であり、計算対象となる化合物のHOMOとLUMOとを計算が実測の値に合うように定める。

[0185] 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-8、及び他の化合物を示すが、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、B uはn-ブチル基を表し、Zは対カチオンを表す。

Z⁺で表される対カチオンとしては、N a⁺、K⁺、N⁺(B u)₄等が挙げられる。N⁺(B u)₄におけるB uはn-ブチル基を表す。

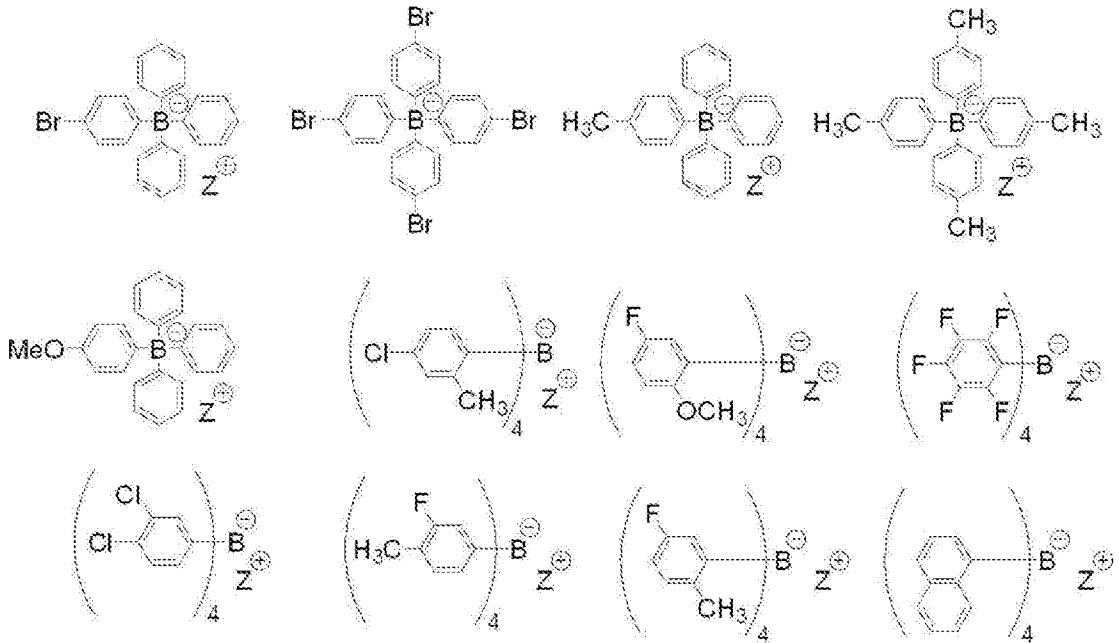
[0186]

[化34]



[0187]

[化35]



[0188] 電子供与型重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0189] 電子供与型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～30質量%が好ましく、0.05質量%～25質量%がより好ましく、0.1質量%～20質量%が更に好ましい。

[0190] 本開示における画像記録層は、UV耐刷性、及び、経時安定性の観点から、電子受容型重合開始剤としてオニウム塩化合物を用い、且つ、電子供与型重合開始剤としてボレート塩化合物を用いることが好ましい。

[0191] また、本開示においては、重合開始剤として、電子受容型重合開始剤と電子供与型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物を含むことも好ましい。

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としては、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、上記電子供与型重合開始剤におけるアニオンと上記電子受容型重合開始剤におけるカチオンとが対塩を形成してなる化合物であることが好ましく、オニウムカチオンとボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることがより好ましく、ヨードニウムカチオン又はスルホニウムカチオンとボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることが更に好ましく、ジアリール

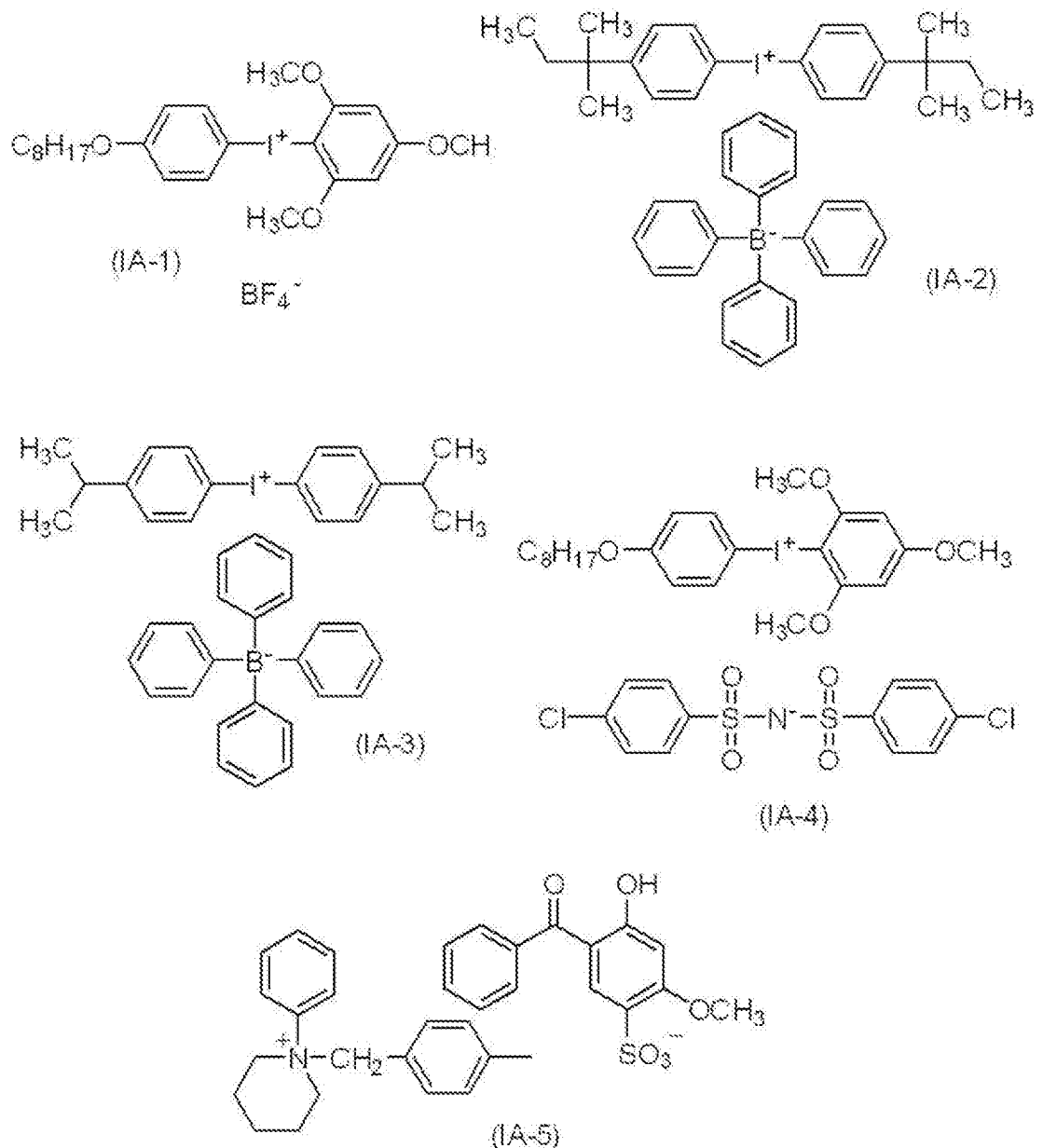
ヨードニウムカチオン又はトリアリールスルホニウムカチオンとテトラアリアルボレートアニオンとが対塩を形成してなる化合物であることが特に好ましい。

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

[0192] 電子受容型重合開始剤と電子供与型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物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。

[0193]

[化36]



[0194] 電子受容型重合開始剤と電子供与型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物の具体例としては、既述の電子供与型重合開始剤の好ましい具体例のZ⁺で表される対カチオンとして、既述の電子受容型重合開始剤におけるオニウムカチオンを有するものも挙げられる。

[0195] 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、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

。

また、電子供与型重合開始剤と電子受容型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物は、既述の電子供与型重合開始剤と組み合わせて用いてもよいし、既述の電子受容型重合開始剤と組み合わせて用いてもよい。

[0196] 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の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.5質量%～30質量%がより好ましく、0.8質量%～20質量%が特に好ましい。

[0197] 本開示において、画像記録層に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を含むとき、電子受容型重合開始剤及び電子供与型重合開始剤を含む画像記録層の態様に含めるものとする。

[0198] [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。重合性化合物としては、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2量体、3量体、若しくはオリゴマー）又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

本開示において、重合性を有する化合物であっても、後述する樹脂粒子及びバインダーポリマーに該当する化合物は、重合性化合物には該当しないものとする。

[0199] 重合性化合物が有する重合性基としては、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、エチレン性不飽和基であることが好ましい。

ラジカル重合性基としてより具体的には、（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。

[0200] 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く、50以上2,000以

下であることがより好ましい。

また、UV耐刷性、インキ着肉性、耐薬品性、及び、経時での非画像部の機上現像性の観点からは、重合性化合物の分子量は、1,500以下であることが好ましい。

[0201] 重合性化合物におけるエチレン性不飽和結合1molあたりの質量（「エチレン性不飽和結合当量」ともいう。）は、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、200g/mol以下であることが好ましく、50g/mol以上200g/mol以下であることがより好ましく、80g/mol以上180g/mol以下であることが更に好ましく、100g/mol以上150g/mol以下であることが特に好ましい。

[0202] 本開示において、重合性化合物のエチレン性不飽和結合当量は、具体的には例えば、以下のように求めることができる。

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、分子量578、エチレン性不飽和結合6個）のエチレン性不飽和結合当量： $578 \div 6 = 96.3$ （g/mol）

・スチレン（分子量104、エチレン性不飽和結合1個）のエチレン性不飽和結合当量： $104 \div 1 = 104$ （g/mol）

・「DPHA10gとスチレン20gとの混合物」のエチレン性不飽和結合当量： $(10 + 20) / \{10 / 96.3 + 20 / 104\} = 101$ （g/mol）

このように、本開示におけるエチレン性不飽和結合当量は、重合性化合物の分子量及びエチレン性不飽和結合の数、並びに、上記画像記録層中における重合性化合物の組成を、公知の方法により特定し、上記計算方法により求める。

[0203] 本開示において、重合性化合物としては、感度及び平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、3官能以上（即ち、重合性基の数が3以上）の重合性化合物を含むことが好ましく、7官能以上（即ち、重合性基の数が7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（即ち、重合性基

の数が10以上)の重合性化合物を含むことが更に好ましい。

[0204] 重合性化合物は、重合性基としてエチレン性不飽和基を有する付加重合性化合物(エチレン性不飽和化合物ともいう)であることが好ましい。

特に、得られる平版印刷版におけるUV耐刷性の観点から、重合性化合物としては、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。

[0205] [オリゴマー]

画像記録層における重合性化合物は、オリゴマーであることが好ましい態様の1つである。

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、及び機上現像カスの抑制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。

[0206] また、耐薬品性及び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、重合性基数は20以下であることが好ましい。

[0207] 耐薬品性、UV耐刷性及び機上現像カスの抑制性により優れる観点から、オリゴマーとしては、重合性基数が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。

[0208] 耐薬品性及びUV耐刷性により優れる観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物、及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、ウレタン結合を有する化合物を有することが好ましい。

本開示におけるエポキシ残基とは、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。

[0209] ・ウレタン結合を有する化合物

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、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシ基及び重合性基を有する化合物と、の反応により得られる化合物が挙げられる。

[0210] ポリイソシアネート化合物としては、2官能～5官能のポリイソシアネート化合物が挙げられ、2官能又は3官能のポリイソシアネート化合物が好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジイソシアネートイソホロン、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、9H-フルオレン-2, 7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2, 7-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4-イソシアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、これらのポリイソシアネートのダイマー、トリマー（イソシアヌレート結合）等が好ましく挙げられる。また、上記のポリイソシアネート化合物と公知のアミン化合物とを反応させたビウレット体を用いてもよい。

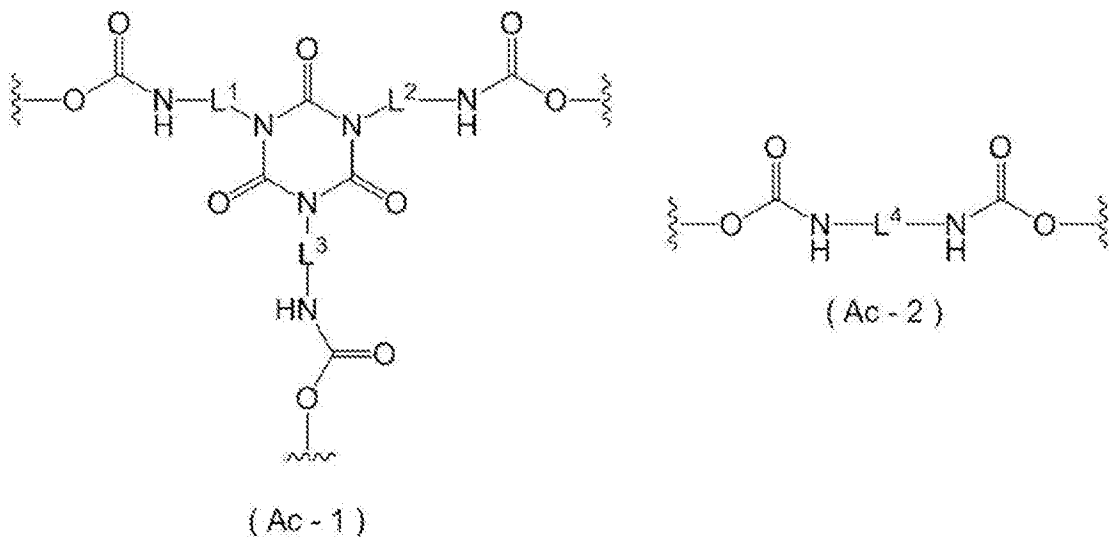
[0211] ヒドロキシ基及び重合性基を有する化合物としては、1つのヒドロキシ基

と1以上の重合性基とを有する化合物が好ましく、1つのヒドロキシ基と2以上の重合性基とを有する化合物がより好ましい。

ヒドロキシ基及び重合性基を有する化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0212] 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。

[0213] [化37]



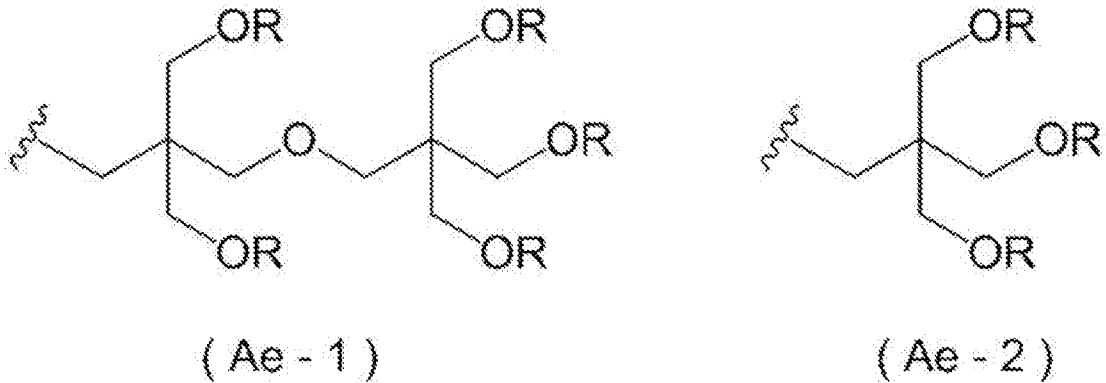
[0214] 式（Ac-1）及び式（Ac-2）中、L¹～L⁴はそれぞれ独立に、炭素数2～20の二価の炭化水素基を表し、波線部分は他の構造との結合位置を表す。

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。

[0215] 式 (A c - 1) 又は式 (A c - 2) における波線部はそれぞれ独立に、下記式 (A e - 1) 又は式 (A e - 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。

[0216] [化38]



[0217] 式 (A e - 1) 及び式 (A e - 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 (A c - 1) 及び式 (A c - 2) における波線部との結合位置を表す。

[0218] 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。

[0219] ・エステル結合を有する化合物

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。

[0220] ・エポキシ残基を有する化合物

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

また、エポキシ残基を有する化合物における重合性基の数は、2～6であ

ることが好ましく、2～3であることがより好ましい。

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

[0221] オリゴマーの具体例を下記表に示すが、本開示において用いられるオリゴマーはこれに限定されるものではない。

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

[0222] 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。

[0223] 重合性化合物は、上記オリゴマー以外の重合性化合物を更に含んでもよい。

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

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

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 低分子重合性化合物の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)及び、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類、又は、アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン原子、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいはアミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-2873

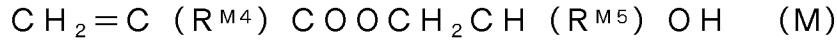
44号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等に記載されている。

[0227] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとして、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0228] また、イソシアネートとヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、その具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネ

ート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式 (M) で表されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



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

[0229] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に記載のウレタンアクリレート類、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類、米国特許第7153632号明細書、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-293223号公報に記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

[0230] 画像記録層に含まれる重合性化合物について、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。

[0231] [粒子]

本開示における画像記録層は、粒子を含む。

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、版飛び（好ましくはUV版飛び）の抑制の観点からは、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。

[0232] [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。

これらの樹脂粒子は、三次元架橋構造を有することが好ましく、特に、重付加型樹脂粒子が三次元架橋構造を有することが好ましい。

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。

[0233] 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。

[0234] 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。

[0235] 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。

[0236] 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。

[0237] 熱可塑性樹脂粒子としては、インキ着肉性及び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。

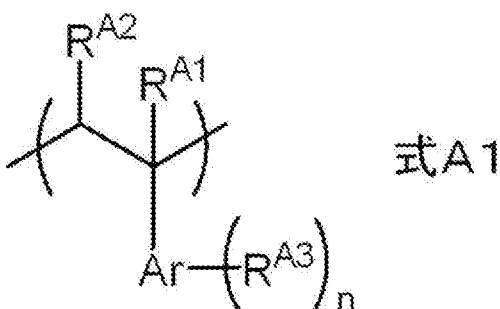
[0238] 上記芳香族ビニル化合物としては、芳香環にビニル基が結合した構造を有する化合物であればよいが、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等が挙げられ、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

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

ビニルナフタレン化合物としては、1-ビニルナフタレン、メチル-1-ビニルナフタレン、*β*-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等が挙げられ、1-ビニルナフタレンが好ましく挙げられる。

[0239] また、芳香族ビニル化合物により形成される構成単位としては、下記式A1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

[0240] [化39]



[0241] 式A1中、 R^{A1} 及び R^{A2} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 Ar は芳香環基を表し、 R^{A3} は置換基を表し、 n は0以上 Ar の最大置

換基数以下の整数を表す。

式A 1中、 R^{A1} 及び R^{A2} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、いずれも水素原子であることが更に好ましい。

式A 1中、 A_r はベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

式A 1中、 R^{A3} はアルキル基又はアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であることがより好ましく、メチル基又はメトキシ基であることが更に好ましい。

式A 1中、 R^{A3} が複数存在する場合、複数の R^{A3} は同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。

式A 1中、 n は0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

[0242] 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、インキ着肉性の観点から、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。

[0243] ニトリル基を有する構成単位は、ニトリル基を有するモノマーを用いて導入されることが好ましい。

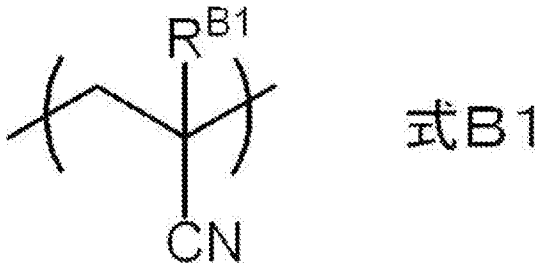
ニトリル基を有するモノマーとしては、アクリロニトリル化合物が挙げられ、(メタ)アクリロニトリルが好適に挙げられる。

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

[0244] また、ニトリル基を有する構成単位としては、下記式B 1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

[0245]

[化40]



[0246] 式B1中、R^{B1}は水素原子又はアルキル基を表す。

式B1中、R^{B1}は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0247] ニトリル基を有する構成単位の含有量は、インキ着肉性の観点から、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。

[0248] 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。

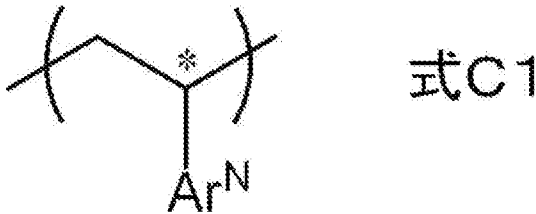
[0249] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位を更に有することが好ましい。

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。

[0250] また、N-ビニル複素環化合物により形成される構成単位としては、下記

式C1で表される構成単位が好ましく挙げられる。

[0251] [化41]



[0252] 式C1中、Ar^Nは窒素原子を含む複素環構造を表し、Ar^N中の窒素原子が*で示した炭素原子と結合する。

式C1中、Ar^Nにより表される複素環構造は、ピロリドン環、カルバゾール環、ピロール環、フェノチアジン環、スクシンイミド環、フタルイミド環、カプロラクタム環、及びイミダゾール環であることが好ましく、ピロリドン環であることがより好ましい。

また、Ar^Nにより表される複素環構造は公知の置換基を有していてもよい。

[0253] 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。

[0254] 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キ着肉性の観点からは、酸性基を有する構成単位を含有しないことが好ましい。

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

また、熱可塑性樹脂の酸価は、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 J I S K 0 0 7 0 : 1 9 9 2 に準拠した測定法により求められる。

[0255] 熱可塑性樹脂粒子に含まれる樹脂は、インキ着肉性の観点から、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。

上記アルキル（メタ）アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。アルキル（メタ）アクリレート化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記アリール（メタ）アクリレート化合物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、フェニル基であることがより好ましい。また、上記アリール基は公知の置換基を有していてもよい。アリール（メタ）アクリレート化合物としては、フェニル（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。

上記アラルキル（メタ）アクリレート化合物におけるアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記アラルキル（メタ）アクリレート化合物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、フェニル基であることがより好ましい。アラルキル（メタ）アクリレート化合物としては、ベンジル（メタ）アクリレートが好ま

しく挙げられる。

[0256] 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。

[0257] 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。

[0258] 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。

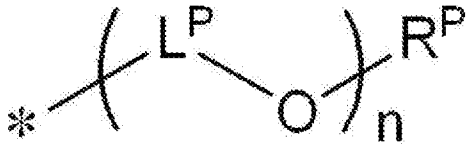
上記ポリアルキレンオキシド構造におけるアルキレンオキシド構造の数は、機上現像性の観点から、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、5～200であることが更に好ましく、8～150であることが特に好ましい。

[0259] また、機上現像性の観点から、上記親水性基として、後述する式Zで表される基が好ましい。

熱可塑性樹脂が有する親水性基の中でも、下記式POにより表される基が

好ましい。

[0260] [化42]



式PO

[0261] 式PO中、L^Pはそれぞれ独立に、アルキレン基を表し、R^Pは水素原子又はアルキル基を表し、nは1～100の整数を表す。

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

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

式PO中、nは1～10の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

[0262] 親水性基を有する構成単位の含有量は、樹脂A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。

[0263] 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。

アクリルアミド化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジエチル(メタ)ア

クリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、クロロブチルビニルエーテル、クロロエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル、などが挙げられる。

[0264] 熱可塑性樹脂における、その他の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%～30質量%であることがより好ましい。

[0265] 熱可塑性樹脂のガラス転移温度（T_g）は、UV耐刷性及びインキ着肉性の観点から、60℃～150℃であることが好ましく、80℃～140℃であることがより好ましく、90℃～130℃であることが更に好ましい。

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

[0266] 本開示において、樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定することができる。

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

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

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

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

[0267] 熱可塑性樹脂粒子が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合、熱可塑性樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂の T_g は下記のように求められる。

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

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

また、熱可塑性樹脂粒子が3種の樹脂を含むか、含まれる熱可塑性樹脂種の異なる3種の熱可塑性樹脂粒子が前処理液に含有される場合、熱可塑性樹脂粒子の T_g は、 n 個目の樹脂の T_g を T_{gn} （K）、熱可塑性樹脂粒子における樹脂成分の合計質量に対する n 個目の樹脂の質量分率を W_n としたと

きに、上記と同様、以下の式にしたがって推定することが可能である。

$$\text{FOX式: } 1/T_g 0 = (W1/T_g 1) + (W2/T_g 2) + (W3/T_g 3) \cdots + (Wn/T_g n)$$

[0268] 本明細書において、 T_g は、示差走査熱量計（DSC: Differential scanning calorimetry）により測定される値である。示差走査熱量計（DSC）としては、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社のEXSTAR 6220を用いることができる。

[0269] 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。

[0270] 熱反応性基を有する樹脂粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。

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

[0271] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の少なくとも一部（好ましくは疎水性化合物）を内包したものが好ましい。樹脂粒子としてマイクロカプセルを含有する画像記録層は、画像記録層の構成成分のうち疎水性成分（即ち、疎水性化合物）をマイクロカプセルに内

包し、親水性成分（即ち、親水性化合物）をマイクロカプセル外に含有する構成が好ましい態様である。

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

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

[0272] ミクロゲル（架橋樹脂粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、重合性基をその表面に有する反応性マイクロゲルは、平版印刷版原版の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。

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

又はマイクロゲル

[0273] 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、三次元架橋構造を有する重付加型樹脂粒子が好ましい。

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

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

分子中に2個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール化合物とイソホロンジイソシアネートとの付加物である多価イソシアネート化合物、及び、

活性水素を有する化合物の反応により得られる樹脂の粒子としては、特開 2012-206495 号公報の段落 0032~0095 に記載の樹脂粒子が好ましく挙げられる。

[0274] 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。

上記疎水性主鎖としては、アクリル樹脂鎖が好ましく挙げられる。

上記 i) の構成ユニットの例としては、 $-\text{[CH}_2\text{CH(C}\equiv\text{N)]}-$ 又は $-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)(C}\equiv\text{N)]}-$ が好ましく挙げられる。

また、i) の構成ユニットは、例えば、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルから、或いはこれらの組み合わせから容易に得られる。

[0275] また、上記 ii) の構成ユニットが有する、親水性ポリアルキレンオキシドセグメントにおけるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドがより好ましい。

上記アルキレンオキシド構造の繰返し数は、10~100であることが好ましく、25~75であることがより好ましく、40~50であることが更に好ましい。

[0276] 疎水性主鎖を有し、i) 上記疎水性主鎖に直接的に結合されたペンダントシアノ基を有する構成ユニット、及び、ii) 親水性ポリアルキレンオキシドセグメントを含むペンダント基を有する構成ユニットの両方を含む付加重合型樹脂粒子としては、特表 2008-503365 号公報の段落 0039~0068 に記載のものが好ましく挙げられる。

[0277] また、樹脂粒子は、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。

上記親水性基としては、親水性を有する構造であれば、特に制限はないが、カルボキシ基等の酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトリル基、ポリアル

キレンオキシド構造を含む基等が挙げられる。

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

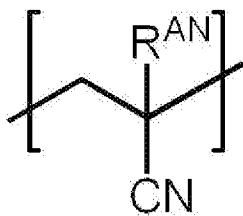
[0278] また、機上現像性、及び、機上現像時の現像カス抑制性の観点からは、上記ポリアルキレンオキシド構造として、ポリプロピレンオキシド構造を有することが好ましく、ポリエチレンオキシド構造及びポリプロピレンオキシド構造を有することがより好ましい。

[0279] また、上記親水性基としては、耐刷性、着肉性、及び、機上現像性の観点から、ニトリル基を有する構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことが好ましく、下記式(A N)で表される構成単位、又は、下記式Zで表される基を含むことがより好ましく、下記式Zで表される基を含むことが特に好ましい。

[0280] (式(A N)で表される構成単位)

本開示における樹脂粒子は、親水性基としてのニトリル基を有する、下記式(A N)で表される構成単位を有することが好ましい。

[0281] [化43]



(AN)

[0282] 式(A N)中、R^{AN}は、水素原子又はメチル基を表す。

[0283] 樹脂粒子に式(A N)で表される構成単位を導入するためには、ニトリル基を有するモノマーを用いて、シアノ基を含む構成単位を有する樹脂(付加重合型樹脂)を合成すればよい。

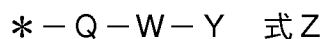
ニトリル基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリロニトリルが好適

に挙げられる。

上記式 (AN) で表される構成単位の含有量は、UV耐刷性の観点から、樹脂の全質量に対し、5質量%~90質量%であることが好ましく、20質量%~80質量%であることがより好ましく、30質量%~60質量%であることが特に好ましい。

[0284] (式Zで表される基)

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



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

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

[0285] 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。

[0286] 上記式ZのWにおける親水性構造を有する二価の基は、ポリアルキレンオキシド構造を含む基であることが好ましく、ポリアルキレンオキシ基、又は、ポリアルキレンオキシ基の一方の末端に $-CH_2CH_2NR^W-$ が結合した基であることが好ましい。なお、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

上記式ZのWにおける疎水性構造を有する二価の基は、 $-R^{WA}-$ 、 $-O-R^{WA}-O-$ 、 $-R^WN-R^{WA}-NR^W-$ 、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ 、又は、 $-OC(=O)-R^{WA}-O-$ であることが好ましい。なお、 R^{WA} はそれぞ

れ独立に、炭素数6～120の直鎖、分岐若しくは環状アルキレン基、炭素数6～120のハロアルキレン基、炭素数6～120のアリーレン基、炭素数6～120のアルカーリレン基（アルキルアリール基から水素原子を1つ除いた二価の基）、又は、炭素数6～120のアラルキレン基を表し、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0287] 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。なお、ここでも、 R^W は、水素原子又はアルキル基を表す。

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

[0288] 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。

[0289] 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。

[0290] 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。

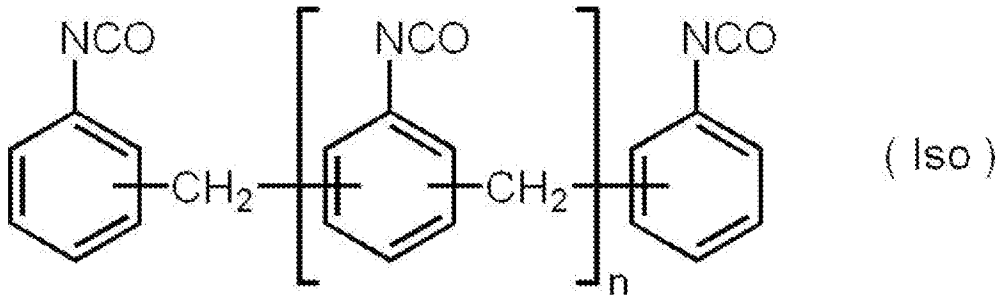
また、重合性基を有する樹脂粒子を構成する樹脂は、重合性基を有する構成単位を有することが好ましい。

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。

[0291] 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（I s o）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（I s o）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、マイクロカプセル又はマイクロゲルであることが好ましい。

[0292]

[化44]



[0293] 式 (Iso) 中、 n は 0 ~ 10 の整数を表す。

[0294] 上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水との反応の一例としては、下記に示す反応が挙げられる。なお、下記の例は、 $n = 0, 4$ 、4-異性体を使用した例である。

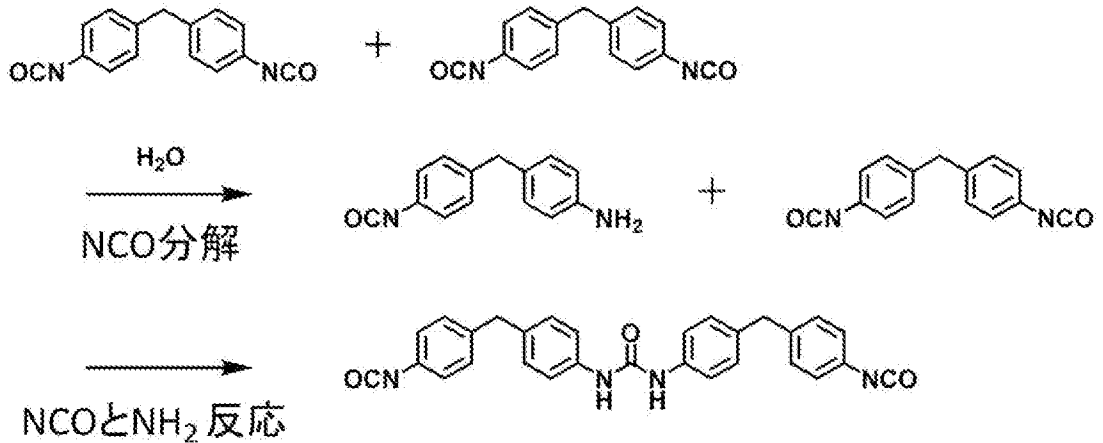
下記に示すように、上記式 (Iso) で表されるイソシアネート化合物と水とを反応させると、水によりイソシアネート基の一部が加水分解し、アミノ基が生じ、生じたアミノ基とイソシアネート基とが反応し、ウレア結合が生成し、二量体が形成される。また、下記反応が繰り返され、ウレア結合を有する重付加型樹脂が形成される。

[0295] 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。

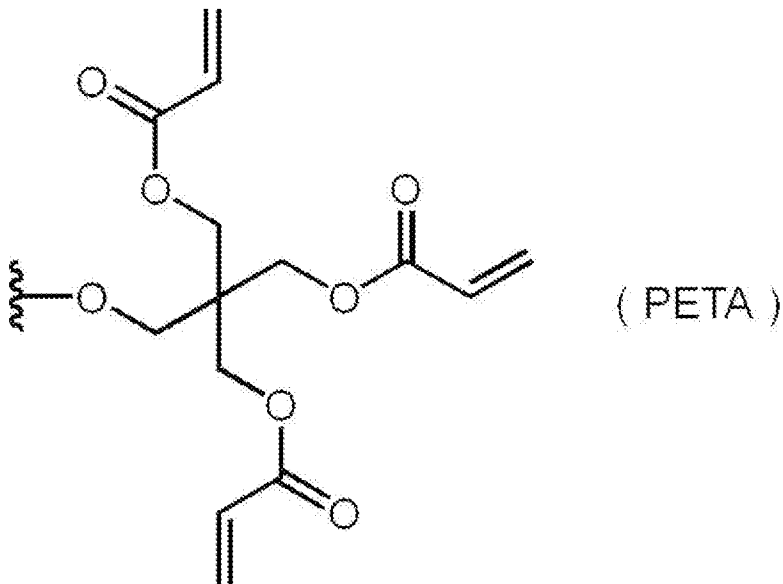
[0296]

[化45]



[0297] 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。

[0298] [化46]



[0299] 式（PETA）中、波線部分は、他の構造との結合位置を表す。

[0300] （樹脂粒子の合成）

樹脂粒子の合成法としては、特に制限はなく、既述した各種の樹脂にて粒子を合成しうる方法であればよい。樹脂粒子の合成法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー重合法、マイクロエマルジョン重合法等の、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、ミクログエル（架橋樹脂粒子）の合成法等を用いてもよい。

[0301] （粒子径）

本開示における粒子の算術平均粒子径は、1 nm～500 nmであることが好ましく、10 nm～400 nmであることがより好ましく、20 nm～350 nmであることが更に好ましい。

粒子の算術平均粒子径は以下の方法で求める。

電子顕微鏡にて写真を撮影し、写真上にて任意の粒子5000個の粒子径を測定し、その算術平均値を求める。また、粒子の形状が球形でない場合には、その粒子の円相当径を粒子径とする。

[0302] 粒子は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0303] 粒子（好ましくは樹脂粒子）の含有量は、版飛び（好ましくはUV版飛び）の抑制の観点から、画像記録層の全質量に対し、1質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～85質量%であることがより好ましく、10質量%～80質量%であることが更に好ましく、15質量%～75質量%であることが特に好ましい。

[0304] 〔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ことが好ましい。

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して既述の重合開始剤に電子移動及び／又はエネルギー移動する機能を有する。

画像記録層に用いる赤外線吸収剤は、波長700 nm～1,400 nmに吸収極大を有する染料又は顔料が好ましく、染料がより好ましい。

また、画像記録層は、赤外線吸収剤として、既述の式1-1で表される化合物（変色性化合物）を用いてもよい。

[0305] 赤外線吸収剤として用いられる染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されて

いる公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

[0306] これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

[0307] 赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素又は窒素原子を有するカチオン性のポリメチン色素であることが好ましい。カチオン性のポリメチン色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

[0308] シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落0017~0019に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落0016~0021、特開2002-040638号公報の段落0012~0037に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号公報の段落0034~0041、特開2008-195018号公報の段落0080~0086に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号公報の段落0035~0043に記載の化合物、特開2012-206495号公報の段落0105~0113に記載の化合物が挙げられる。

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

[0309] また、赤外線吸収剤として用いられる顔料としては、特開2008-195018号公報の段落0072~0076に記載の化合物が好ましい。

[0310] 赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用

いてもよい。

[0311] 赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.05質量%～30質量%が好ましく、0.1質量%～20質量%がより好ましく、0.2質量%～10質量%が特に好ましい。

[0312] [電子供与型重合開始剤と電子受容型重合開始剤と赤外線吸収剤との関係]

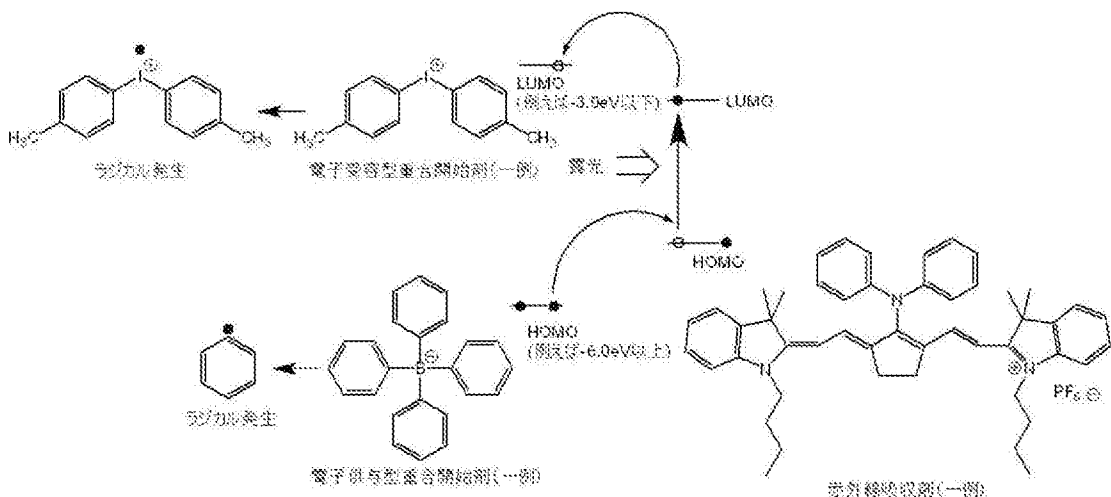
本開示における画像記録層は、電子供与型重合開始剤と、電子受容型重合開始剤と、赤外線吸収剤と、を含み、電子供与型重合開始剤のHOMOが -6.0 eV 以上であり、かつ、電子受容型重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であることが好ましい。

電子供与型重合開始剤のHOMO、及び、電子受容型重合開始剤のLUMOのより好ましい態様は、それぞれ上述の通りである。

本開示における画像記録層において、電子供与型重合開始剤と、赤外線吸収剤と、電子受容型重合開始剤とは、例えば、下記化学式に記載のようにエネルギーの受け渡しを行っていると考えられる。

そのため、電子供与型重合開始剤のHOMOが -6.0 eV 以上であり、かつ、電子受容型重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であれば、ラジカルの発生効率が向上するため、耐薬品性及びUV耐刷性により優れやすいと考えられる。

[0313] [化47]



[0314] UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO—上記

電子供与型重合開始剤のHOMOの値（即ち、上記赤外線吸収剤のHOMOの値から上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値を減じた値）は、 1.00 eV 以下であることが好ましく、 0.70 eV 以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、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、 -0.20 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、 $1.00\text{ eV}\sim-0.20\text{ eV}$ であることが好ましく、 $0.700\text{ eV}\sim-0.10\text{ eV}$ であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

また、UV耐刷性及び耐薬品性の観点から、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（即ち、上記電子受容型重合開始剤のLUMOの値から上記赤外線吸収剤のLUMOの値を減じた値）は、 1.00 eV 以下であることが好ましく、 0.70 eV 以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 -0.20 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 $1.00\text{ eV}\sim-0.20\text{ eV}$ であることが好ましく、 $0.70\text{ eV}\sim-0.10\text{ eV}$ であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤のLUMOが、上記電子受容型重合開始剤のLUMOよりも高くなることを意味する。

[0315] [その他の成分]

本開示における画像記録層は、既述の成分の他、バインダーポリマー、連鎖移動剤、感脂化剤、現像促進剤、その他の添加剤等を含んでもよい。

[0316] [バインダーポリマー]

画像記録層は、バインダーポリマーを含んでもよい。

既述の樹脂粒子及び後述の感脂化剤におけるアンモニウム基含有ポリマーは、バインダーポリマーに該当しない。すなわち、本開示におけるバインダーポリマーは、粒子形状ではない重合体である。

バインダーポリマー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樹脂、ポリウレタン樹脂等）を好適に使用することができる。

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

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

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

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

[0317] また、バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、上記ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう。）が挙げられる。

星型高分子化合物としては、例えば、特開2012-148555号公報

に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0318] 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。

[0319] 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。

[0320] 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。

[0321] バインダーポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0322] 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。

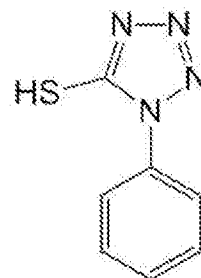
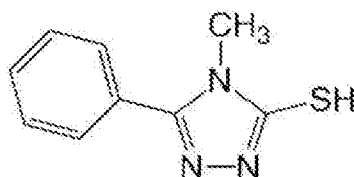
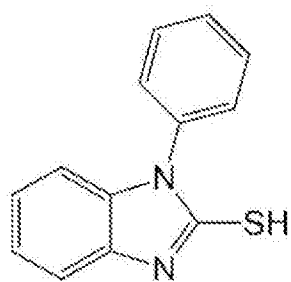
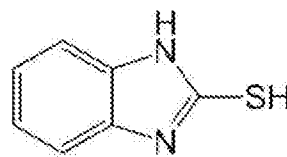
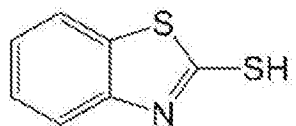
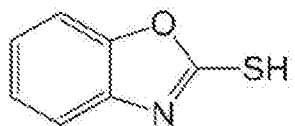
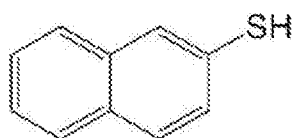
[0323] [連鎖移動剤]

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

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

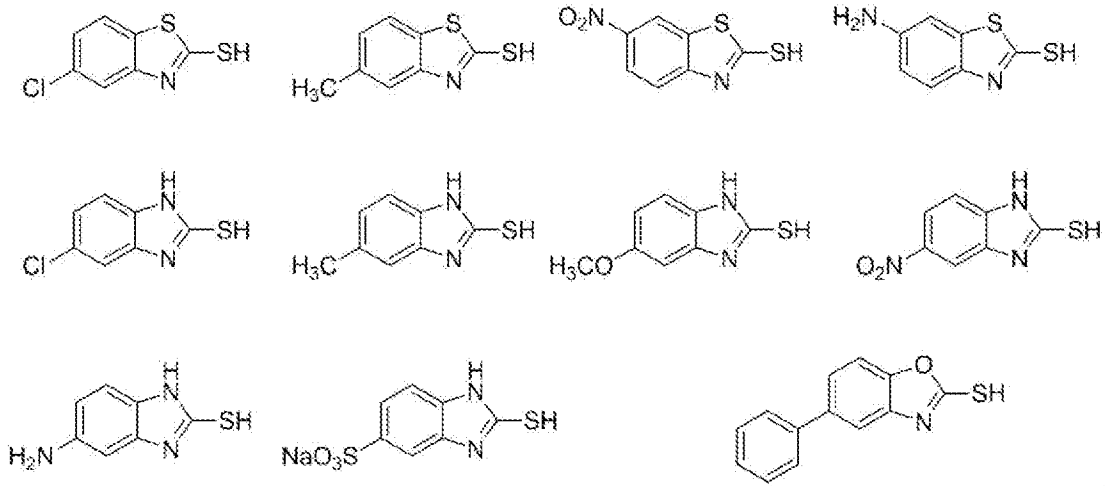
[0324] 連鎖移動剤として具体的には、下記の化合物が挙げられる。

[0325] [化48]

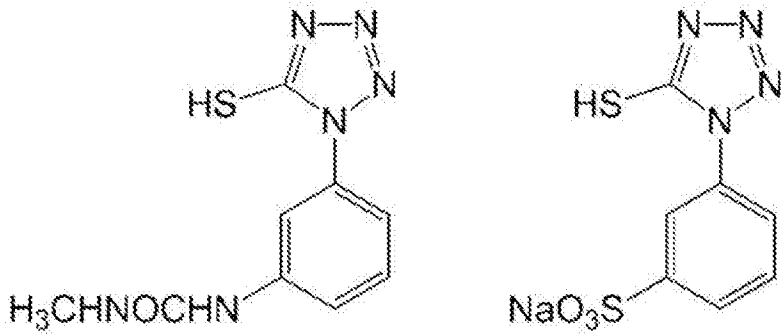


[0326]

[化49]

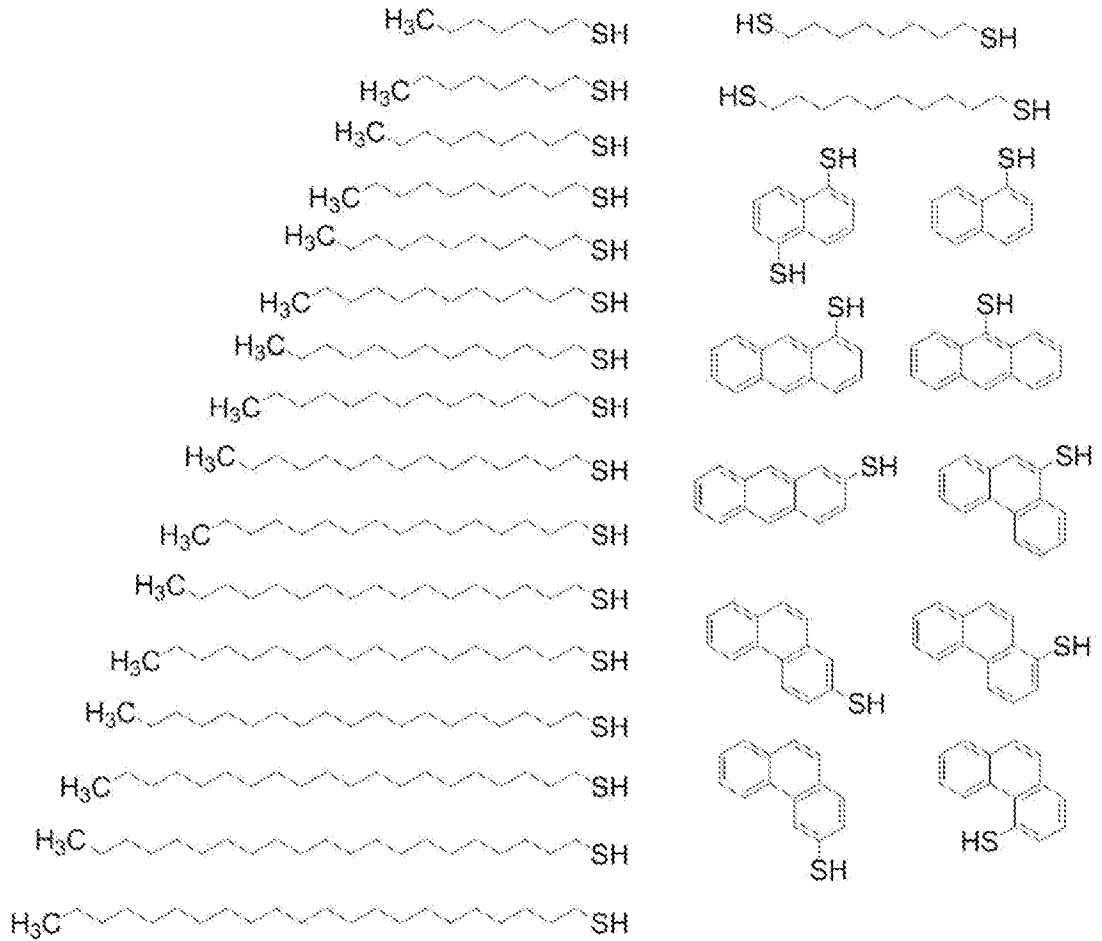


[0327] [化50]



[0328]

[化51]



[0329] 連鎖移動剤は、1種のみを添加しても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0330] 連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

[0331] [感脂化剤]

画像記録層は、インキ着肉性を向上させるために、感脂化剤を含んでもよい。

感脂化剤としては、オーバーコート層に用いられる感脂化剤を用いることができ、好ましい態様も同様である。

特に、オーバーコート層に無機層状化合物を含有させる場合、感脂化剤は、無機層状化合物の表面被覆剤として機能し、無機層状化合物による印刷途

中の着肉性低下を抑制することができる。

[0332] 画像記録層は、感脂化剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を組み合わせ合わせて用いてもよい。

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

具体的には、本開示における画像記録層は、機上現像性及び着肉性を両立させる観点から、感脂化剤としては、ホスホニウム化合物と、含窒素低分子化合物と、アンモニウム基含有ポリマーと、のうち2つ以上を組み合わせ用いることが好ましく、ホスホニウム化合物と、第四級アンモニウム塩類と、アンモニウム基含有ポリマーと、のうち2つ以上を組み合わせ用いることがより好ましい。

[0333] 感脂化剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%~40.0質量%が好ましく、2質量%~25.0質量%がより好ましく、3質量%~20.0質量%が更に好ましい。

[0334] [現像促進剤]

本開示における画像記録層は、現像促進剤を含んでいてもよい。

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

[0335] 本開示におけるSP値（溶解度パラメーター、単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）の極性項の値は、ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターにおける極性項 δ_p の値を用いるものとする。ハンセン（Hansen）溶解度パラメーターは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、水素結合項 δ_h の3成分に分割し、3次元空間に表したものであるが、本開示においては上記極性項 δ_p を用いる。

δ_p [cal/cm^3] は Hansen 溶解度パラメーター双極子間力項、 V [cal/cm^3] はモル体積、 μ [D] は双極子モーメントである。 δ_p

としては、一般的にはHansenとBeerbowerによって簡素化された下記式が用いられている

[0336] [数1]

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

[0337] 現像促進剤としては、親水性高分子化合物又は親水性低分子化合物であることが好ましい。

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

[0338] 親水性高分子化合物としては、セルロース化合物等が挙げられ、セルロース化合物が好ましい。

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

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

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

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

アルキルセルロース化合物としては、メチルセルロースが好ましく挙げられる。

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

[0339] 親水性高分子化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、3,000～5,000,000であることが好ましく、5,000～200,000であることがより好ましい。

[0340] 親水性低分子化合物としては、グリコール化合物、ポリオール化合物、有機アミン化合物、有機スルホン酸化合物、有機スルファミン化合物、有機硫酸化合物、有機ホスホン酸化合物、有機カルボン酸化合物、ベタイン化合物等が挙げられ、ポリオール化合物、有機スルホン酸化合物又はベタイン化合物が好ましい。

[0341] グリコール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びこれらの化合物のエーテル又はエステル誘導体類が挙げられる。

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

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

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

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

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

有機ホスホン酸化合物としては、フェニルホスホン酸等及びその塩、が挙

げられる。

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

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

[0342] 親水性低分子化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、100以上3,000未満であることが好ましく、300～2,500であることがより好ましい。

[0343] 現像促進剤は、環状構造を有する化合物であることが好ましい。

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

グルコース環を有する化合物としては、上述のセルロース化合物が挙げられる。

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

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

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

[0344] また、上記環状構造を有する化合物は、ヒドロキシ基を有することが好ましい。

ヒドロキシ基を有し、かつ、環状構造を有する化合物としては、上述のセルロース化合物、及び、上述のトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートが好ましく挙げられる。

[0345] また、現像促進剤としては、オニウム塩化合物であることが好ましい。

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

オニウム塩化合物である現像促進剤としては、トリメチルグリシン等が挙げられる。

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

[0346] 画像記録層は、現像促進剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

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

[0347] 画像記録層の全質量に対する現像促進剤の含有量は、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下がより好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

[0348] [その他の添加剤]

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

[0349] [画像記録層の形成]

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

形成することができる。

[0350] 塗布液に用いる溶剤としては、公知の溶剤を用いることができる。具体的には、例えば、水、アセトン、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。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。

[0351] 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。

[0352] <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、親水性表面を有する支持体（「親水性支持体」ともいう。）が好ましい。親水性表面としては、水との接触角が 10° より小さいものが好ましく、 5° より小さいものがより好ましい。

本開示における水接触角は、協和界面化学（株）製DM-501によって、 25°C における表面上の水滴の接触角（0.2秒後）として測定される。

[0353] 本開示に係る平版印刷版原版の支持体は、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、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。

[0354] [支持体の好ましい態様]

本開示において用いられる支持体の好ましい態様の一例（本一例に係るアルミニウム支持体を、「支持体（1）」ともいう。）を以下に示す。

即ち、支持体（1）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。

なお、上記陽極酸化皮膜の上記画像記録層側の表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値が、 $70\sim 100$ であることが好ましい。

[0355] 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。

[0356] ー陽極酸化皮膜ー

以下、陽極酸化被膜20aの好ましい態様について説明する。

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

[0357] 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、25～40nmが特に好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

平均径が10nmを超えれば、耐刷性及び画像視認性が更に優れる。また、平均径が100nm以下であれば場合、耐刷性が更に優れる。

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

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

[0358] マイクロポア22aの深さは特に制限されないが、10nm～3,000nmが好ましく、50nm～2,000nmがより好ましく、300nm～1,600nmが更に好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20 a の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上のマイクロポア 22 a の深さを測定し、平均した値である。

[0359] マイクロポア 22 a の形状は特に制限されず、図 2 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 22 a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

[0360] アルミニウム支持体 12 a の画像記録層側の表面（陽極酸化皮膜 20 a の画像記録層側の表面）の $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 L^* の値は、70～100 であることが好ましい。中でも、耐刷性及び画像視認性のバランスがより優れる点で、75～100 が好ましく、75～90 がより好ましい。

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

[0361] 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深さ 10 nm～1,000 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 nm～2,000 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 nm～100 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 以下である態様（以下、上記態様に係る支持体を、「支持体（2）」ともいう。）も好ましく挙げられる。

図 2 は、アルミニウム支持体 12 a の、図 1 に示したものと別の一実施形態の模式的断面図である。

図 2 において、アルミニウム支持体 12 b は、アルミニウム板 18 と、大径孔部 24 と小径孔部 26 とから構成されるマイクロポア 22 b を有する陽極酸化皮膜 20 b とを含む。

陽極酸化皮膜 20 b 中のマイクロポア 22 b は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm～1,000 nm（深さ D：図 2 参照）の位置までのびる大径孔部 24 と、大径孔部 24 の底部と連通し、連通位置から更に深さ 20 nm～2,000 nm の位置までのびる小径孔部 26 とから構成される。

以下に、大径孔部 24 及び小径孔部 26 について詳述する。

[0362] 大径孔部 24 の陽極酸化皮膜 20 b 表面における平均径は、上述した陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径と同じであって、15 nm～100 nm であることが好ましく、更に好適な範囲も同じである。

大径孔部 24 の陽極酸化皮膜 20 b 表面における平均径の測定方法は、陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径の測定方法と同じである。

[0363] 大径孔部 24 の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ 10 nm～1,000 nm（以後、深さ D とも称する）に位置する。つまり、大径孔部 24 は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に 10 nm～1,000 nm の位置までのびる孔部である。上記深さは、10 nm～200 nm が好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20 b の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上の大径孔部 24 の深さを測定し、平均した値である。

[0364] 大径孔部 24 の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

[0365] 小径孔部 26 は、図 2 に示すように、大径孔部 24 の底部と連通して、連通位置より更に深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。

小径孔部 26 の連通位置における平均径は、13 nm 以下が好ましい。中でも、11 nm 以下が好ましく、10 nm 以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、5 nm 以上の場合が多い。

[0366] 小径孔部 26 の平均径は、陽極酸化皮膜 20 a 表面を倍率 15 万倍の FE-SEM で N = 4 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、400 nm×600 nm の範囲に存在するマイクロポア（小径孔部）の径（直径）を測定し、算術平均値として得られる。なお、大径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜 20 b 上部（大径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜 20 b 表面を上記 FE

—SEMで観察して、小径孔部の平均径を求めてもよい。

なお、小径孔部26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。

[0367] 小径孔部26の底部は、上記の大径孔部24との連通位置から更に深さ方向に20nm～2,000nmのびた場所に位置する。言い換えると、小径孔部26は、上記大径孔部24との連通位置から更に深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、小径孔部26の深さは20nm～2,000nmである。なお、上記深さは、500nm～1,500nmが好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜20bの断面の写真（5万倍）をとり、25個以上の小径孔部の深さを測定し、平均した値である。

[0368] 小径孔部26の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、及び、深さ方向に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

[0369] [アルミニウム支持体の製造方法]

本開示におけるアルミニウム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。

[0370] （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既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。

[0371] 粗面化処理は、電気化学的粗面化処理のみを実施してもよいが、電気化学的粗面化処理と機械的粗面化処理及び／又は化学的粗面化処理とを組み合わせ実施してもよい。

機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせる場合には、機械的粗面化処理の後に、電気化学的粗面化処理を実施するのが好ましい。

電気化学的粗面化処理は、硝酸又は塩酸を主体とする水溶液中で、直流又は交流を用いて行われることが好ましい。

機械的粗面化処理の方法は特に制限されないが、例えば、特公昭50-40047号公報に記載されている方法が挙げられる。

化学的粗面化処理も特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

[0372] 機械的粗面化処理の後には、以下の化学エッチング処理を実施するのが好ましい。

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

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

[0373] アルカリ水溶液に用いられるアルカリ剤は特に制限されないが、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、メタケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、及び、グルコン酸ソーダが挙げられる。

アルカリ水溶液は、アルミニウムイオンを含んでいてもよい。

アルカリ水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.01質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、30質量%以下が好ましい。

[0374] アルカリエッチング処理を施した場合、アルカリエッチング処理により生じる生成物を除去するために、低温の酸性水溶液を用いて化学エッチング処

理（以下、「デスマット処理」ともいう。）を施すのが好ましい。

酸性水溶液に用いられる酸は特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、及び、塩酸が挙げられる。また、酸性水溶液の温度は、20℃～80℃が好ましい。

[0375] 粗面化処理工程としては、A態様又はB態様に示す処理を以下に示す順に実施する方法が好ましい。

[0376] – A態様 –

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

(3) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1デスマット処理）

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

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

(6) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第2デスマット処理）

(7) 塩酸を主体とする水溶液中で電気化学的粗面化処理（第2電気化学的粗面化処理）

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

(9) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第3デスマット処理）

[0377] – B態様 –

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

(11) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第4デスマット処理）

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

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

(14) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第5 デスマット処理)

[0378] 上記A態様の(2)の処理前、又は、B態様の(10)の処理前に、必要に応じて、(1)機械的粗面化処理を実施してもよい。

[0379] 第1アルカリエッチング処理及び第4アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、 $0.5\text{ g/m}^2 \sim 30\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1.0\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0380] A態様における第1電気化学的粗面化処理で用いる硝酸を主体とする水溶液としては、直流又は交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \sim 100\text{ g/L}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、又は、硝酸アンモニウム等を添加して得られる水溶液が挙げられる。

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

[0381] 電気化学的粗面化処理の交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、及び、三角波等を用いることができる。周波数は $0.1\text{ Hz} \sim 250\text{ Hz}$ が好ましい。

図3は、電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

図3において、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p は電流が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流、 A_A はアルミニウム板のアノード反応の電流、 C_A はアルミニウム板のカソード反応の電

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

[0382] 交流を用いた電気化学的な粗面化には図4に示した装置を用いることができる。

図4は、交流を用いた電気化学的な粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

図4において、50は主電解槽、51は交流電源、52はラジアルドラムローラ、53a及び53bは主極、54は電解液供給口、55は電解液、56はスリット、57は電解液通路、58は補助陽極、60は補助陽極槽、Wはアルミニウム板である。図4中、矢印A1は電解液の給液方向を、矢印A2は電解液の排出方向をそれぞれ示している。である。電解槽を2つ以上用いるときには、電解条件は同じでもよいし、異なってもよい。

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

極58とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給される。

[0383] 第2アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の印刷版原版が製造しやすい点で、 1.0 g/m^2 以上が好ましく、 $2.0\text{ g/m}^2\sim 10\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0384] 第3アルカリエッチング処理及び第4アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の印刷版原版が製造しやすい点で、 $0.01\text{ g/m}^2\sim 0.8\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ g/m}^2\sim 0.3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0385] 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1～第5デスマット処理）では、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、又はこれらの2以上の酸を含む混酸を含む酸性水溶液が好適に用いられる。

酸性水溶液の酸の濃度は、 $0.5\text{ 質量}\%\sim 60\text{ 質量}\%$ が好ましい。

[0386] （陽極酸化処理工程）

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

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

[0387] （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（ポア径ともいう）を拡大させる処理（即ち、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。

[0388] <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）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離れを生じやすくさせるため、耐刷性の低下を抑制しながら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。

[0389] 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。

[0390] 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。

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。

[0391] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

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

[0392] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和結合基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは0.2mmol~5.5mmolである。

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

[0393] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）等を含ってもよい。

[0394] 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、0.1mg/m²~100mg/m²が好ましく、1mg/m²~30mg/m²

²がより好ましい。

[0395] 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。

[0396] <<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原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

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（以下、「露光工程」ともいう。）と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程（以下、「機上現像工程」ともいう。）と、を含むことが好ましい。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（露光工程）と、印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して印刷機上で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。

[0397] 以下、本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本開示に係る平版印刷版原版は、現像液によっても現像可能である。

以下、平版印刷版の作製方法における露光工程及び機上現像工程について説明するが、本開示に係る平版印刷版の作製方法における露光工程と、本開示に係る平版印刷方法における露光工程とは同様の工程であり、本開示に係る平版印刷版の作製方法における機上現像工程と、本開示に係る平版印刷方法における機上現像工程とは同様の工程である。

[0398] <露光工程>

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

光源の波長は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10mJ/cm²～300mJ/cm²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。

[0399] <機上現像工程>

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

以下に、機上現像方式について説明する。

[0400] [機上現像方式]

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

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、何らの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して

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

[0401] 上記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300nm～450nm又は750nm～1,400nmが好ましく用いられる。300nm～450nmの光源の場合は、この波長領域に吸収極大を有する増感色素を画像記録層に含有する平版印刷版原版が好ましく用いられ、750nm～1,400nmの光源は上述したものが好ましく用いられる。300nm～450nmの光源としては、半導体レーザーが好適である。

[0402] <印刷工程>

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

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

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

また、上記印刷工程は、印刷機を停止することなく、上記機上現像工程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。

[0403] 本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度及び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

[0404] 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。

[0405] <支持体の準備>

（支持体Aの作製）

（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。

[0406] （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。

[0407] (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。

[0408] (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。

[0409] (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。

[0410] (f) 陽極酸化処理

図5に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置610を用いて陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成した。

ここで、陽極酸化処理条件は、電解液硫酸濃度170g/L、電解液温度50℃、電流密度30A/dm²、皮膜量2.4g/m²であった。

図5に示す陽極酸化処理装置610において、アルミニウム板616は、図5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。次いで、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。

[0411] (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%、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3秒間にて浸漬し、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。

[0412] 得られた支持体Aの詳細についてまとめた。

支持体A：マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径：12nm、陽極酸化皮膜表面のL*a*b*表色系における明度L*の値：81

[0413] (支持体Bの作製)

厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム合金板に対し、特開2012-158022号公報の段落0126に記載の(A-a)機械的粗面化処理(ブラシグレイン法)から段落0134に記載の(A-i)酸性水溶液中でのデスマット処理を実施した。

次に、特開2012-158022号公報の段落0135に記載の(A-j)第1段階の陽極酸化処理から段落0138に記載の(A-m)第3段階の陽極酸化処理の各処理条件を適宜調整して、陽極酸化皮膜を形成し、これを支持体Bとした。

なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラで液切りを行った。

[0414] 得られた支持体Bの詳細についてまとめた。

支持体B：陽極酸化皮膜表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* の値：83、マイクロポアにおける大径孔部の酸化皮膜表面における平均径：35nm(深さ100nm)、マイクロポアにおける小径孔部の連通位置における平均径：10nm(深さ1,000nm)、大径孔部の平均径に対する大径孔部の深さの比：2.9

[0415] [実施例1～29、及び比較例1]

(下塗り層の形成)

支持体A又はB上に、下記組成の下塗り層塗布液を乾燥塗布量が20mg/m²になるよう塗布して100℃のオーブンで30秒間乾燥し、下塗り層を形成した。

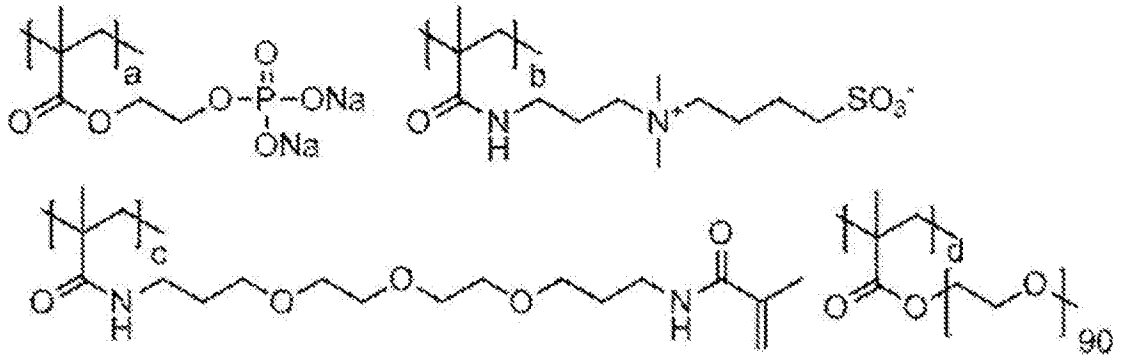
[0416] <下塗り層塗布液>

- ・ポリマー(P-1)〔下記構造、重量平均分子量20万〕：0.18部
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸：0.10部
- ・水：61.4部

[0417]

[化52]

(P-1)



$$a/b/c/d = 14.2/71.8/9.0/5.0 \text{ (wt\%)}$$

$$a/b/c/d = 19.0/72.8/7.8/0.4 \text{ (mol\%)}$$

[0418] (画像記録層の形成)

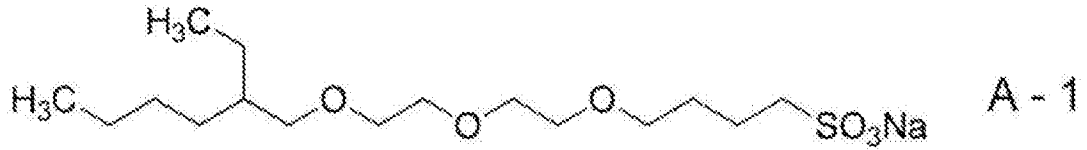
下記の組成の画像記録層塗布液（ただし、画像記録層塗布液は、表1～表2に記載の各成分を含み、かつ、1-メトキシ-2-プロパノール（MFG）：メチルエチルケトン（MEK）：メタノール＝4：4：1（質量比）の混合溶媒で固形分が6質量%になるように調製した）をバー塗布し、120℃で40秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

なお、実施例28では、電子受容型重合開始剤0.1部及び電子供与型重合開始剤0.025部の代わりに、電子受容型重合開始剤と電子供与型重合開始剤とが対塩を形成している化合物を、0.125部使用した。

[0419] <画像記録層塗布液>

- ・粒子（固形分）： 表1～表2に記載の量（部）
- ・赤外線吸収剤： 0.02部
- ・電子受容型重合開始剤： 0.1部
- ・電子供与型重合開始剤： 0.025部
- ・重合性化合物： 0.3部
- ・アニオン性界面活性剤（A-1）〔下記構造〕： 0.03部
- ・フッ素系界面活性剤（W-1）〔下記構造〕： 0.004部

[0420] [化53]



[0421] [化54]



[0422] (オーバーコート層の形成)

画像記録層上に、下記表3に記載の成分を含むオーバーコート層塗布液（ただし、オーバーコート層塗布液は、表3に記載の各成分を含み、イオン交換水：で固形分が20質量%になるように調製した）をバー塗布し、120℃で60秒間オープン乾燥して、乾燥塗布量が0.15g/m²のオーバーコート層を形成した。

以上の工程を経て、平版印刷版原版を得た。

[0423] <平版印刷版原版の評価>

[UV版飛び]

得られた平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus800 Quantum（プレートセッター）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 Modulation Screen）50%網点のチャートを含むようにした。

上記のようにして得られた露光済み原版の網点部に、直径150μmの釣り糸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（富士フィルム（株）製）2.0%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インキとしてT&K 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キを供給した後、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4000枚印刷を行った。その後、釣り糸を外し100枚印刷したところで評価サンプルを採集した。

版飛びの評価点数は、評価サンプルを目視によって10段階の官能評価を行った。10点が釣り糸を貼った部分の網濃度が全く低下していないことを表す。

結果を表1～表2に示す。

[0424]〔機上現像性〕

上記UV版飛びの評価と同様にして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（636mm×939mm）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（富士フィルム（株）製）2.0質量%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インキとして紫外線硬化型インキである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キを供給した後、毎時10,000枚の印刷速度で特菱アート（連量：76.5kg、三菱製紙（株））紙500枚に印刷を行った。

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

結果を表1～表2に示す。

[0425]〔機上現像カス〕

机上現像性の評価において印刷を行った後、同時に水着けローラ上の除去カスの付着状況を目視にて観察し、机上現像時における現像カス（即ち、机上現像カス）について10段階の官能評価を行った。10点が水着けローラ上にカスの付着がないことを示す。

結果を表1～表2に示す。

[0426] [視認性：露光前後の明度変化 ΔL の測定]

得られた平版印刷版原版を、波長830nmの赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルムグローバル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220rpm、解像度2,400dpiの条件（エネルギー密度110mJ/cm²）で露光する。露光は25℃、50%RHの環境下で行った。

露光前後の平版印刷版原版の明度変化を測定した。測定には、X-Rite社製分光測色計eXactを用いた。L*a*b*表色系のL*値（明度）を用い、露光後の画像記録層のL*値と露光前の画像記録層のL*値との差の絶対値を明度変化 ΔL とした。 ΔL が大きいほど、露光部の視認性に優れると評価する。求められた ΔL の値は、表1～表2の「 ΔL （直後）」の欄に記載した。

また、得られた平版印刷版原版を、25℃70%RHに調温調湿された暗所保管場所で、24時間保管した。保管後の平版印刷版原版について、上記と同様の方法にて ΔL を測定した。求められた ΔL の値は、表1～表2の「 ΔL （24h後）」の欄に記載した。

[0427]

[表1]

実施例	支持体	画像記録装置										評価				
		粒子		赤外線 吸収率	電子供与型 非晶開始剤	電子受容型 非晶開始剤	重合性 化合物	H-H差 [eV]	L-L差 [eV]	オパール コート層	UV 感度 β	横上 現象性	視線 カス	ΔL (濃液)	ΔL (24h後)	
		No.	数平均 粒子径 [nm]													含有量 [部]
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	10	15	10	6	6
	B	粒子1-2	160	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	10	30	10	6	6
	B	粒子1-3	300	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	9	15	9	6	6
	B	粒子1-1	200	0.2	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	9	20	8	6	6
	B	粒子1-1	200	0.6	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	10	30	10	6	6
	B	粒子2	280	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	10	15	7	6	6
	B	粒子3	25	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	8	30	6	6	6
	B	粒子4	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	8	20	6	6	6
	B	粒子5	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	7	20	5	6	6
	B	粒子6	180	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	5	20	3	6	6
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-2	B-1	I-1	M-1	0.68	0.65	OC6	9	15	10	5	5
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-3	B-1	I-1	M-1	0.69	0.60	OC6	10	15	10	6	6
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-4	B-1	I-1	M-1	0.78	0.48	OC6	6	15	10	3	3
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-2	M-1	0.45	0.64	OC6	10	15	10	6	6
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-2	I-1	M-1	0.64	1.34	OC6	8	15	10	4	4
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-2	0.64	0.64	OC6	7	15	7	6	6
	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-3	0.64	0.64	OC6	7	15	7	6	6

[0428]

[表2]

	支持体	画像記録装置										評価						
		粒子			赤外線			電子供与型		電子受習型		L-L差		UV	機上	視像	ΔL	ΔL
		No.	算術平均	含有率	吸収率	電子供与型	電子受習型	適合性	H-H差	L-L差	コート層	UV	機上					
	粒子径	[部]	取得率	集合同始期	集合同始期	化合物	[eV]	[eV]				現像性	カス	(24h後)				
実施例18	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC1	10	15	10	4	4		
実施例19	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC2	6	15	10	10	10		
実施例20	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC3	10	15	10	5	5		
実施例21	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC4	10	15	10	3	3		
実施例22	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC5	10	15	10	6	6		
実施例23	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC7	10	15	10	6	6		
実施例24	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC8	10	15	10	6	6		
実施例25	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC9	10	15	10	6	4		
実施例26	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC10	10	15	10	6	6		
実施例27	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC11	10	15	10	7	5		
実施例28	B	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC6	10	15	10	6	6		
実施例29	A	粒子1-1	200	0.4	IR-1	B-1	I-1	M-1	0.64	0.64	OC5	7	15	10	6	6		
比較例1	A	なし	~	~	IR-2	B-1	I-2	M-3	0.49	0.65	OC6	4	40	2	6	6		

[0429]

[表3]

	OC1	OC2	OC3	OC4	OC5	OC6	OC7	OC8	OC9	OC10	OC11
変色性化合物 (分解性化合物) 含有量[部]	cya-1	cya-1	cya-2	cya-3	cya-3	cya-3	cya-5	cya-6	cya-7	cya-4	cya-3
	0.02	0.2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Mowiol 4-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 4-88 (PVA)	Mowiol 4-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)	Mowiol 8-88 (PVA)
含有量[部]	1.0	1.0	1.0	0.4	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
水溶性水収率 含有量[部]	--	--	--	Mowiol 8-88 (PVA)	WP-1	WP-1	WP-1	WP-1	WP-1	WP-1	WP-1
	--	--	--	1.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	--	--	--	--	--	P-1	P-2	P-1	P-1	P-1	P-1
疎水性水収率 含有量[部]	--	--	--	--	--	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	--	--	--	--	--	--	--	--	S-1	--	S-1
	--	--	--	--	--	--	--	--	0.05	--	0.05
変色性化合物 (顔料)	--	--	--	--	--	--	--	--	Int-1	--	Int-1
	--	--	--	--	--	--	--	--	0.1	--	0.1
	--	--	--	--	--	--	--	A-1	--	--	--
感熱化合物 含有量[部]	--	--	--	--	--	--	--	0.02	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[0430] 上記表1～表2において、H-H差とは、赤外線吸収剤のHOMO-電子供与型重合開始剤のHOMOの値を示し、L-L差とは、電子受容型重合開始剤のLUMO-赤外線吸収剤のLUMOの値を示す。

以下、表1～表3に記載の成分の詳細を示す。

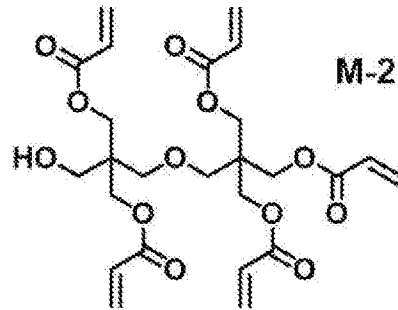
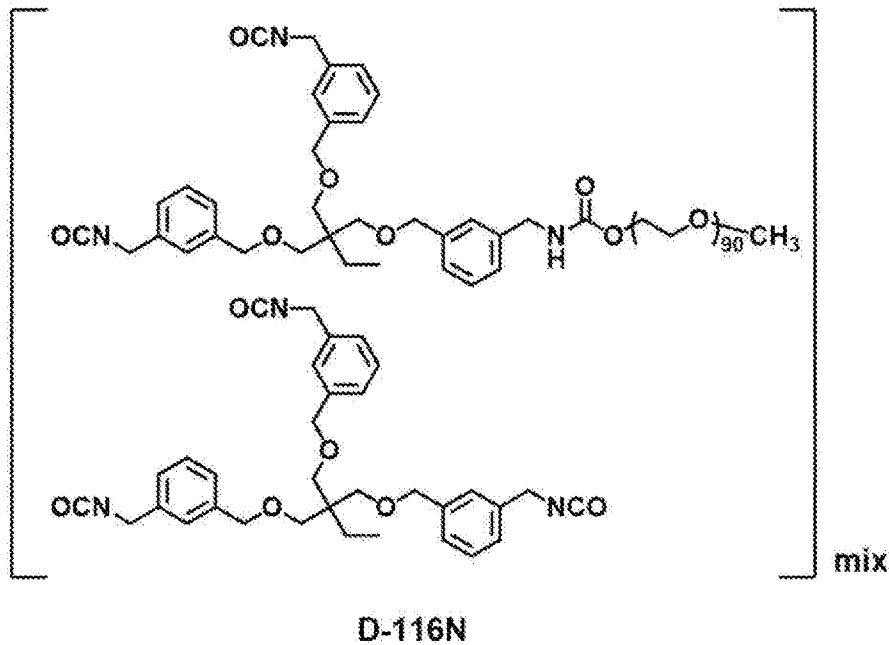
[0431] [粒子]

(粒子1-1の合成)

多官能イソシアネート化合物(ポリメリックMDI WANNATE(登録商標)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(下記化合物)」の50質量%酢酸エチル溶液:5.46gと、下記構造の重合性化合物M-2の65質量%酢酸エチル溶液:11.53gと、酢酸エチル:18.66gと、1-ドコサノール(カルコール220-80、花王(株)製、水への溶解度:<1質量%)0.36gと、竹本油脂製のパイオニン(登録商標)A-41-C:0.45gと、を混合し、室温(25℃)で15分攪拌して油相成分を得た。

[0432]

[化55]



[0433] 得られた油相成分に、水相成分として蒸留水46.89g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の回転数で12分間乳化させて乳化物を得た。

得られた乳化物を蒸留水16.66gに添加し、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、酢酸エチルを留去した液体を45℃に加熱し、液温を45℃に保持した状態で48時間攪拌することにより、液体中に、重付加型樹脂によるマイクロカプセル型の粒子1-1を得た。次いで、粒子1-1を含む液体を、固形分濃度が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、粒子1-1の水分散物を得た。

粒子 1-1 の算術平均粒子径を既述の方法で測定したところ、200 nm であった。

[0434] (粒子 1-2 及び 1-3 の合成)

乳化時のホモジナイザーの回転数を 12,000 rpm から 16,000 rpm に変えた以外は、マイクロカプセル型の粒子 1-1 の合成と同様にして、マイクロカプセル型の粒子 1-2 の水分散物（固形分濃度：20 質量%）を得た。

粒子 1-2 の算術平均粒子径を既述の方法で測定したところ、160 nm であった。

また、乳化時のホモジナイザーの回転数を 12,000 rpm から 6,000 rpm に変えた以外は、マイクロカプセル型の粒子 1-1 の合成と同様にして、マイクロカプセル型の粒子 1-2 の水分散物（固形分濃度：20 質量%）を得た。

粒子 1-3 の算術平均粒子径を既述の方法で測定したところ、300 nm であった。

[0435] (粒子 2 の合成)

<マイクロゲル液>

- ・マイクロゲル：2.640 部
- ・蒸留水：2.425 部

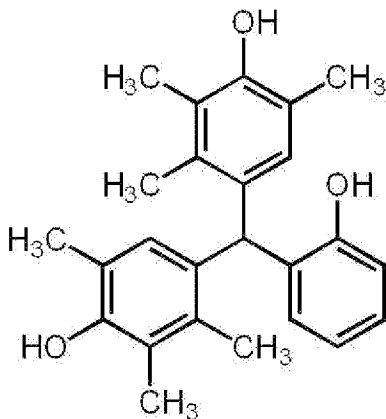
上記マイクロゲル液に用いたマイクロゲルの調製法を以下に示す。

[0436] ー多価イソシアネート化合物の調製ー

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

[0437]

[化56]



多価フェノール化合物(1)

[0438] ～マイクロゲルの調製～

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、マイクロゲルの水分散液が得られた。

マイクロゲルの算術平均粒子径を既述の方法で測定したところ、280nmであった。

[0439] ～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

[0440] ~水相成分~

蒸留水：46.87部

[0441] (粒子3の合成)

モノマーとしてスチレン及びアクリロニトリルを使用してシード乳化重合により熱可塑性樹脂粒子の水分散物を調製した。

まず、下記の界面活性剤が、モノマーを加える前に反応槽中に存在することを確認した。

2リットルの二重ジャケット反応槽に、10.35gのChemfac PB-133(Chemax社製、Chemfac PB-133、リン酸アルキルエーテル界面活性剤)、1.65gのNaHCO₃、及び1482.1gの脱塩水を加えた。そして、上記反応槽に窒素を流し、75℃まで加熱した。反応槽の内容物の温度が75℃に達した際に、1.5%のモノマー混合物(即ち、2.29gのスチレン及び1.16gのアクリロニトリルのモノマー混合物)を加えた。

モノマー混合物を、15分間、75℃で乳化し、続いて、37.95gの2質量%過硫酸ナトリウム水溶液を加えた。続いて、反応槽を80℃の温度に30分間加熱した。

次いで、残るモノマー混合物(150.1gのスチレン及び76.5gのアクリロニトリルのモノマー混合物)を、180分間にわたり反応混合物に投入した。モノマー混合物の添加と同時に、追加量の過硫酸ナトリウム水溶液(37.95gの2質量%Na₂S₂O₈水溶液)を加えた。モノマー混合物の添加が完了した後、反応槽を60分間、80℃で加熱した。残存モノマーの量を減らすために、減圧蒸留を80℃で1時間行った。続いて反応槽を室温に冷却し、100ppmのProxel Ultra 5(Arch Biocides UK社製、1,2-ベンズイソチアゾール-3(2H)-

オンの5質量%水溶液)を殺菌剤として加え、熱可塑性樹脂粒子の水分散物(固形分20質量%)を調製した。

熱可塑性樹脂粒子は、スチレンにより形成される構成単位と、アクリロニトリルにより形成される構成単位との組成比は2:1(質量比)であり、算術平均粒子径は25nmであり、ガラス転移温度は120℃であった。

[0442] (粒子4の合成)

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。

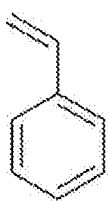
次に、4つ口フラスコに、予め混合された下記化合物A-1:20.0部、下記化合物A-2:70.0部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.7部の混合物を2時間かけて滴下した。

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、粒子4の分散液(固形分23%)を得た。

粒子4の算術平均粒子径は、200nmであった。

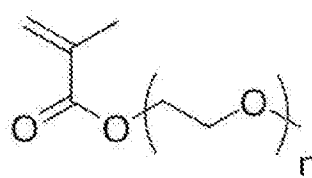
[0443] [化57]



A-1



A-2



B-1

[0444] (粒子5の準備)

粒子5として、ポリスチレン粒子(Polybead Polystyrene Microspheres (2.5% Solids-Latex

)、 $0.20\mu\text{m}$ (Polyscience社製)、算術平均粒子径： 200nm) を用意した。

[0445] (粒子6の準備)

粒子6として、シリカ粒子 (MP-1040 (日産化学(株)製)、算術平均粒子径： 100nm) を用意した。

[0446] [赤外線吸収剤]

IR-1：下記構造の化合物 (HOMO： -5.27eV 、LUMO： -3.66eV)

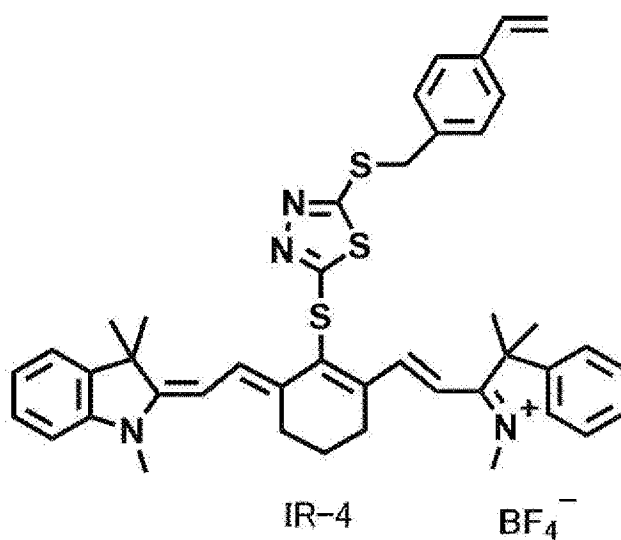
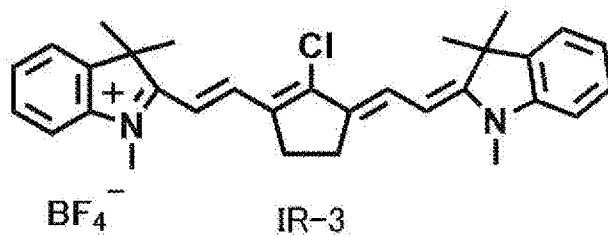
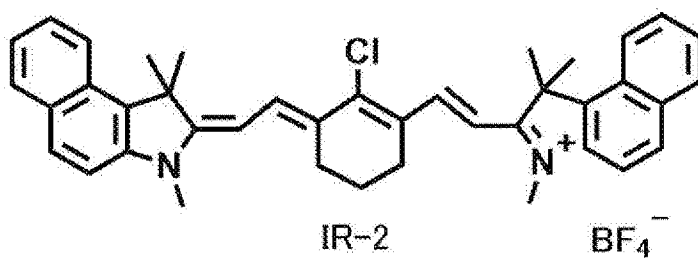
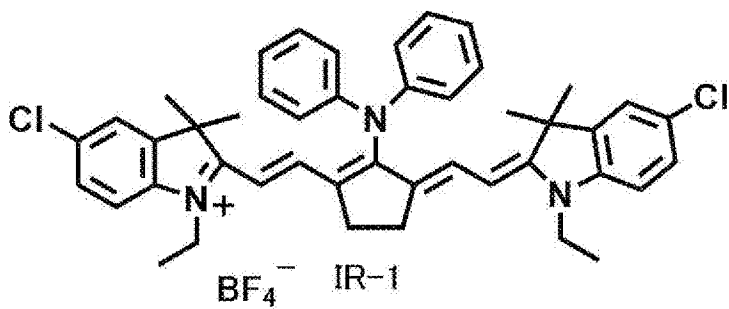
IR-2：下記構造の化合物 (HOMO： -5.26eV 、LUMO： -3.70eV)

IR-3：下記構造の化合物 (HOMO： -5.31eV 、LUMO： -3.71eV)

IR-4：下記構造の化合物 (HOMO： -5.43eV 、LUMO： -3.80eV)

[0447]

[化58]



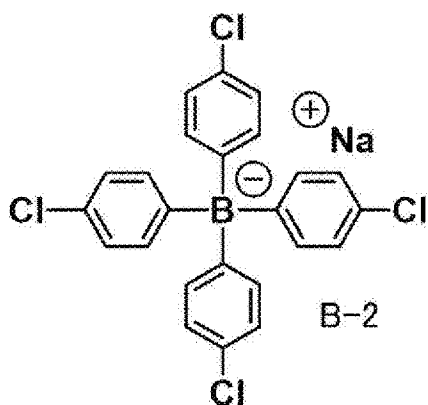
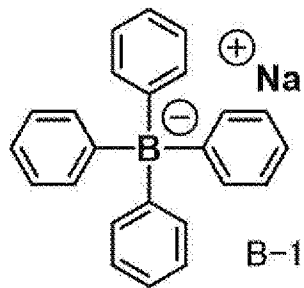
[0448] [電子供与型重合開始剤]

B-1 : 下記構造の化合物 (HOMO : -5.91 eV)

B-2 : 下記構造の化合物 (HOMO : -6.61 eV)

[0449]

[化59]

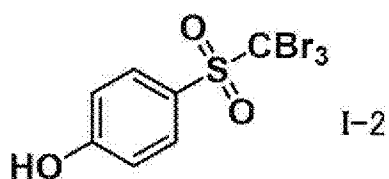
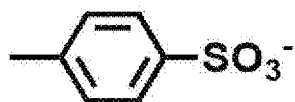
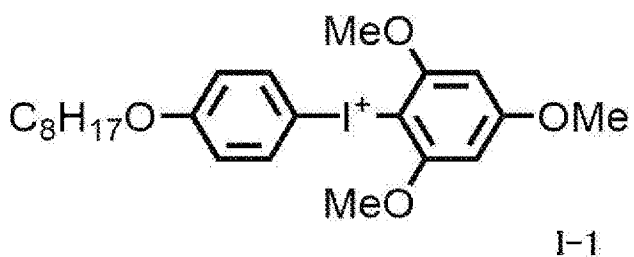


[0450] [電子受容型重合開始剤]

I-1 : 下記構造の化合物 (LUMO値-3.02 eV)

I-2 : 下記構造の化合物 (LUMO値-3.21 eV)

[0451] [化60]

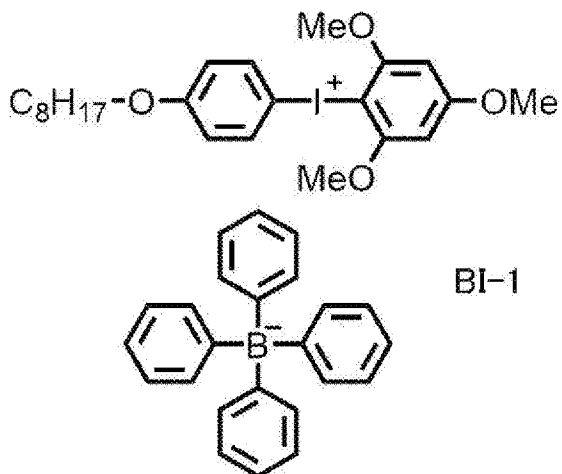


[0452] [電子受容型重合開始剤と電子供与型重合開始剤とが対塩を形成している化

合物]

B I - 1 : 下記構造の化合物 (電子受容型開始剤成分のHOMO : - 5 .
9 1、電子供与型重合開始剤成分のLUMO : - 3 . 0 2)

[0453] [化61]



[0454] [重合性化合物]

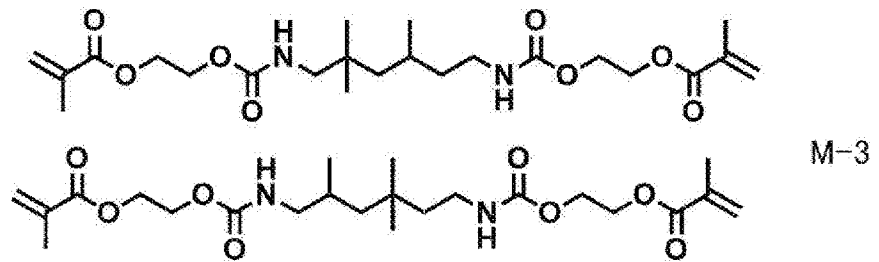
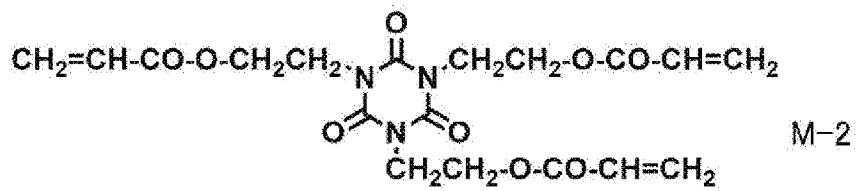
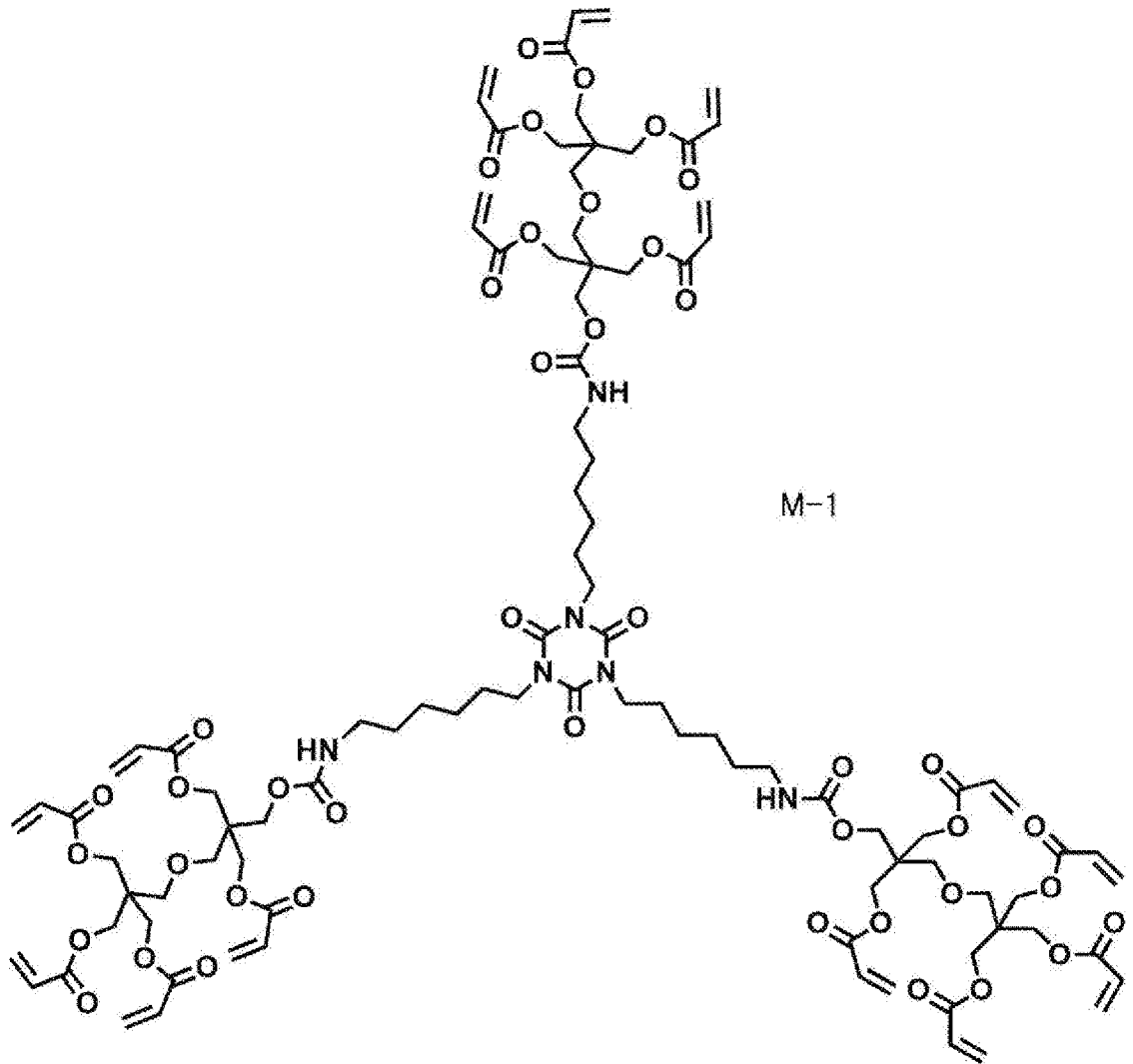
M - 1 : 下記構造の化合物

M - 2 : 下記構造の化合物 (エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート
、新中村化学工業 (株) 製 A - 9 3 0 0)

M - 3 : 下記構造の化合物の混合物 (A Z E l e c t r o n i c M a
t e r i a l s 社製 F S T 5 1 0)

[0455]

[化62]



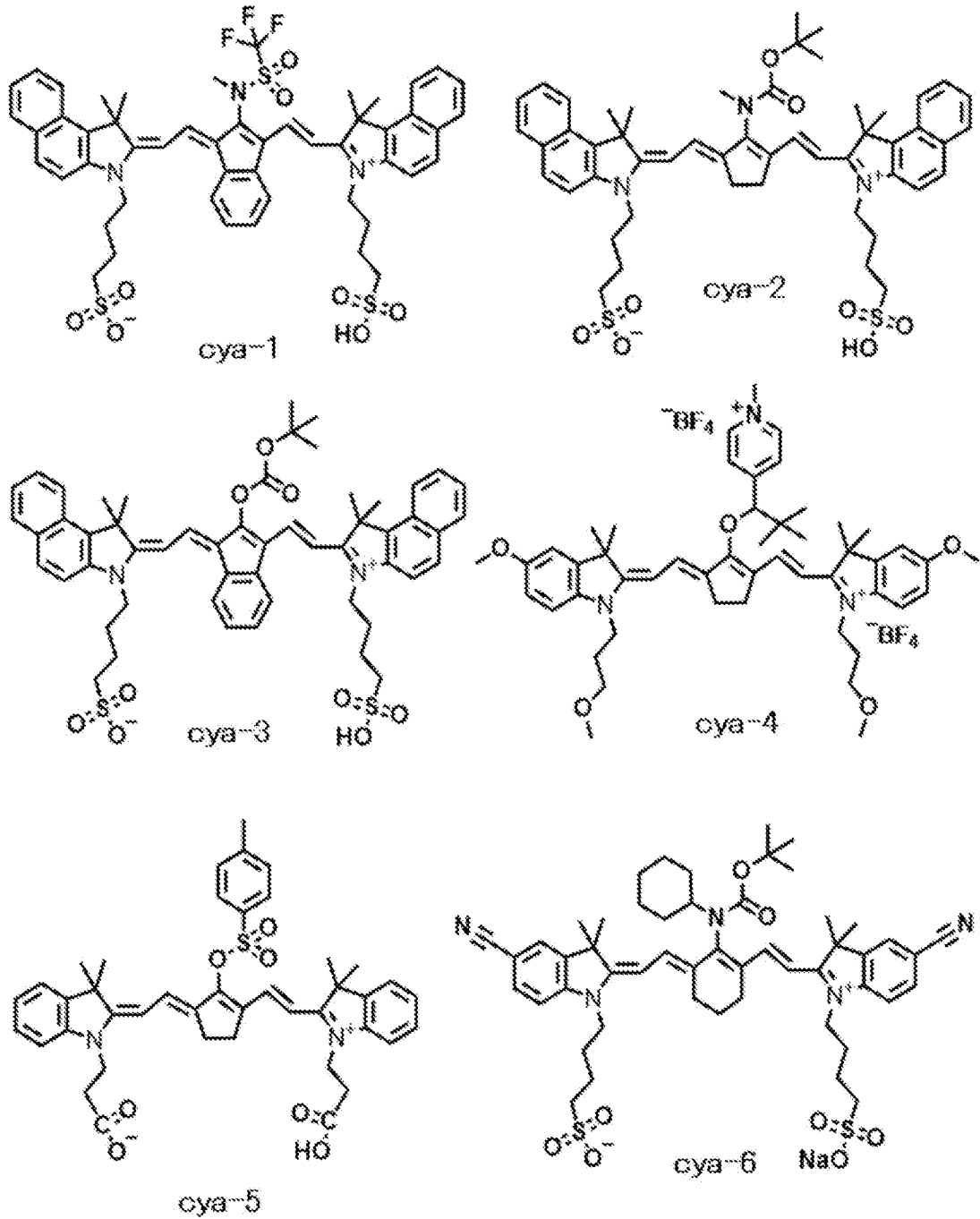
[0456] 以下、表3に記載の成分の詳細について説明する。

[0457] [変色性化合物]

(分解性化合物)

cya-1 ~ cya-6 : 下記構造の化合物

[0458] [化63]

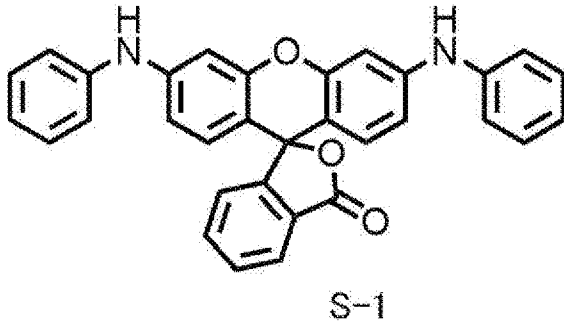


[0459] (酸発色剤)

S-1 : 下記構造の化合物

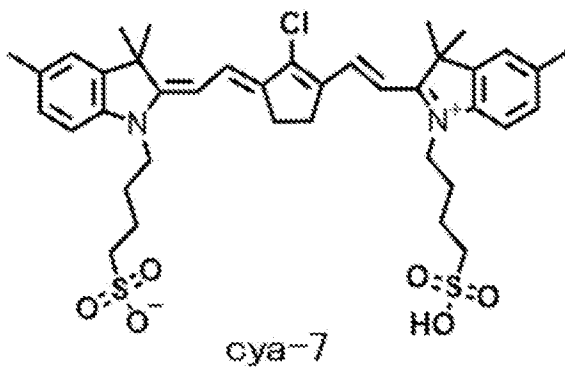
[0460]

[化64]



[0461] cya-7 : 下記構造の化合物 (非分解性化合物)

[0462] [化65]



[0463] (水溶性ポリマー)

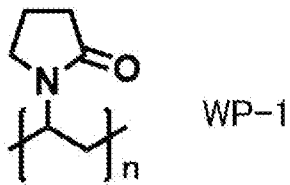
Mowiol 4-88 : けん化度88モル%のポリビニルアルコール (PVA) 粒子、Sigma Aldrich社製Mowiol (登録商標) 4-88

Mowiol 8-88 : けん化度88モル%のポリビニルアルコール (PVA) 粒子、Sigma Aldrich社製Mowiol (登録商標) 8-88

WP-1 : 下記構造の化合物 (ポリビニルピロリドン、重量平均分子量45,000)

[0464]

[化66]

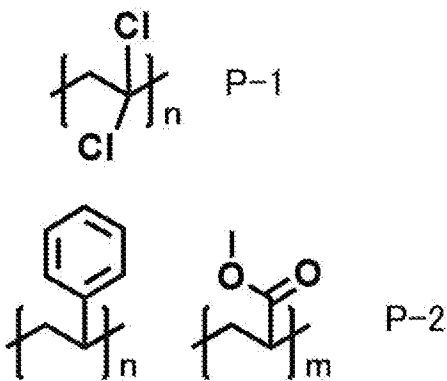


[0465] (疎水性ポリマー)

P-1 : 下記構造の化合物 (ポリ塩化ビニリデン、重量平均分子量 : 40,000)

P-2 : 下記構造の化合物 (スチレン-アクリル酸メチル共重合体、重量平均分子量 : 40,000)

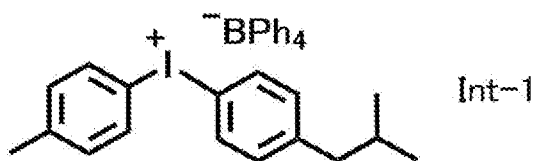
[0466] [化67]



[0467] (酸発生剤)

Int-1 : 下記構造の化合物

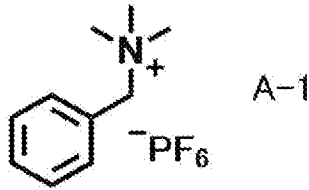
[0468] [化68]



[0469] (感脂化剤)

A-1 : 下記構造の化合物

[0470] [化69]



[0471] 表1～表2に明らかなように、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、UV版飛びが抑制された平版印刷版が得られることが分かる。

また、実施例に係る平版印刷版原版は、露光部の視認性にも優れ、機上現像性、及び現像カスの抑制性にも優れることが分かる。

[0472] [符号の説明]

18 : アルミニウム板、12a, 12b : アルミニウム支持体、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、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、A1 : 電解液の給液方向、A2 : 電解液の排出方向、ta : アノード反応時間、tc : カソード反応時間、tp : 電流が0からピークに達するまでの時間、Ia : アノードサイクル側のピーク時の電流、Ic : カソードサイクル側のピーク時の電流、W : アルミニウム板、AA : アルミニウム板のアノード反応の電流、CA : アルミニウム板のカソード反応の電流、610 陽極酸化処理装置、616 アルミニウム板、618 電解液、612 給電槽、614 電解処理槽、616 アルミニウム板、620 給電電極、622 ローラ、624 ニップローラ、626 電解液、628 ローラ、630 電解電極、634 直流電源、ECa アルミニウム板のアノード反応の電流、ECb アルミニウム板のカソード反応の電流

[0473] 2020年2月28日に出願された日本国特許出願2020-034242号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に

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

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と画像記録層とオーバーコート層と、をこの順に有し、前記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び粒子を含み、前記オーバーコート層が、変色性化合物を含む、平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記粒子が、付加重合型樹脂粒子である、請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記粒子が、重付加型樹脂粒子である、請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記重付加型樹脂粒子が、三次元架橋構造を有する、請求項3に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記粒子が、熱可塑性樹脂粒子である、請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記粒子が親水性基を含み、前記親水性基が、下記式Zで表される基を含む、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
式Z : * - Q - W - Y
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。
- [請求項7] 前記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、請求項6に記載の平版印刷版原版。
- [請求項8] 前記粒子が、更に重合性基を含む、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項9] 前記粒子の算術平均粒子径が、1 nm～500 nmである、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項10] エネルギー密度110 mJ / cm²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 ΔL が1以上である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

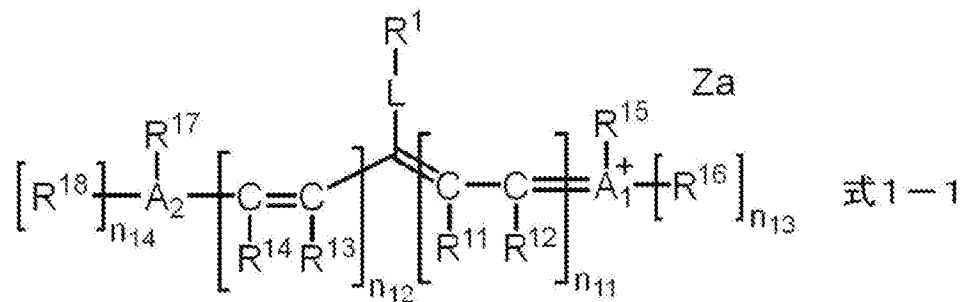
[請求項11] 前記変色性化合物が、赤外線露光に起因して分解する分解性化合物を含む、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] 前記変色性化合物が、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、請求項11に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記分解性化合物が、シアニン色素である、請求項11又は請求項12に記載の平版印刷版原版。

[請求項14] 前記分解性化合物が、下記式1-1で表される化合物である、請求項11～請求項13のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

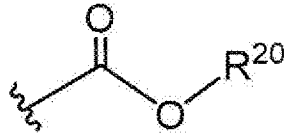
[化1]



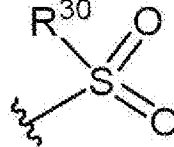
式1-1中、 R^1 は下記式2～式4のいずれかで表される基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^a$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^c$ 、又は $-NR^dR^e$ を表し、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、 A_1 、 A_2 、及び複数の $R^{11} \sim R^{18}$ が連結して単環又は多環を形成してもよく、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表し、 n_{11} 及び n_{12} は、それぞれ独立に、0～5の整数を表し、但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

、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、Z aは電荷を中和する対イオンを表す。

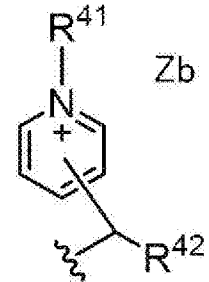
[化2]



式2



式3



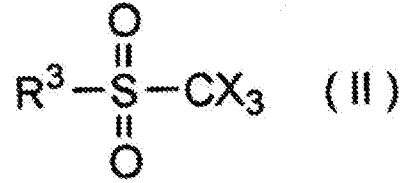
式4

式2～式4中、R²⁰、R³⁰、R⁴¹、及びR⁴²は、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、Z bは電荷を中和する対イオンを表し、波線は、前記式1-1中のLで表される基との結合部位を表す。

- [請求項15] 前記変色性化合物が、酸発色剤を含む、請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項16] 前記オーバーコート層が、水溶性ポリマーを更に含む、請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項17] 前記水溶性ポリマーが、けん化度が50%以上であるポリビニルアルコールを含む、請求項16に記載の平版印刷版原版。
- [請求項18] 前記オーバーコート層が、感脂化剤を更に含む、請求項1～請求項17のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項19] 前記重合開始剤が、電子供与型重合開始剤及び電子受容型重合開始剤を含む、請求項1～請求項18のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項20] 前記重合開始剤が、前記電子供与型重合開始剤と前記電子受容型重合開始剤とが対塩を形成してなる化合物を含む、請求項19に記載の平版印刷版原版。
- [請求項21] 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 19 に記載の平版印刷版原版。

[化3]



式 (II) 中、X はハロゲン原子を表し、R³ はアリール基を表す。

[請求項22]

前記画像記録層が赤外線吸収剤を含み、

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 19 ~ 請求項 21 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項23]

前記画像記録層が赤外線吸収剤を含み

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、0.70 eV 以下である、請求項 19 ~ 請求項 22 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項24]

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 23 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項25]

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 24 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項26]

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 25 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[請求項27] 前記マイクロポアが、前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、前記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20nm～2,000nmの位置までのびる小径孔部とから構成され、

前記大径孔部の前記陽極酸化皮膜表面における平均径が、15nm～100nmであり、

前記小径孔部の前記連通位置における平均径が、13nm以下である、請求項26に記載の平版印刷版原版。

[請求項28] 請求項1～請求項27のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

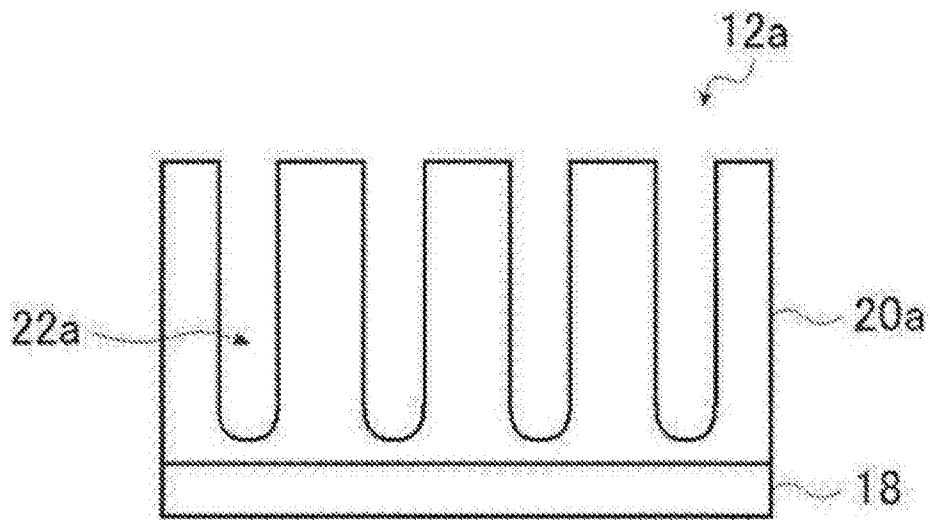
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程と、を含む平版印刷版の作製方法。

[請求項29] 請求項1～請求項27のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

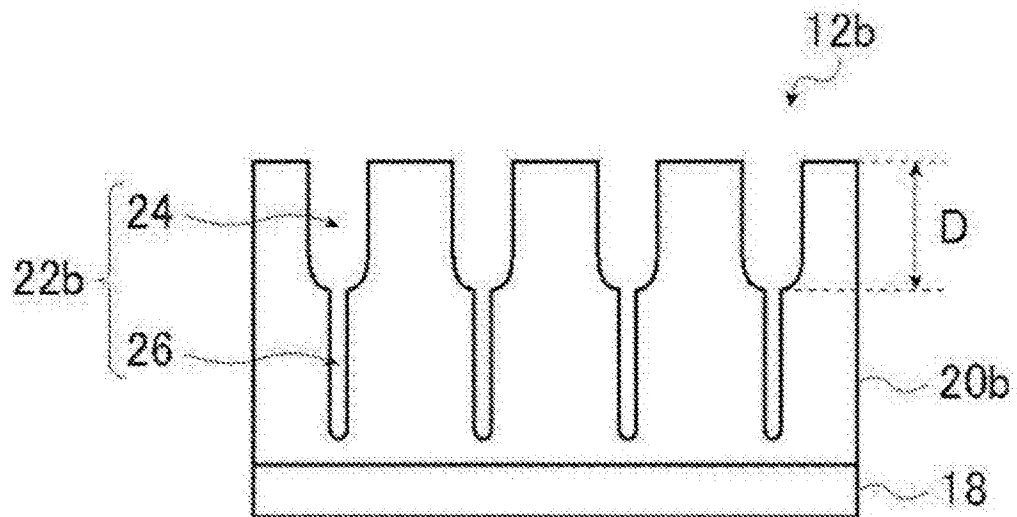
印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程と、

得られた平版印刷版により印刷する工程と、を含む、平版印刷方法。

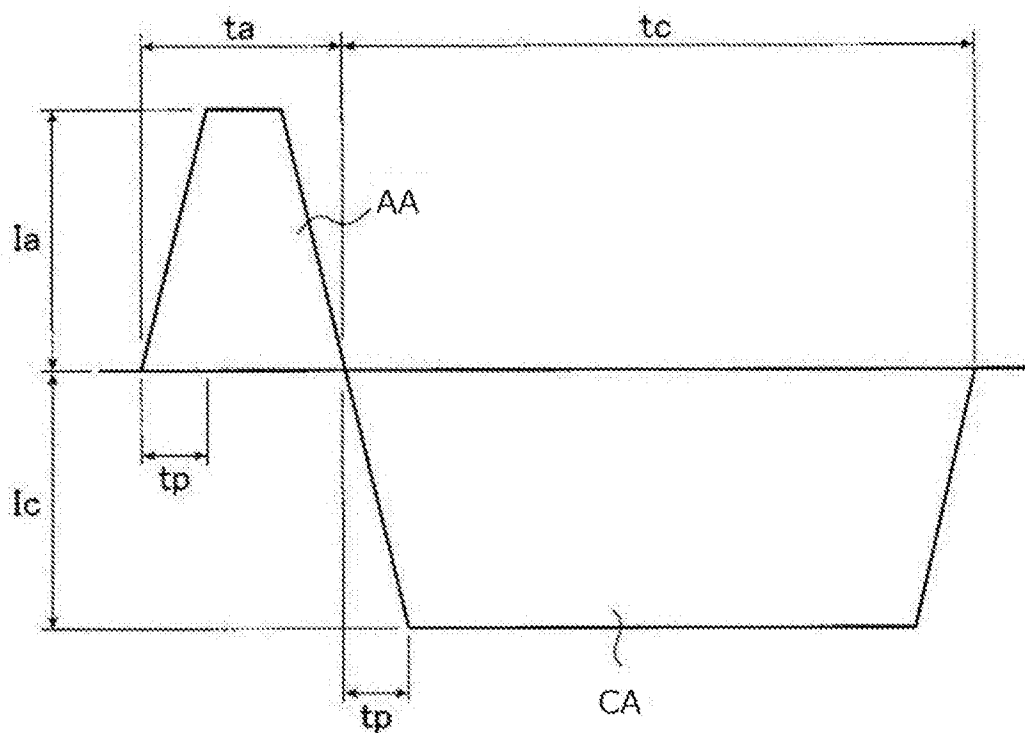
[図1]



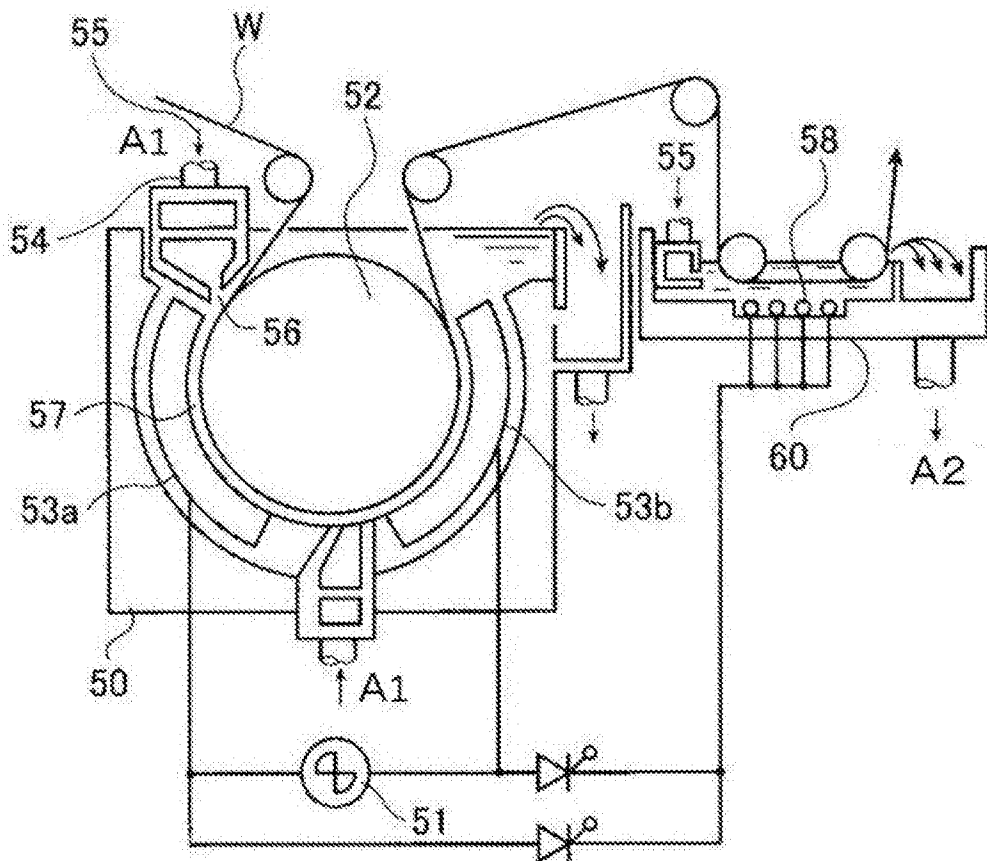
[図2]



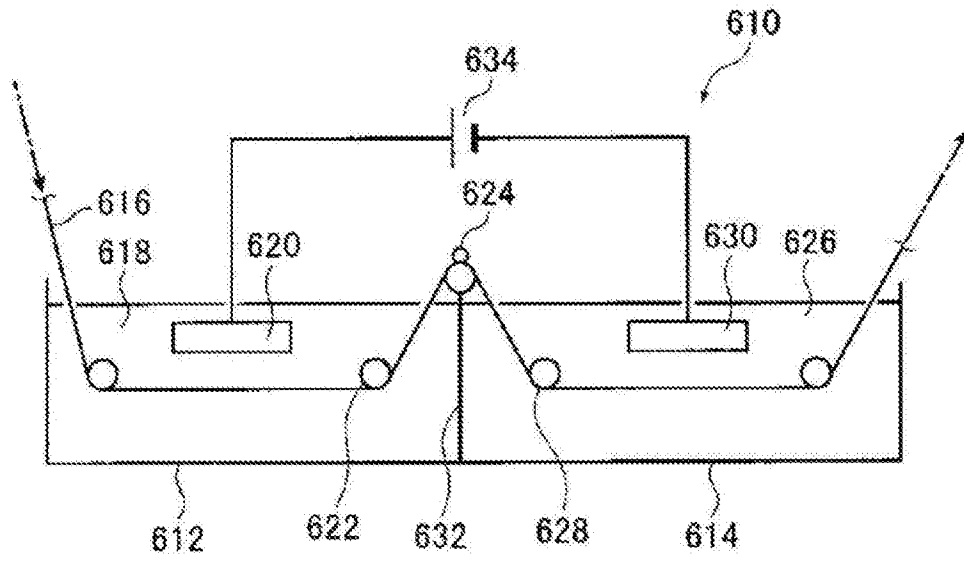
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N 1/14(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/029(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i
 FI: B41N1/14; G03F7/004 501; G03F7/004 505; G03F7/11 501; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/00 503

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-96027 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 13 April 2006 (2006-04-13) claims 1-10, paragraphs [0204], [0282]-[0283], [0298]-[0353]	1-5, 8-10, 15-17, 28-29
Y		6-7, 11-14, 18-27
Y	WO 2019/044087 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 March 2019 (2019-03-07) claims 1, 8, 9	6-7, 11-14, 18-27
Y	WO 2016/027886 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 25 February 2016 (2016-02-25) claims 13, 16, paragraph [0182]	11-14, 18-25
Y	US 2009/0269699 A1 (MUNNELLY, Heidi M. et al.) 29 October 2009 (2009-10-29) paragraph [0158]	19-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May 2021 (10.05.2021)

Date of mailing of the international search report
25 May 2021 (25.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/092661 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 May 2018 (2018-05-24) claims 13-15, 17, paragraph [0294]	19-25
Y	JP 2013-504084 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 04 February 2013 (2013-02-04) paragraph [0074]	21, 24-25
Y	WO 2018/159710 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 September 2018 (2018-09-07) paragraphs [0037], [0110]	24-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/007164

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-96027 A	13 Apr. 2006	US 2006/0024612 A1 claims 1-19, paragraphs [0213], [0309]-[0311], [0333]-[0367] EP 1621338 A1	
WO 2019/044087 A1	07 Mar. 2019	US 2019/0061404 A1 claims 1, 8 EP 3476616 A1 CN 109729714 A BR 112018072411 A2	
WO 2016/027886 A1	25 Feb. 2016	US 2017/0123315 A1 claims 13, 16, paragraph [0324] EP 3184590 A1 CN 106661338 A BR 112017003349 A2	
US 2009/0269699 A1 WO 2018/092661 A1	29 Oct. 2009 24 May 2018	EP 2113381 A2 US 2019/0329545 A1 claims 9-10, paragraph [0682] EP 3543790 A1 CN 109952536 A BR 112019009802 A2	
JP 2013-504084 A	04 Feb. 2013	US 2012/0152139 A1 paragraphs [0082]- [0088] WO 2011/026907 A1 EP 2293144 A1 CN 102483588 A	
WO 2018/159710 A1	07 Sep. 2018	US 2019/0088473 A1 paragraphs [0106], [0292] EP 3456547 A1 CN 109153279 A BR 112019015835 A2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41N 1/14(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/029(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i FI: B41N1/14; G03F7/004 501; G03F7/004 505; G03F7/11 501; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/00 503		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/11 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-96027 A (富士写真フイルム株式会社) 13.04.2006 (2006 - 04 - 13) [請求項1]-[請求項10], [0204], [0282]-[0283], [0298]-[0353]	1-5, 8-10, 15-17, 28-29
Y		6-7, 11-14, 18-27
Y	WO 2019/044087 A1 (富士フイルム株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) [請求項1], [請求項8], [請求項9]	6-7, 11-14, 18-27
Y	WO 2016/027886 A1 (富士フイルム株式会社) 25.02.2016 (2016 - 02 - 25) [請求項13], [請求項16], [0182]	11-14, 18-25
Y	US 2009/0269699 A1 (MUNNELLY, Heidi M. et al.) 29.10.2009 (2009 - 10 - 29) [0158]	19-25
Y	WO 2018/092661 A1 (富士フイルム株式会社) 24.05.2018 (2018 - 05 - 24) [請求項13]-[請求項15], [請求項17], [0294]	19-25
Y	JP 2013-504084 A (イーストマン コダック カンパニー) 04.02.2013 (2013 - 02 - 04) [0074]	21, 24-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10.05.2021	25.05.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 博之 2P 3709 電話番号 03-3581-1101 内線 3261	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2018/159710 A1 (富士フイルム株式会社) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) [0037], [0110]	24-25

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/007164

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2006-96027	A	13.04.2006	US	2006/0024612 A1	
					Claims 1-19, [0213], [0309]-[0311], [0333]-[0367]	
				EP	1621338 A1	
WO	2019/044087	A1	07.03.2019	US	2019/0061404 A1	
					Claims 1, 8	
				EP	3476616 A1	
				CN	109729714 A	
				BR	112018072411 A2	
WO	2016/027886	A1	25.02.2016	US	2017/0123315 A1	
					Claims 13, 16, [0324]	
				EP	3184590 A1	
				CN	106661338 A	
				BR	112017003349 A2	
US	2009/0269699	A1	29.10.2009	EP	2113381 A2	
WO	2018/092661	A1	24.05.2018	US	2019/0329545 A1	
					Claims 9-10, [0682]	
				EP	3543790 A1	
				CN	109952536 A	
				BR	112019009802 A2	
JP	2013-504084	A	04.02.2013	US	2012/0152139 A1	
					[0082]-[0088]	
				WO	2011/026907 A1	
				EP	2293144 A1	
				CN	102483588 A	
WO	2018/159710	A1	07.09.2018	US	2019/0088473 A1	
					[0106], [0292]	
				EP	3456547 A1	
				CN	109153279 A	
				BR	112019015835 A2	