

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6185187号
(P6185187)

(45) 発行日 平成29年8月23日 (2017. 8. 23)

(24) 登録日 平成29年8月4日 (2017. 8. 4)

(51) Int. Cl.

F 1

G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/095 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 0 3
 G O 3 F 7/095
 G O 3 F 7/11 5 0 1
 G O 3 F 7/004 5 0 5
 G O 3 F 7/20 5 1 1

請求項の数 16 (全 87 頁)

(21) 出願番号 特願2016-550081 (P2016-550081)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月31日 (2015. 8. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/074803
 (87) 国際公開番号 W02016/047392
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)
 審査請求日 平成28年8月26日 (2016. 8. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-196598 (P2014-196598)
 (32) 優先日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 野崎 敦靖
 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
 (72) 発明者 佐藤 尚志
 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
 (72) 発明者 向山 怜菜
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、高分子化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を主鎖及び／又は側鎖に有する高分子化合物と

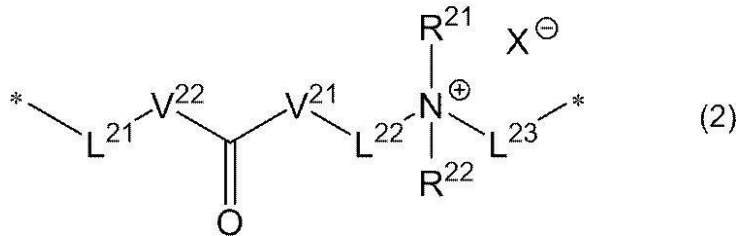
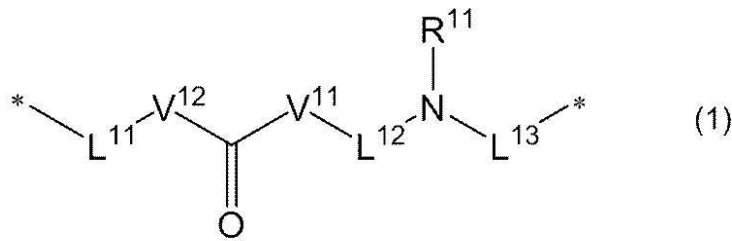
赤外線吸収材料とを含有することを特徴とする

感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記高分子化合物が、下記式1又は式2で表される構成単位を、少なくとも1つ主鎖に有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【化 1】



10

式 1 及び式 2 中、R^{1 1} は水素原子又は一価の有機基を表し、L^{1 1} ~ L^{1 3} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、V^{1 1} 及び V^{1 2} はそれぞれ独立に、-N(R^{1 A})- 又は -O- を表し、R^{1 A} は水素原子又は一価の有機基を表し、R^{2 1} 及び R^{2 2} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、L^{2 1} ~ L^{2 3} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、V^{2 1} 及び V^{2 2} はそれぞれ独立に、-N(R^{2 A})- 又は -O- を表し、R^{2 A} は水素原子又は一価の有機基を表し、X は無機又は有機の共役塩基を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

20

【請求項 3】

前記 V^{1 1} 及び V^{1 2} が -N(R^{1 A})- であり、前記 V^{2 1} 及び V^{2 2} が -N(R^{2 A})- である、請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 L^{1 1} ~ L^{1 3} のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であり、前記 L^{2 1} ~ L^{2 3} のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である、請求項 2 又は 3 に記載の感光性樹脂組成物。

30

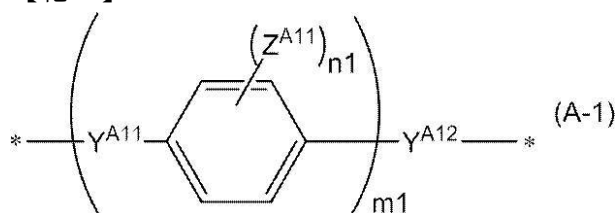
【請求項 5】

前記 L^{1 1} が、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であり、前記 L^{2 1} が、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 L^{1 1} 及び / 又は L^{2 1} が、下記式 A-1 で表される、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

【化 2】



40

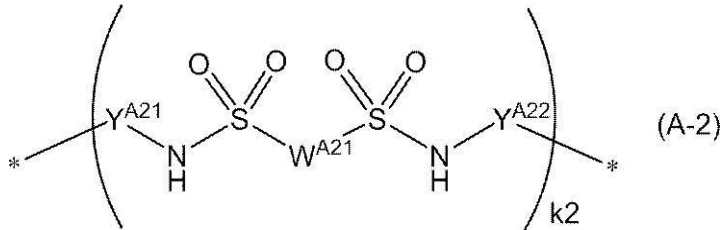
式 A-1 中、Y^{A 1 1} 及び Y^{A 1 2} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表し、Z^{A 1 1} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、m1 は 1 以上の整数を表し、n1 は 1 ~ 4 の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

50

【請求項 7】

前記 L^{11} 及び／又は L^{21} が、下記式 A-2 で表される、請求項 2～5 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

【化 3】



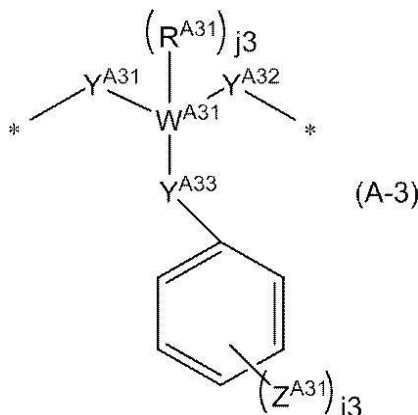
10

式 A-2 中、 Y^{A21} 及び、 Y^{A22} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A21} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、 $k2$ は 1 以上の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

【請求項 8】

前記 L^{11} 及び／又は L^{21} が、下記式 A-3 で表される、請求項 2～5 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

【化 4】



20

式 A-3 中、 R^{A31} は水素原子又は一価の有機基を表し、 Y^{A31} 、 Y^{A32} 、及び、 Y^{A33} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A31} は炭素原子又は窒素原子を表し、 Z^{A31} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $i3$ は 1～5 の整数を表し、 $j3$ は 1 又は 0 を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

30

【請求項 9】

親水性表面を有する支持体上に、

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を含有する記録層を有することを特徴とする

平版印刷版原版。

40

【請求項 10】

ポジ型である、請求項 9 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 11】

前記親水性表面を有する支持体上に、下層及び上層をこの順に有する記録層を有してなる平版印刷版原版であって、前記感光性樹脂組成物を下層又は上層の少なくとも一層に含有する、請求項 9 又は 10 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

前記支持体と前記記録層との間に下塗層を有する、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 13】

50

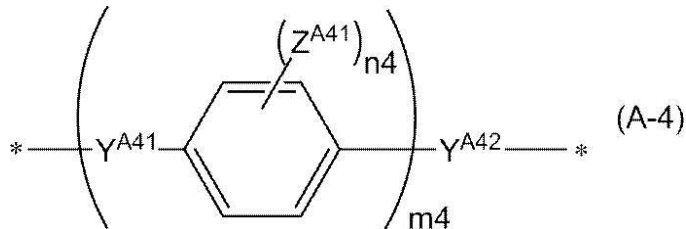
請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を像様露光する露光工程、及び、
pH 8.5 ～ 13.5 のアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程、をこの順で含むことを特徴とする、

平版印刷版の作製方法。

【請求項 14】

アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記式 A-4 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物。

【化 5】

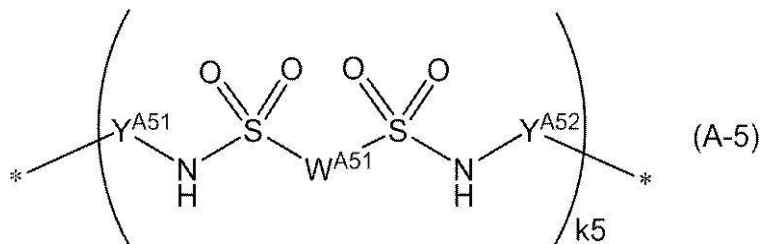


式 A-4 中、 Y^{A41} 及び Y^{A42} はそれぞれ独立に、単結合、アルキレン基又はアリーレン基を表し、 Z^{A41} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $m4$ は 1 以上の整数を表し、 $n4$ は 1 ～ 4 の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

【請求項 15】

アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記式 A-5 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物。

【化 6】

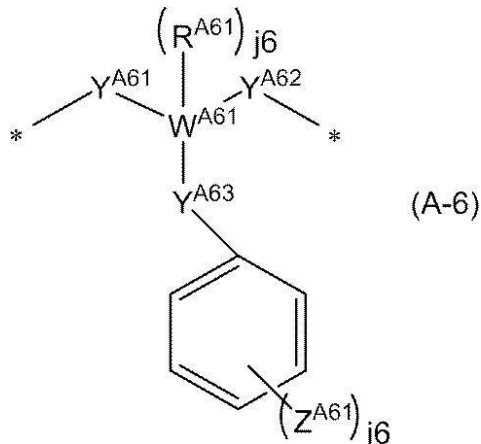


式 A-5 中、 Y^{A51} 、及び、 Y^{A52} はそれぞれ独立に、アルキレン基又はアリーレン基を表し、 W^{A51} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、 $k5$ は 1 以上の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

【請求項 16】

アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記式 A-6 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物。

【化 7】



10

式 A-6 中、 R^{A61} は水素原子、炭素数 4 以下のアルキル基、又は、炭素数 6～10 のアリーレン基を表し、 Y^{A61} 、 Y^{A62} 、及び、 Y^{A63} はそれぞれ独立に、アルキレン基又はアリーレン基を表し、 W^{A61} は炭素原子又は窒素原子を表し、 Z^{A61} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基又はヒドロキシ基を表し、 $i6$ は 1～5 の整数を表し、 $j6$ は 1 又は 0 を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、及び、高分子化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは、高出力、かつ、小型の物が容易に入手できるようになっている。平版印刷の分野においては、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

30

【0003】

赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版は、アルカリ可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する IR 染料等とを必須成分とする。この IR 染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させる現像抑制剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱により IR 染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まり、アルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

従来 of 平版印刷版としては、特許文献 1 又は 2 に記載の平版印刷版が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特開平 2-156241 号公報

【特許文献 2】特開 2005-106910 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版の画像形成能は、記録層表面の赤外線レーザー露光による発熱に依存しているため、支持体近傍では、支持体への熱の拡散により画像形成、即ち、記録層の可溶化に用いられる熱量が少なくなり、低感度となる。したがって、非画像部における記録層の現像抑制能消失効果が十分に得られず、画像部と

50

非画像部との差が小さくなってハイライト再現性が不充分であるという問題があった。

また、上記ハイライト再現性の問題を解決するために、非画像部をより容易に現像する、即ち、アルカリ水溶液に対する溶解性がより良好な特性を有する材料からなる記録層を用いることが考えられるが、このような記録層は、画像部領域においても化学的に弱くなり、現像液や印刷中に使用されるインキ洗浄溶剤、プレートクリーナー等によりダメージを受け易くなるなど、耐薬品性に劣るといった問題があり、未露光部領域においては皮膜の耐薬品性や耐久性に優れ、かつ、露光により溶解抑制作用が解除された後は、現像性に優れるという特性を有する樹脂材料が熱望されていた。

上記と同様の目的で種々の改良技術が提案され、例えば、主鎖にスルホンアミドを有し、水に不溶かつアルカリ性水溶液に可溶なポリウレタン樹脂と、ポジ型に作用する感光性化合物とを含有する感光性組成物（例えば、特許文献 1 参照）や、支持体上に、主鎖に活性水素を有する水不溶かつアルカリ可溶性樹脂、及び、赤外線吸収剤を含有し、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する記録層を設けてなることを特徴とする平版印刷版原版の技術が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。これら平版印刷版原版によれば、耐刷性及び耐薬品性に優れたポジ型平版印刷版原版を提供することができる。

【0006】

しかしながら、近年、印刷資材（紙、インキ等）は多種多様化が進み、印刷資材の種類によっては同一の印刷版を用いた場合においても、印刷可能な枚数（以下、「耐刷性」という。）が大幅に低下するという問題があり、前者技術では、耐薬品性には優れるものの、特に低品質な印刷資材（紙、インキ）を用いた印刷における耐刷性は下層に用いられる樹脂の膜強度が不十分なため、大幅に低下し、また、アルカリ水溶液に対する現像速度（現像性）が不十分であるため、画像部と非画像部との差が小さくなってハイライト再現性が不充分であるという問題を有しており、後者技術では、高品質な印刷資材（紙、インキ）を用いた印刷における耐刷性及びハイライト再現性には優れるものの、特に低品質な印刷資材（紙、インキ）を用いた印刷における耐刷性は下層に用いられる樹脂の膜強度が不十分なため、大幅に低下するという問題を有しており、なお改良の余地がある。したがって、下層の膜強度に依存する耐刷性、耐薬品性、アルカリ水溶液に対する現像速度（ハイライト再現性）といった複数の特性を維持向上することは困難であった。

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、得られる平版印刷版原版の現像時におけるアルカリ水溶液への溶解性が良好であり、更に、得られる平版印刷版の耐薬品性及び耐刷性に優れた感光性樹脂組成物、上記感光性樹脂組成物を用いた平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、並びに、新規な高分子化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記課題は、以下の＜1＞、＜9＞、＜13＞～＜16＞に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である＜2＞～＜8＞、＜10＞～＜12＞、及び、＜17＞～＜19＞とともに以下に記載する。

＜1＞ アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を主鎖及び／又は側鎖に有する高分子化合物と赤外線吸収材料とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

＜2＞ 上記高分子化合物が、下記式 1 又は式 2 で表される構成単位を、少なくとも 1 つ主鎖に有する、＜1＞に記載の感光性樹脂組成物、

【0009】

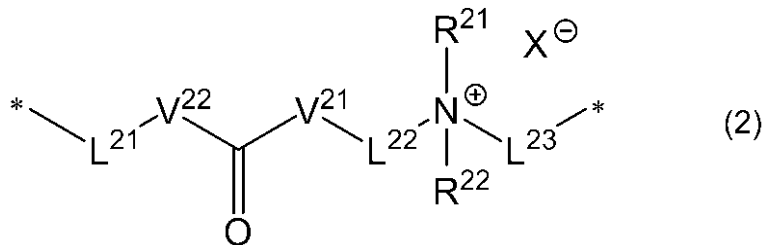
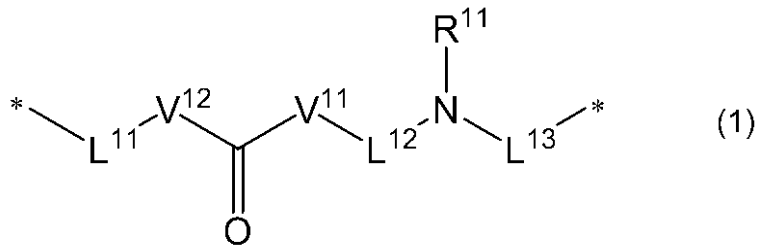
10

20

30

40

【化 1】



10

式 1 及び式 2 中、 R^{11} は水素原子又は一価の有機基を表し、 $L^{11} \sim L^{13}$ はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 V^{11} 及び V^{12} はそれぞれ独立に、 $-N(R^{1A})-$ 又は $-O-$ を表し、 R^{1A} は水素原子又は一価の有機基を表し、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 $L^{21} \sim L^{23}$ はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 V^{21} 及び V^{22} はそれぞれ独立に、 $-N(R^{2A})-$ 又は $-O-$ を表し、 R^{2A} は水素原子又は一価の有機基を表し、 X は無機又は有機の共役塩基を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

20

< 3 > 上記 V^{11} 及び V^{12} が $-N(R^{1A})-$ であり、上記 V^{21} 及び V^{22} が $-N(R^{2A})-$ である、< 2 > に記載の感光性樹脂組成物、

< 4 > 上記 $L^{11} \sim L^{13}$ のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であり、上記 $L^{21} \sim L^{23}$ のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である、< 2 > 又は < 3 > に記載の感光性樹脂組成物、

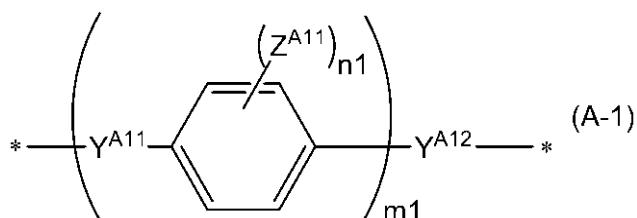
< 5 > 上記 L^{11} が、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であり、上記 L^{21} が、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である、< 2 > ～ < 4 > のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物、

30

< 6 > 上記 L^{11} 及び / 又は L^{21} が、下記式 A-1 で表される、< 2 > ～ < 5 > のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物、

【0010】

【化 2】



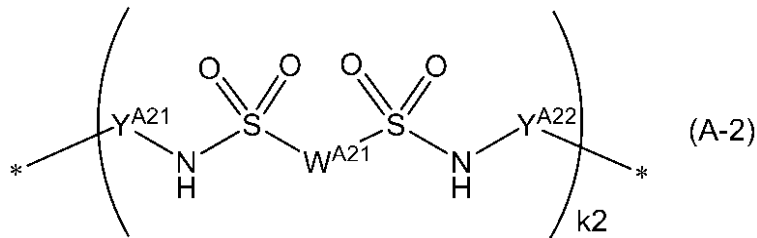
40

式 A-1 中、 Y^{A11} 及び Y^{A12} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表し、 Z^{A11} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $m1$ は 1 以上の整数を表し、 $n1$ は 1 ～ 4 の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

< 7 > 上記 L^{11} 及び / 又は L^{21} が、下記式 A-2 で表される、< 2 > ～ < 5 > のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物、

【0011】

【化 3】



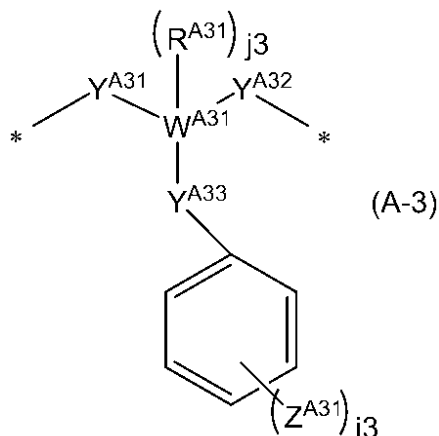
式 A-2 中、 Y^{A21} 及び、 Y^{A22} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A21} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、 k_2 は 1 以上の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

10

< 8 > 上記 L^{11} 及び/又は L^{21} が、下記式 A-3 で表される、< 2 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物、

【0012】

【化 4】



20

式 A-3 中、 R^{A31} は水素原子又は一価の有機基を表し、 Y^{A31} 、 Y^{A32} 、及び、 Y^{A33} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A31} は炭素原子又は窒素原子を表し、 Z^{A31} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 i_3 は 1 ~ 5 の整数を表し、 j_3 は 1 又は 0 を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

30

< 9 > 親水性表面を有する支持体上に、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物を含有する記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版、

< 10 > ポジ型である、< 9 > に記載の平版印刷版原版、

< 11 > 上記親水性表面を有する支持体上に、下層及び上層をこの順に有する記録層を有してなる平版印刷版原版であって、上記感光性樹脂組成物を下層又は上層の少なくとも一層に含有する、< 9 > 又は < 10 > に記載の平版印刷版原版、

< 12 > 上記支持体と上記記録層との間に下塗層を有する、< 9 > ~ < 11 > のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版、

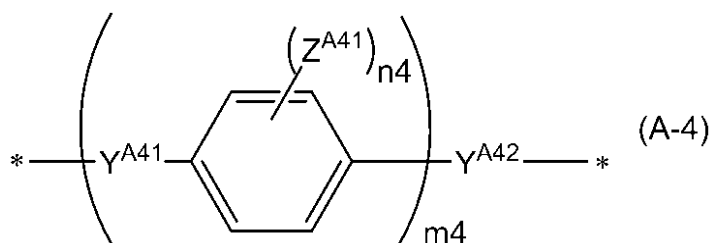
< 13 > < 9 > ~ < 12 > のいずれか 1 つに記載の平版印刷版原版を像露光する露光工程、及び、pH 8.5 ~ 13.5 のアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程、をこの順で含むことを特徴とする、平版印刷版の作製方法、

40

< 14 > アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記の式 A-4 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物、

【0013】

【化 5】

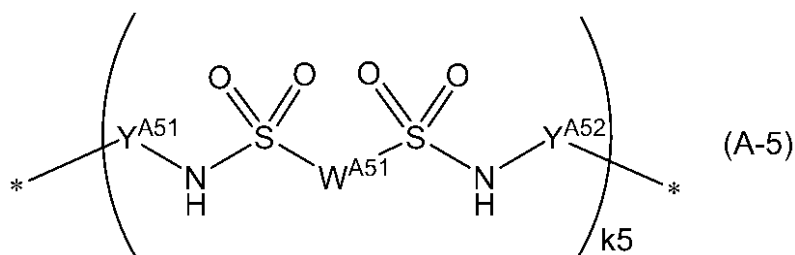


式 A-4 中、 Y^{A41} 及び Y^{A42} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表し、 Z^{A41} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $m4$ は 1 以上の整数を表し、 $n4$ は 1 ~ 4 の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

< 15 > アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記の式 A-5 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物、

【0014】

【化 6】

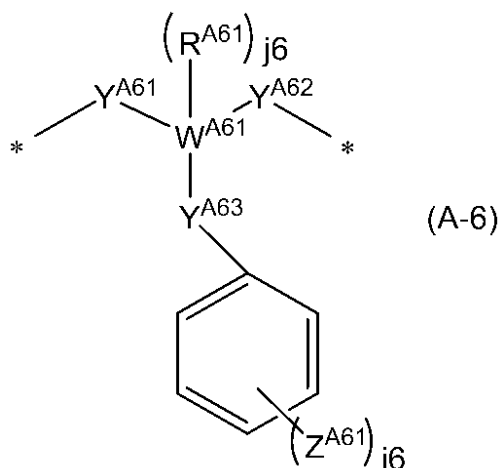


式 A-5 中、 Y^{A51} 、及び、 Y^{A52} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A51} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、 $k5$ は 1 以上の整数を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

< 16 > アミン結合又は第 4 級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記式 A-6 で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物、

【0015】

【化 7】



式 A-6 中、 R^{A61} は水素原子又は一価の有機基を表し、 Y^{A61} 、 Y^{A62} 、及び、 Y^{A63} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A61} は炭素原子又は窒素原子を表し、 Z^{A61} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $i6$ は 1 ~ 5 の整数を表し、 $j6$ は 1 又は 0 を表し、* 部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す、

< 17 > 上記 Y^{A41} 及び Y^{A42} がそれぞれ独立に、単結合、アルキレン基又はアリーレ

10

20

30

40

50

ン基を表す、＜14＞に記載の高分子化合物、

＜18＞ 上記 Y^{A51} 、及び、 Y^{A52} がそれぞれ独立に、アルキレン基又はアリーレン基を表す、＜15＞に記載の高分子化合物、

＜19＞ 上記 Y^{A61} 、 Y^{A62} 、及び、 Y^{A63} がそれぞれ独立に、アルキレン基又はアリーレン基を表す、＜16＞に記載の高分子化合物。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、得られる平版印刷版原版の現像時におけるアルカリ水溶液への溶解性が良好であり、更に、得られる平版印刷版の耐薬品性及び耐刷性に優れた感光性樹脂組成物、上記感光性樹脂組成物を用いた平版印刷版原版、平版印刷版の作製方法、並びに、新規な高分子化合物を提供することができた。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下において、本発明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、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（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。

20

また、本明細書における化学構造式は、水素原子を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

なお、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

また、本発明において、「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。

本発明において、「式1で表される構成単位」等を、単に「構成単位1」等ともいう。

また、化学式中の＊部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

30

また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0018】

（感光性樹脂組成物）

本発明の感光性樹脂組成物は、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を主鎖及び／又は側鎖に有する高分子化合物と赤外線吸収材料とを含有することの特徴とする。

本発明において、「主鎖」とは樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは主鎖から枝分かれしている炭素鎖を表す。

また、本発明において、「フェノール性水酸基」とは、芳香族炭化水素環に直接結合した水酸基をいい、「フェノール性水酸基を主鎖／側鎖に有する」とは、水酸基が直接結合した二価の芳香族炭化水素基を主鎖／側鎖に有することをいう。

40

【0019】

本発明者等が鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物に、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を主鎖及び／又は側鎖に有する高分子化合物と赤外線吸収材料とを含有することにより、耐薬品性、耐刷性及び、非画像部現像時間に優れた平版印刷版原版を提供することができることを見出した。

これによる優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

50

本発明者等の検討により、印刷における耐刷性には樹脂の膜強度が重要であり、膜強度はバインダー間の相互作用の影響が大きいことが分かってきた。特に、低品質な印刷資材においてはこの効果が顕著であり、一般的なアクリル樹脂やポリウレタン樹脂では十分な膜強度を付与することは難しい。これは印刷資材（紙、インキ等）に含まれる無機塩粒子（炭酸カルシウムやカオリン等）が印刷中に溶出し、これが印刷版の画像部に研磨的に作用することで、磨耗が促進してしまうためであると考えられる。これに対し、本発明における、バインダーポリマーは、主鎖に有するアミン結合又はアンモニウム塩結合に加え、ウレア結合、ウレタン結合あるいはカーボネート結合といった相互作用が非常に高い結合を複数有するため、耐刷性に優れる。これは、樹脂の膜強度が向上し、印刷版の画像部の磨耗が抑制される効果によるものと推定している。

10

また、本発明者等の検討により、バインダーポリマーの極性を上げることが耐薬品性に有効であることが分かってきた。本発明におけるバインダーポリマーは、主鎖に有するアミン結合又はアンモニウム塩結合に加え、ウレア結合、ウレタン結合あるいはカーボネート結合といった結合、更に、フェノール性水酸基あるいはスルホンアミド基といった高極性基を有するため、耐薬品性に優れる。その結果、画像部の強度と耐薬品性の両立が可能となったものと考えている。

以下、まずは本発明の感光性樹脂組成物の必須成分である、高分子化合物及び赤外線吸収材料について説明する。

【0020】

<高分子化合物>

20

本発明に用いられる高分子化合物（以下、「特定高分子化合物」ともいう。）は、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を主鎖及び／又は側鎖に有する。

【0021】

〔アミン結合又は4級アンモニウム結合〕

特定高分子化合物中、アミン結合とは、 $-NR^x-$ で表される二価の結合を表し、 R^x は水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又は、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、水素原子、炭素数3以下のアルキル基、又は、フェニ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。

30

第4級アンモニウム塩結合とは、 $-N^+R^yR^z-$ で表される二価の結合を表し、 R^y 及び R^z はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又は、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、水素原子、炭素数3以下のアルキル基、又は、フェニ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。

【0022】

〔ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合〕

特定高分子化合物は、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を有し、主鎖骨格がウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合であることが好ましい。また、特定高分子化合物の主鎖骨格としては、画像形成性、耐刷性、製造適性の観点から、ウレタン結合が好ましく、耐薬品性、耐刷性、現像性の観点から、ウレア結合が好ましい。

40

【0023】

〔スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基〕

特定高分子化合物は、主鎖及び／又は側鎖に、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有し、主鎖にスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有することが好ましい。

【0024】

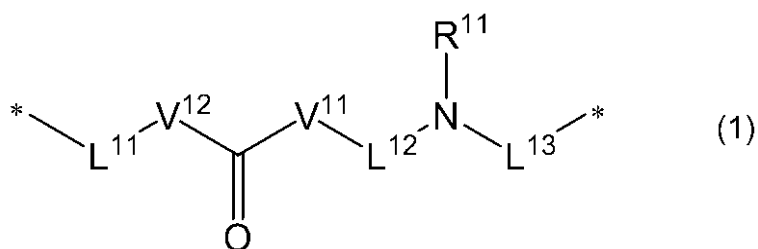
50

〔式 1 又は式 2 で表される構成単位〕

特定高分子化合物は、下記式 1 又は式 2 で表される構成単位を、少なくとも 1 つ主鎖に有することが好ましい。

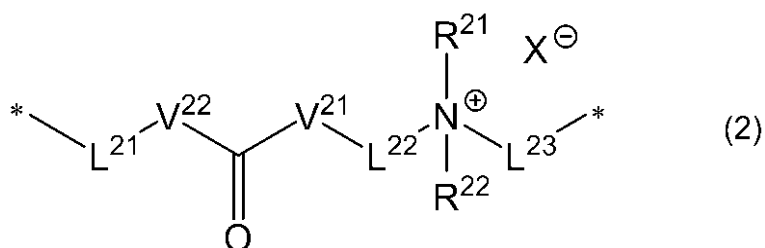
【0025】

【化 8】



(1)

10



(2)

20

【0026】

式 1 中、 R^{11} は水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基、又は、アリアル基が好ましく、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 10 のアリアル基が好ましく、水素原子、炭素数 3 以下のアルキル基、又は、フェニル基が好ましい。

また、 R^{11} は酸基により置換されていてもよく、酸基としては、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基が好ましく挙げられる。

$L^{11} \sim L^{13}$ はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、アルキレン基、アリーレン基、スルホンアミド基、フェノール性水酸基、又は、それらの組み合わせを有する連結基であることが好ましく、炭素数 4 以下のアルキレン基、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基、スルホンアミド基、フェノール性水酸基、又は、それらの組み合わせを有する連結基であることがより好ましい。

30

また、 $L^{11} \sim L^{13}$ のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であることが好ましく、 L^{11} がスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であることがより好ましい。

L^{11} がスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である場合、 L^{12} は $-V^{11} - N(=O) - V^{12} -$ という二価の連結基と、アルキレン基、アリーレン基、又は、それらの組み合わせとを有する連結基であることが好ましく、 L^{13} はアルキレン基であることが好ましく、 V^{11} 及び V^{12} は、それぞれ独立に、 $-N(R^{1A}) -$ 又は $-O -$ を表し、 V^{11} 及び V^{12} がいずれも $-N(R^{1A}) -$ であることが好ましく、後述する V^{11} 及び V^{12} と同様の構造を表すことが好ましい。またその場合、 L^{12} 及び L^{13} はスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を含まないことが好ましい。

40

V^{11} 及び V^{12} はそれぞれ独立に、 $-N(R^{1A}) -$ 又は $-O -$ を表し、 V^{11} 及び V^{12} がいずれも $-N(R^{1A}) -$ であることが好ましく、 R^{1A} は水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子が好ましい。

また、式 1 で表される連結基中の R^{11} 及び L^{13} は、更に別の式 1 で表される連結基中の R^{11} 及び L^{13} と互いに結合して環を形成してもよい。

【0027】

式 2 中、 $R^{21} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基、又は、アリアル基が好ましく、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 10 のアリアル基がより好ましく、水素原子、炭素数 3 以下のアルキル基、又

50

は、フェニル基が更に好ましい。また、 R^{21} 及び R^{22} のうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

$L^{21} \sim L^{23}$ はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、アルキレン基、アリーレン基、又は、それらの組み合わせ、若しくは、スルホンアミド基又はフェノール性水酸基を有する連結基であることが好ましく、炭素数4以下のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、又は、それらの組み合わせ、若しくは、スルホンアミド基又はフェノール性水酸基を有する連結基であることがより好ましい。

また、 $L^{21} \sim L^{23}$ のうち少なくとも一つが、スルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であることが好ましく、 L^{21} がスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基であることがより好ましい。

10

L^{21} がスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を有する連結基である場合、 L^{22} は $-V^{21}-N(=O)-V^{22}-$ という二価の連結基と、アルキレン基、アリーレン基、又は、それらの組み合わせとを有する連結基であることが好ましく、 L^{23} はアルキレン基であることが好ましく、 V^{21} 及び V^{22} は、それぞれ独立に、 $-N(R^{2A})-$ 又は $-O-$ を表し、 V^{21} 及び V^{22} がいずれも $-N(R^{2A})-$ であることが好ましく、後述する V^{21} 及び V^{22} と同様の構造を表すことが好ましい。またその場合、 L^{22} 及び L^{23} はスルホンアミド基、又は、フェノール性水酸基を含まないことが好ましい。

V^{21} 及び V^{22} はそれぞれ独立に、 $-N(R^{2A})-$ 又は $-O-$ を表し、 V^{21} 及び V^{22} がいずれも $-N(R^{2A})-$ であることが好ましく、 R^{2A} は水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子が好ましい。

20

Xは無機又は有機の共役塩基を表し、有機アニオンが好ましい。上記有機又は無機のアニオンは、一価のアニオンであっても、二価以上のアニオンであってもよい。これらのアニオンは、特定高分子化合物中のアンモニウム基等のカチオンと電気的に等量となる量存在することが好ましい。

有機アニオンとしては、アルカン又はアレーンスルホン酸イオン、アルキル又はアリールカルボン酸イオンが挙げられ、具体的には例えば、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、酢酸イオンが挙げられる。

無機アニオンとしては、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオンが挙げられ、ハロゲン化物イオンが挙げられる。ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオンが挙げられる。

30

また、Xは後述する一価の酸性化合物由来のアニオンであることが好ましい。

【0028】

構成単位2は、構成単位1のアミノ基が酸により中和された結果生じたものである。

また、構成単位1から構成単位2を生じさせるために、樹脂組成物中に、後述する一価の酸性化合物を含有することが好ましい。

【0029】

本発明に用いられる特定高分子化合物の全質量に対する、構成単位1の割合は、1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、1～15質量%であることが更に好ましい。本発明に用いられる特定高分子化合物の全質量に対する、構成単位2の割合は、1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、1～15質量%であることが更に好ましい。本発明に用いられる特定高分子化合物中における、構成単位1と構成単位2との総質量に対する構成単位2の割合は、30～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましい。

40

特定高分子化合物は、式2で表される構成単位を主鎖に含有することが好ましい。

構成単位2を高分子化合物中に含有することにより、更に耐薬品性及び耐刷性に優れた平版印刷版が得られる。

【0030】

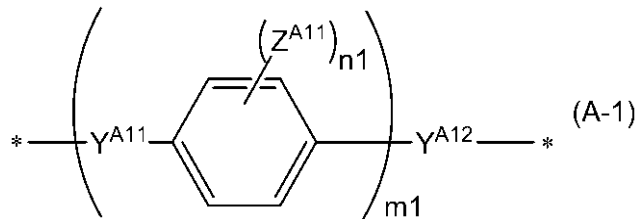
〔連結基A-1〕

式1又は式2中、 L^{11} 及び／又は L^{21} は、下記式A-1で表されることが好ましい。

50

【0031】

【化9】



【0032】

式A-1中、 Y^{A11} 及び Y^{A12} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表し、単結合、アルキレン基、又は、アリーレン基であることが好ましく、単結合、炭素数4以下のアルキレン基又は炭素数6～10のアリーレン基であることがより好ましく、単結合であることが好ましい。

10

*で表される、他の構造との結合部位に直接結合する Y^{A11} 及び Y^{A12} はそれぞれ独立に、単結合であることが好ましく、いずれもが単結合であることがより好ましい。

*で表される、他の構造との結合部位に直接結合しない Y^{A11} は、単結合、炭素数3以下のアルキレン基、又は、スルホニル基であることが好ましく、単結合又は炭素数3以下のアルキレン基がより好ましい。上記アルキレン基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせが挙げられる。

20

また、上記 Y^{A11} は、フェノール性水酸基等の酸基を有していてもよい。

Z^{A11} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、ヒドロキシ基であることが好ましい。

$m1$ は1以上の整数を表し、1～2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

$n1$ は1～4の整数を表し、1～2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

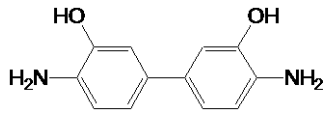
【0033】

また、特定高分子化合物中の連結基A-1は、下記例示化合物に由来する構造を含む連結基であることが好ましい。

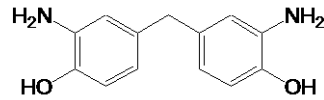
30

【0034】

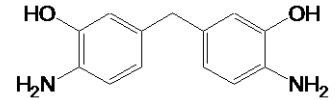
【化 1 0】



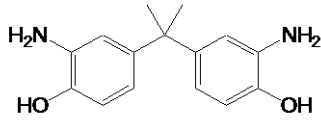
DADHB



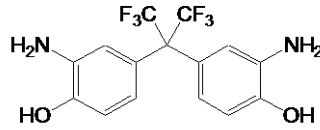
DAMDH



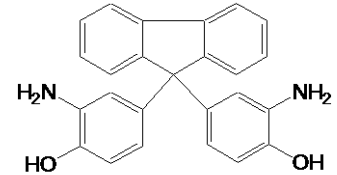
5-DAMDH



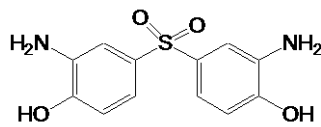
PDABP



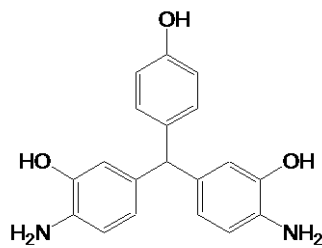
AHPFP



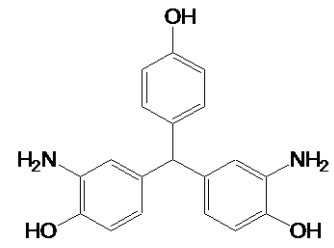
AHPFL



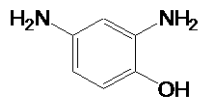
BAHPS



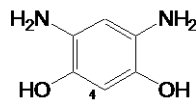
5,5'-HPMBAP



4,4'-HPMBAP



1,3-DAP



DADHP

【 0 0 3 5】

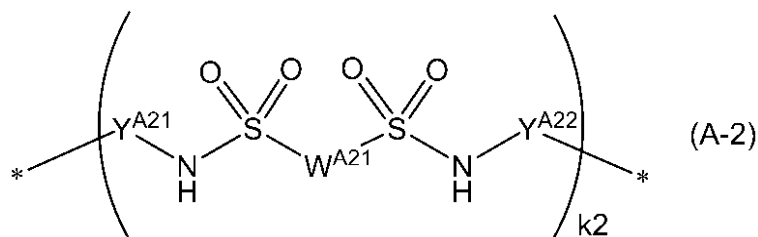
〔連結基 A-2〕

本発明の感光性樹脂組成物は、 L^{11} 及び／又は L^{21} が下記式 A-2 で表されることが好ましい。

以下、上記高分子化合物の各構成単位、及び、構成単位同士の組み合わせについて説明する。

【 0 0 3 6】

【化 1 1】



(A-2)

【 0 0 3 7】

式 A-2 中、 Y^{A21} 、及び、 Y^{A22} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、アルキレン基又はアリーレン基であることが好ましく、炭素数 6 以下のアルキレン基又は炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基であることがより好ましく、炭素数 2 以下のアルキレン基又はフェニレン基である事が更に好ましい。

W^{A21} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、ア

10

20

30

40

50

リーレン基が好ましい。

上記アリーレン基としては、炭素数6～10のアリーレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

また、 W^{A21} がフェニレン基を表す場合、連結基A-2中の2つのスルホンアミド基はメタ位となるように結合することが好ましい。

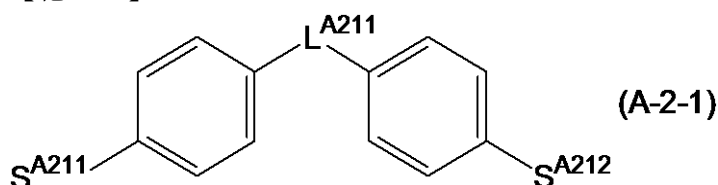
W^{A21} がアリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表す場合、アリーレン基としてはフェニレン基が好ましく、二価の連結基としては、エーテル結合(—O—)及びスルホニル基が好ましい。

また、 W^{A21} がフェニレン基とエーテル結合(—O—)又はスルホニル基との組み合わせを表す場合、下記式(A-2-1)で表される基を表すことが好ましい。

10

【0038】

【化12】



【0039】

式A-2-1中、 L^{A211} はエーテル結合(—O—)又はスルホニル基を表し、 S^{A211} 及び S^{A212} はそれぞれ独立に、連結基A-2中のスルホンアミド基の硫黄原子との結合部位を表す。

20

【0040】

k2は1以上の整数を表し、1～3であることが好ましく、1であることがより好ましい。

上記式1又は式2中、 V^{A21} が酸素原子であり、 V^{A22} が窒素原子の場合、 Y^{A21} 及び Y^{A22} はアルキレン基又はアリーレン基であることが好ましく、炭素数4以下のアルキレン基であることがより好ましい。 Y^{A21} 及び Y^{A22} におけるアルキレン基又はアリーレン基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数4以下のアルキル基又は無置換であることがより好ましい。

30

また、上記式A-2中、 V^{A21} 及び V^{A22} が共に酸素原子の場合、 Y^{A21} 及び Y^{A22} はアルキレン基又はアリーレン基であることが好ましく、炭素数4以下のアルキレン基であることがより好ましい。 Y^{A21} 及び Y^{A22} におけるアルキレン基又はアリーレン基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数4以下のアルキル基又は無置換であることがより好ましい。

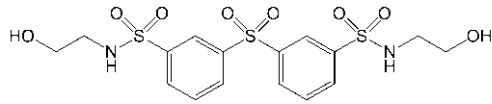
【0041】

また、特定高分子化合物中の連結基A-2は、下記例示化合物に由来する構造を含む連結基であることが好ましい。

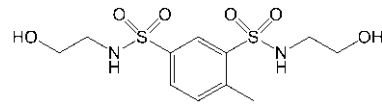
【0042】

40

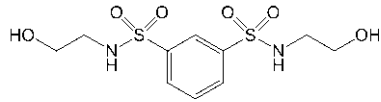
【化 1 3】



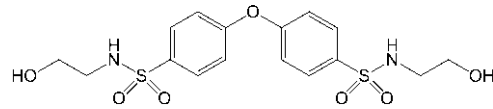
SP-1



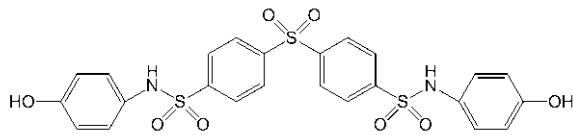
SP-2



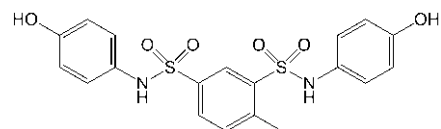
SP-3



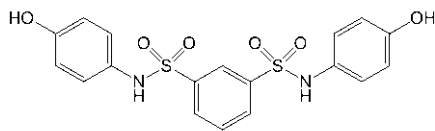
SP-4



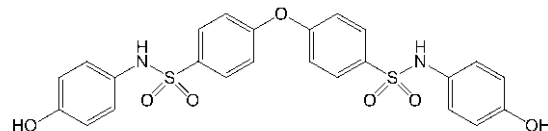
SP-5



SP-6



SP-7



SP-8

【 0 0 4 3 】

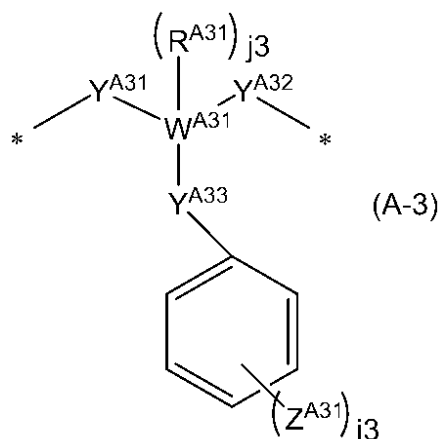
〔連結基 A-3〕

本発明の感光性樹脂組成物は、 L^{11} 及び／又は L^{21} が下記式 A-3 で表されることが好ましい。

以下、上記高分子化合物の各構成単位、及び、構成単位同士の組み合わせについて説明する。

【 0 0 4 4 】

【化 1 4】



(A-3)

式 A-3 中、 R^{A31} は水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基、又は、アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数 4 以下のアルキル基、又は、炭素

10

20

30

40

50

数 6 ～ 10 のアリーレン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。

Y^{A31} 、 Y^{A32} 、及び、 Y^{A33} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 Y^{A31} 、及び、 Y^{A32} 、はそれぞれ独立に、アルキレン基又はアリーレン基であることが好ましく、炭素数 4 以下のアルキレン基であることがより好ましい。 Y^{A31} 、及び、 Y^{A32} におけるアルキレン基又はアリーレン基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数 4 以下のアルキル基又は無置換であることがより好ましい。 Y^{A33} は、アミド又はチオエーテルを含むアミドであることが好ましく、アミドであることがより好ましい。

W^{A31} は炭素原子又は窒素原子を表し、炭素原子であることが好ましい。

Z^{A31} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、スルホンアミド基であることがより好ましい。

i 3 は 1 ～ 5 の整数を表し、1 であることが好ましい。

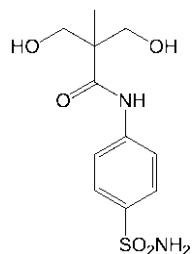
j 3 は 1 又は 0 を表し、 W^{A31} が炭素原子である場合は 1 を、 W^{A31} が窒素原子である場合は 0 を表すことが好ましい。

【0045】

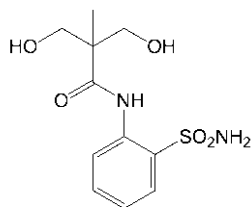
また、本発明に用いられる特定高分子化合物中の連結基 A-3 は、下記例示化合物に由来する構造を含む連結基であることが好ましい。

【0046】

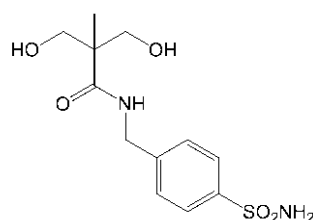
【化15】



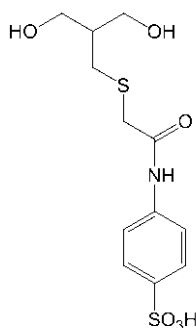
SP-9



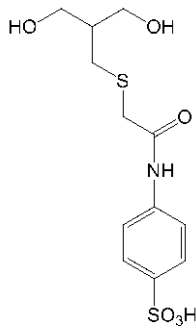
SP-10



SP-11



SP-12



SP-13

【0047】

— L^{11} 及び／又は L^{21} が式 A-1、式 A-2 又は式 A-3 で表される高分子化合物—

本発明に用いられる特定高分子化合物は、2 つ以上のイソシアネート基を有する化合物と、2 つ以上のアミノ基を有する化合物との逐次重合反応により生成するか、2 つ以上のイソシアネート基を有する化合物と 2 つ以上のヒドロキシ基を有する化合物の逐次重合反応により生成されるポリマーことが好ましく、 L^{11} 及び／又は L^{21} は、上記 2 つ以上のアミノ基を有する化合物、又は、上記 2 つ以上のヒドロキシ基を有する化合物に由来する構造を含む連結基であることが好ましい。

また、 L^{12} 及び／又は L^{22} は、イソシアネート基を2つ以上有する化合物に由来する構造を含む連結基であることが好ましい。

【0048】

本発明に用いられる L^{11} 及び／又は L^{21} が式A-1、式A-2又は式A-3で表される高分子化合物は、直鎖状の高分子化合物であることが好ましい。

また、本発明に用いられる構成単位2中のXは後述する一価の酸性化合物由来のアニオンであることが好ましい。

【0049】

本発明に用いられる L^{11} 及び／又は L^{21} が式A-1、式A-2又は式A-3で表される高分子化合物は、 L^{11} 及び／又は L^{21} の他に、式A-1、式A-2又は式A-3で表される構成単位を更に有していることが好ましい。

10

特定高分子化合物中、式A-1、式A-2又は式A-3で表される構成単位の含有量は、1～70質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましく、30～60質量%であることが更に好ましい。

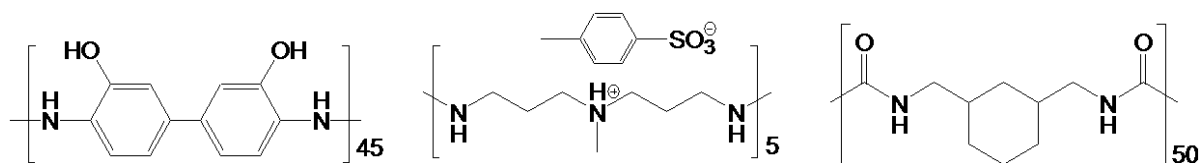
【0050】

特定高分子化合物の一例として、後述する表1中のPU-2のp-トルエンスルホン酸中和体の構造式を下記に記載する。化学式中、括弧の横の数字は含有比（モル比）を表す。

【0051】

【化16】

20



【0052】

特定高分子化合物の主鎖構造としては、ポリウレア、ポリウレタン、ポリカーボネート、又は、ポリエステルが挙げられ、これらのいずれであってもよく、複数組み合わせてもよいが、画像形成性、耐刷性、製造適性の観点から、ポリウレタンが好ましく、耐薬品性、耐刷性、現像性の観点から、ポリウレアが最も好ましい。

30

以下、好ましい主鎖構造を有するポリマーについて説明する。

【0053】

〔主鎖にアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を有するポリウレア〕

本発明においてアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を主鎖に有するポリウレアとは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物と3級アミンを少なくとも1つ含有するアニリン又はアミノ基を2つ以上有する化合物との逐次重合反応により生成されるポリマーであって、アミン結合又はアンモニウム塩結合を主鎖に有するポリウレアであれば特に制限はない。

本発明に用いることができる上記ポリウレアの好ましい具体例を表1及び表2に示す。具体例PU-1～PU-25は、表1及び表2に記載された、3級アミンを少なくとも1つ含有するジアミン化合物と、フェノール性水酸基又はスルホンアミド基を少なくとも1つ含有するアニリン又はアミノ基を2つ以上有する化合物と、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とを表1及び表2に記載された割合（モル比）で反応してできた特定高分子化合物を意味する。

40

また、表中にはポリウレアの合成に使用したモル比及び得られた特定ポリウレアの重量平均分子量（Mw）を示すが、本発明に用いられるポリウレアはこれらに限定されない。

また、ポリマーの重量平均分子量は、GPC法により測定した値である。

【0054】

【表 1】

	ジイソシアネート化合物 (含有モル比)		ジアミン化合物 (含有モル比)		Mw (万)
PU-1	H6 XDI	—	DADHB	BAPMA	4.8
	50	—	47.5	2.5	
PU-2	H6 XDI	—	DADHB	BAPMA	5.1
	50	—	45	5	
PU-3	H6 XDI	—	DADHB	BAPMA	4.9
	50	—	40	10	
PU-4	H6 XDI	—	DADHB	BAPPRZ	5.5
	50	—	47.5	2.5	
PU-5	H6 XDI	—	DADHB	BAPPRZ	5.8
	50	—	45	5	
PU-6	H6 XDI	—	DADHB	BAPPRZ	5.6
	50	—	40	10	
PU-7	TMHDI	—	DADHB	BAPMA	5.3
	50	—	45	5	
PU-8	H6 XDI	—	DADHB	BAPMA	4.7
	50	—	40	10	
PU-9	TMHDI	—	DADHB	BAPPRZ	5.1
	50	—	45	5	
PU-10	TMHDI	H6 XDI	DADHB	BAPPRZ	5.2
	25	25	40	10	
PU-11	TMHDI	H6 XDI	DADHB	BAPMA	5.4
	25	25	40	10	
PU-12	XDI	—	DADHB	BAPMA	4.5
	50	—	45	5	
PU-13	XDI	—	DADHB	BAPPRZ	4.6
	50	—	40	5	

【 0 0 5 5 】

10

20

30

【表 2】

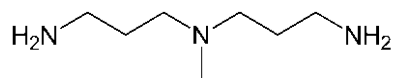
	ジイソシアネート化合物 (含有モル比)		ジアミン化合物 (含有モル比)		Mw (万)
PU-14	H6 XDI	—	SA-1	BAPMA	5.1
	50	—	40	10	
PU-15	H6 XDI	—	SA-1	BAPMA	5.3
	50	—	35	15	
PU-16	H6 XDI	—	SA-1	BAPMA	5.2
	50	—	30	20	
PU-17	H6 XDI	—	SA-1	BAPPRZ	5.6
	50	—	40	10	
PU-18	H6 XDI	—	SA-1	BAPPRZ	4.5
	50	—	35	15	
PU-19	H6 XDI	—	SA-1	BAPPRZ	4.7
	50	—	30	20	
PU-20	XDI	—	SA-1	BAPMA	5.9
	50	—	40	10	
PU-21	XDI	—	SA-1	BAPMA	5.6
	50	—	35	15	
PU-22	XDI	—	SA-1	BAPMA	4.8
	50	—	30	20	
PU-23	XDI	—	SA-1	BAPPRZ	5.4
	50	—	40	10	
PU-24	XDI	—	SA-1	BAPPRZ	5.4
	50	—	35	15	
PU-25	XDI	—	SA-1	BAPPRZ	5.2
	50	—	30	20	

【0056】

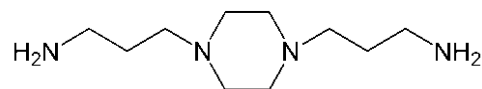
表1及び表2中に記載の化合物を含む、本発明に用いられるポリウレアの合成に使用される好ましい化合物の具体的な構造は、以下の通りである。

【0057】

【化17】



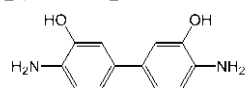
BAPMA



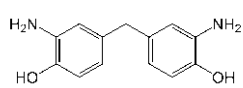
BAPPRZ

【0058】

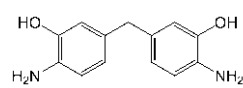
【化 18】



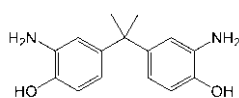
DADHB



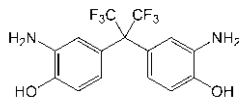
DAMDH



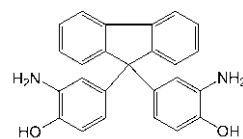
5-DAMDH



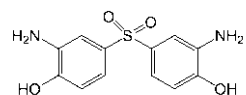
PDABP



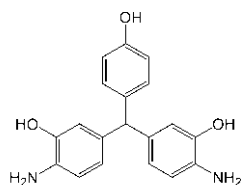
AHP



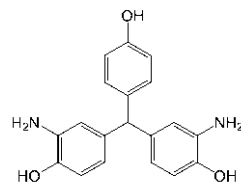
AHPFL



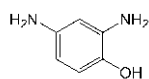
BAIPS



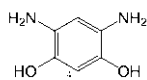
5,5'-IIPMBAP



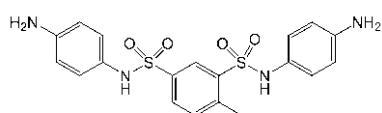
4,4'-IIPMBAP



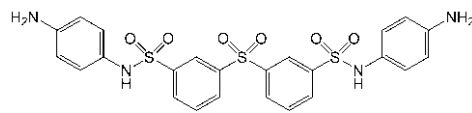
1,3-DAP



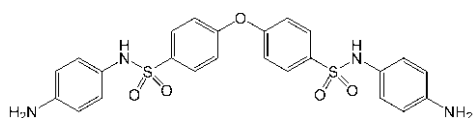
DADIP



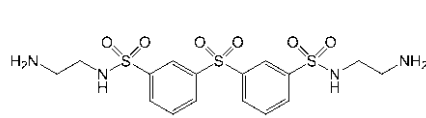
SA-1



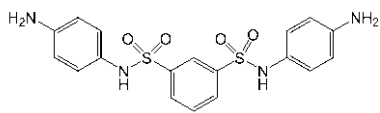
SA-2



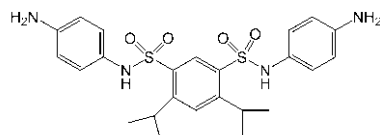
SA-3



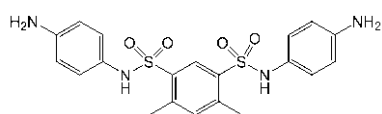
SA-4



SA-5



SA-6



SA-7

【0059】

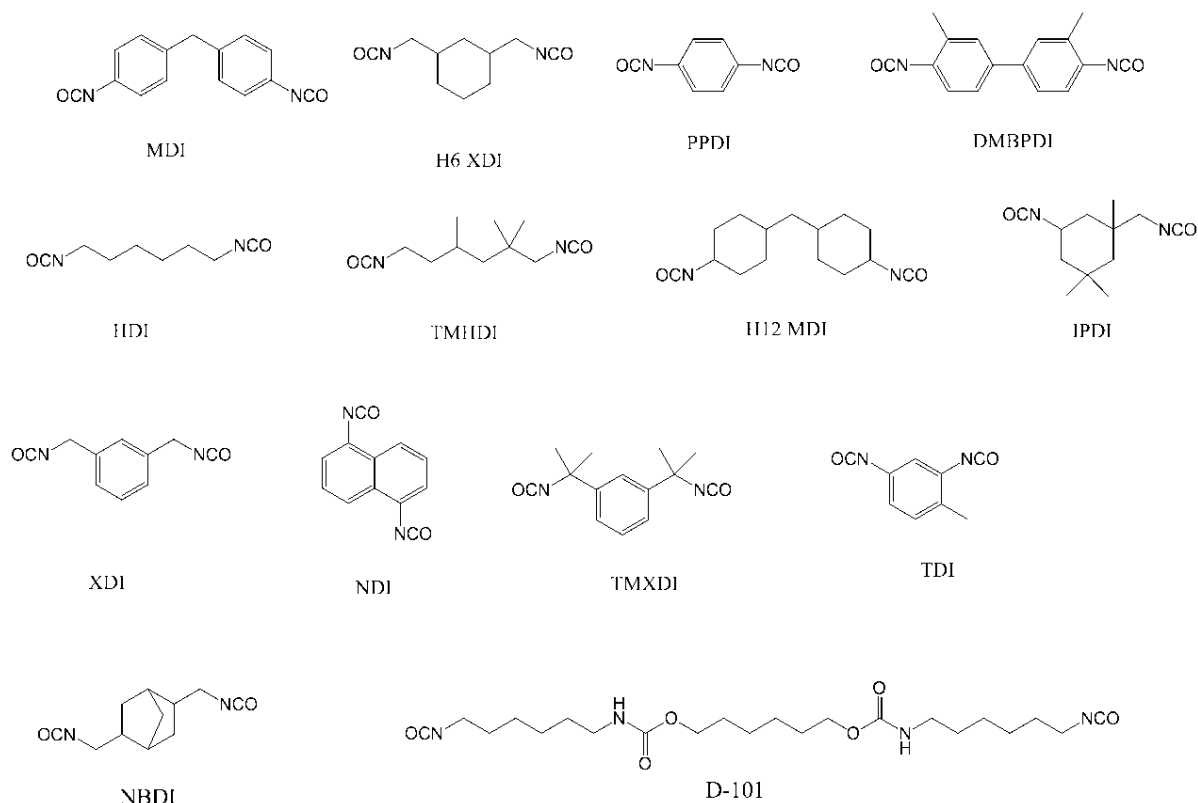
10

20

30

40

【化 19】



10

20

【0060】

上記の中でも、ポリウレタとしてはPU-2、PU-4、PU-5、PU-12及びPU-13が好ましい。

【0061】

〔主鎖にアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を有するポリウレタン〕

本発明においてアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を主鎖に有するポリウレタンとは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物と3級アミンを少なくとも1つを含有するジオール化合物の逐次重合反応により生成されるポリマーであって、アミン又はアンモニウム塩を主鎖に有するポリウレタンであれば特に制限はない。

30

本発明に用いることができる上記ポリウレタンの好ましい具体例を表3に示す。具体例PT-1～PT-15は、表3に記載された、3級アミンを少なくとも1つを含有するジオール化合物、及び、スルホンアミド基を少なくとも1つを含有するジオール化合物とイソシアネート基を2つ以上有する化合物とを表3に記載された割合（モル比）で反応してできた特定高分子化合物を意味する。また、ポリウレタンの合成に使用したモル比及び得られたポリウレタンの重量平均分子量（Mw）を示すが、本発明に用いられるポリウレタンはこれらに限定されない。

また、ポリマーの重量平均分子量は、GPC法により測定した値である。

【0062】

40

【表 3】

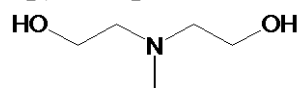
	ジイソシアネート化合物 (含有モル比)		ジオール化合物 (含有モル比)		Mw (万)
PT-1	HDI	—	SP-1	DA-1	5.6
	50	—	40	10	
PT-2	H6 XDI	—	SP-1	DA-1	5.2
	50	—	40	10	
PT-3	XDI	—	SP-1	DA-1	4.8
	50	—	40	10	
PT-4	HDI	—	SP-2	DA-3	5.2
	50	—	35	15	
PT-5	HDI	—	SP-2	DA-3	5.1
	50	—	40	10	
PT-6	HDI	—	SP-2	DA-1	5.1
	50	—	40	10	
PT-7	HDI	—	SP-2	DA-1	5.3
	50	—	35	15	
PT-8	HDI	—	SP-2	DA-1	4.8
	50	—	30	20	
PT-9	H6 XDI	—	SP-2	DA-1	5.1
	50	—	40	10	
PT-10	H6 XDI	—	SP-2	DA-1	6.1
	50	—	35	15	
PT-11	TMHDI	H6 XDI	SP-2	DA-1	4.5
	25	25	40	10	
PT-12	XDI	HDI	SP-2	DA-1	4.2
	25	25	40	10	
PT-13	XDI	HDI	SP-2	DA-3	4.6
	25	25	40	10	
PT-14	H6 XDI	HDI	SP-2	DA-1	5.1
	25	25	40	10	
PT-15	H6 XDI	HDI	SP-2	DA-3	4.9
	25	25	40	10	

【0063】

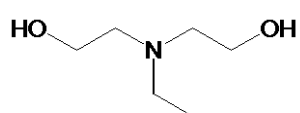
表 3 中に記載の化合物を含む、本発明に用いられるポリウレタンの合成に使用される好ましい化合物の具体的な構造は、下記の通りである。

【0064】

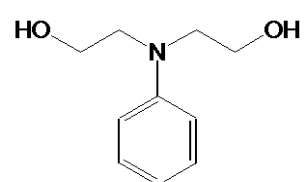
【化 2 0】



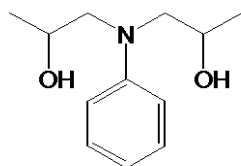
DA-1



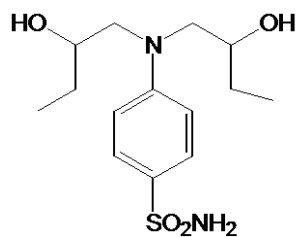
DA-2



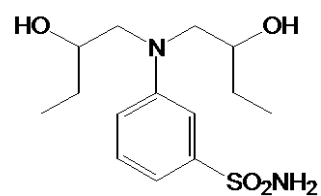
DA-3



DA-4



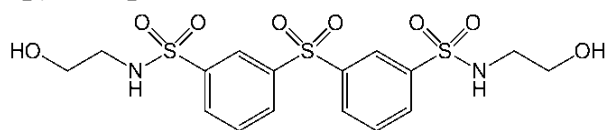
DA-5



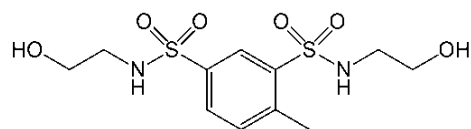
DA-6

【 0 0 6 5】

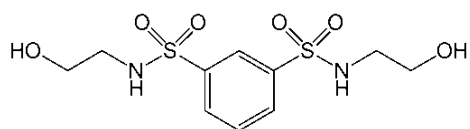
【化 2 1】



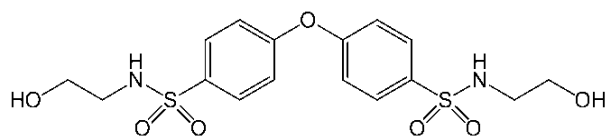
SP-1



SP-2



SP-3



SP-4

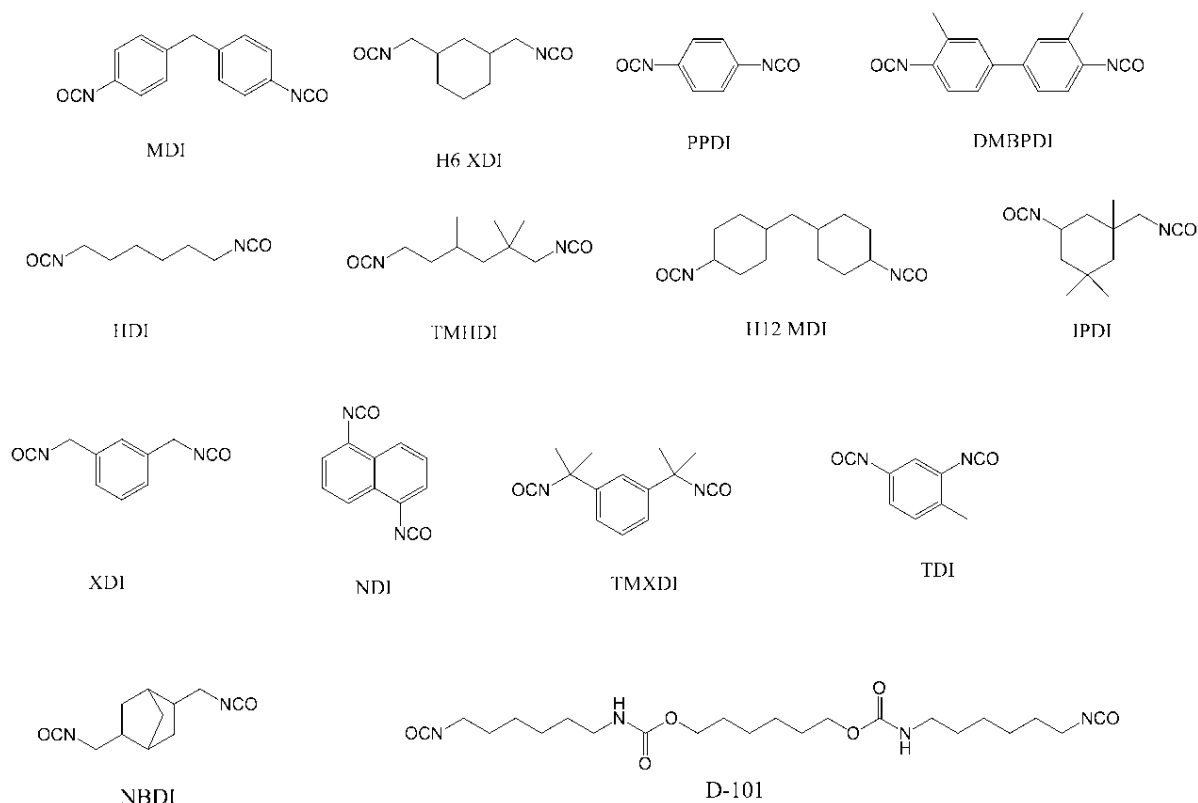
【 0 0 6 6】

10

20

30

【化 2 2】



10

20

【0067】

上記の中でも、ポリウレタンとしてはPT-1、PT-2、PT-3及びPT-7が好ましい。

【0068】

〔主鎖にアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を有するポリカーボネート〕

本発明において用いられるアミン結合又は第4級アンモニウム塩結合を主鎖に有するポリカーボネートとは、アルキルカーボネートなどのカーボネート基を有する化合物と第3級アミンを少なくとも1つを含有するジオール化合物の逐次重合反応により生成されるポリマーであって、アミン又はアンモニウム塩を主鎖に有するポリカーボネートであれば特に制限はない。

30

本発明に用いることができるポリカーボネートの好ましい具体例を表4に示す。具体例PK-1～PK11は、表4に記載された、第3級アミンを少なくとも1つを含有するジオール化合物、及び、酸基を少なくとも1つを含有するジオール化合物と上記のいずれも含まないジオール化合物とを表4に記載された割合（モル比）で、炭酸ジエチルと反応してできた特定高分子化合物を意味する。また、ポリカーボネートの合成に使用したモル比及び得られたポリカーボネートの重量平均分子量（Mw）を示すが、本発明に用いられるポリカーボネートはこれらに限定されない。

また、ポリマーの重量平均分子量は、GPC法により測定した値である。

40

【0069】

【表 4】

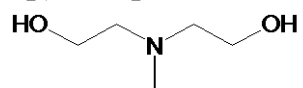
	酸基を含むジオール 化合物 (含有モル比)	アミンを含むジオール 化合物 (含有モル比)		ジオール化合物 (含有モル比)	Mw (万)
PK-1	SP-1	DA-1	—	DO-1	4.1
	70	10	—	20	
PK-2	SP-1	DA-1	—	DO-1	4.2
	60	20	—	20	
PK-3	SP-1	DA-1	—	—	4.6
	60	40	—	—	
PK-4	SP-1	DA-3	—	—	4.8
	70	30	—	—	
PK-5	SP-2	DA-1	—	DO-9	5.2
	60	30	—	10	
PK-6	SP-2	DA-1	—	DO-10	4.7
	60	30	—	10	
PK-7	SP-2	DA-1	—	DO-11	4.6
	60	30	—	10	
PK-8	SP-9	DA-6	—	—	4.5
	80	20	—	—	
PK-9	SP-2	DA-1	—	DO-7	4.3
	50	20	—	30	
PK-10	SP-2	DA-6	—	DO-10	4.0
	60	30	—	10	
PK-11	SP-3	DA-1	DA-6	DO-10	5.0
	50	20	20	10	

【0070】

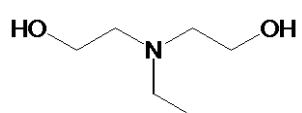
表 4 中に記載の化合物を含む、本発明に用いられるポリカーボネートの合成に使用される好ましい化合物の具体的な構造は、下記の通りである。

【0071】

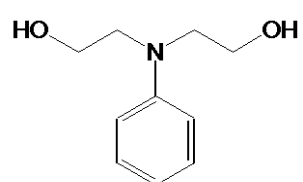
【化 2 3】



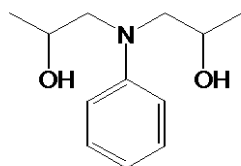
DA-1



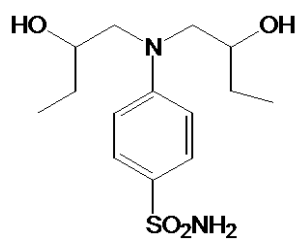
DA-2



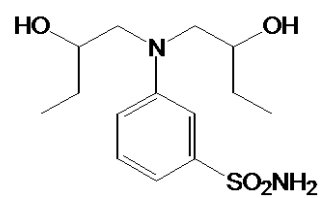
DA-3



DA-4



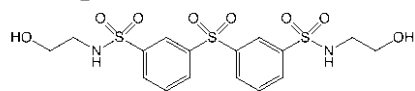
DA-5



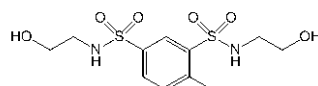
DA-6

【 0 0 7 2】

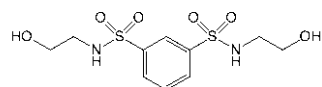
【化 2 4】



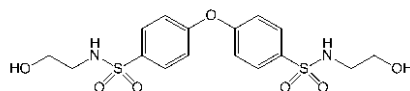
SP-1



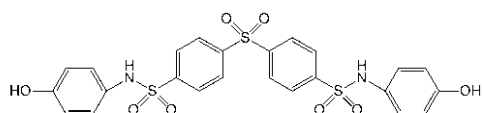
SP-2



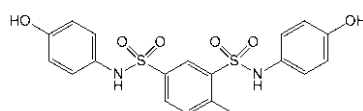
SP-3



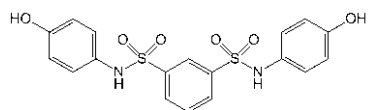
SP-4



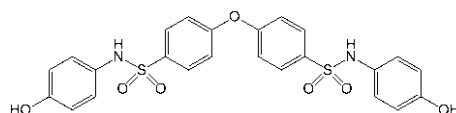
SP-5



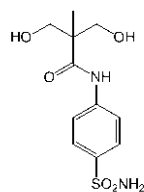
SP-6



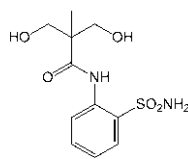
SP-7



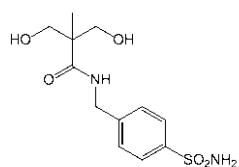
SP-8



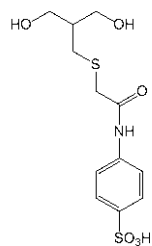
SP-9



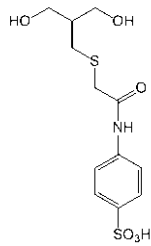
SP-10



SP-11



SP-12



SP-13

【 0 0 7 3】

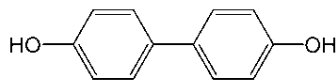
10

20

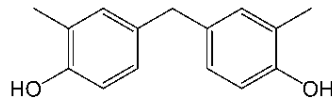
30

40

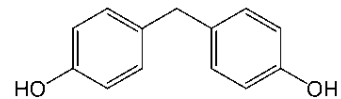
【化 2 5】



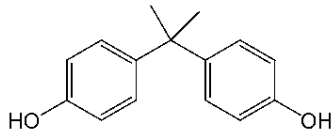
DO-1



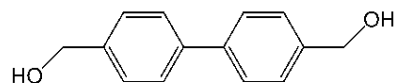
DO-2



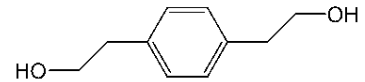
DO-3



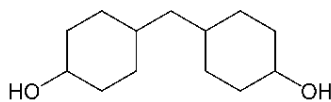
DO-4



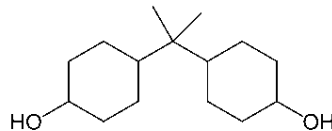
DO-5



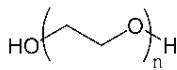
DO-6



DO-7

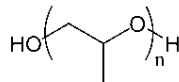


DO-8



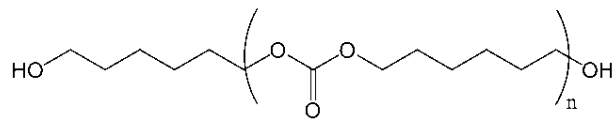
Mn=1000

DO-9



Mn=1000

DO-10



Mn=1000

DO-11

【0074】

上記の中でも、ポリカーボネートとしてはPK-2、PK-3、PK-5、PK-6及びPK-9が好ましい。

【0075】

<赤外線吸収材料>

本発明の感光性樹脂組成物は、赤外線吸収材料を含有する。

赤外線吸収材料としては、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収剤として知られる種々の染料を用いることができる。

本発明に用いることができる赤外線吸収剤としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、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、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち、赤外光又は近赤外光を少なくとも吸収するものが、赤外光又は近赤外光を発光するレーザーでの利用に適する点で好ましく、シアニン染料が特に好ましい。

【0076】

そのような赤外光又は近赤外光を少なくとも吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等の各公報に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。

また、染料として米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が特に好ましく用いられる。

10

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0077】

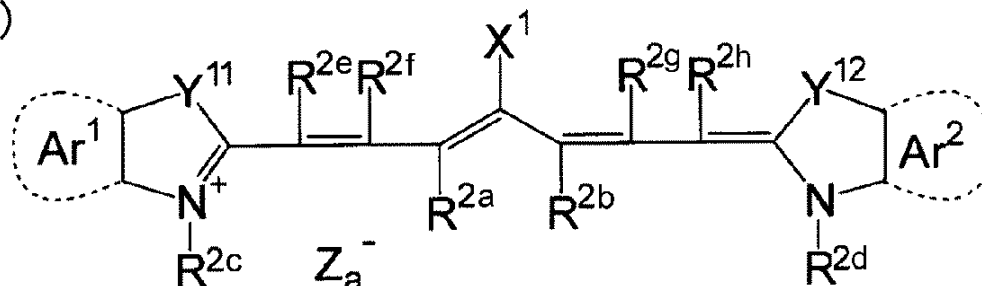
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、下記式（a）で示されるシアニン色素は、本発明における上層に使用した場合に、高い重合活性を与え、かつ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

20

【0078】

【化26】

(a)



30

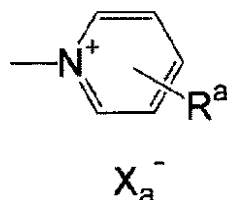
【0079】

式（a）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、ジアリールアミノ基（ $-NPh_2$ ）、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。 X^2 は、酸素原子又は硫黄原子を示す。 L^1 は、炭素数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

40

【0080】

【化27】



【0081】

50

上記式中、 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0082】

R^{2a} 及び R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^{2a} 及び R^{2b} は、炭素数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^{2a} と R^{2b} とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0083】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。

Y^{11} 、 Y^{12} は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^{2c} 及び R^{2d} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。

R^{2e} 、 R^{2f} 、 R^{2g} 及び R^{2h} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。但し、式(a)で示されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、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、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0084】

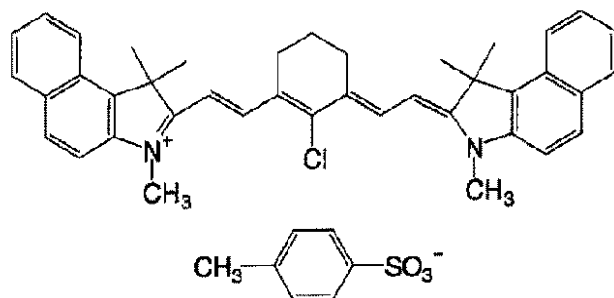
好適に用いることのできる式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落0017～0019、特開2002-40638号公報の段落0012～0038、特開2002-23360号公報の段落0012～0023に記載されたものを挙げることができる。

上層が含有する赤外線吸収剤として特に好ましくは、以下に示すシアニン染料Aでる。

【0085】

【化28】

シアニン染料A



【0086】

本発明の感光性樹脂組成物に赤外線吸収材料を添加する際の添加量としては、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～50質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましく、1.0～30質量%であることが特に好ましい。添加量が0.01質量%以上であると、高感度となり、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

【0087】

本発明の感光性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、所望により

他の成分を含有してもよい。

以下、本発明の感光性樹脂組成物の好ましい成分である一価の酸性化合物、及び、任意成分である他のアルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、酸増殖剤、その他の添加剤について説明する。

【0088】

<一価の酸性化合物>

本発明の感光性樹脂組成物は、一価の酸性化合物を含むことが好ましい。

本発明に用いられる一価の酸性化合物とは、上記特定高分子化合物中の構成単位1と塩構造を形成可能な一価の酸性化合物を意味し、好ましい例としては、塩酸、硝酸、などの無機酸、あるいは、アルキルカルボン酸、環状アルキルカルボン酸、芳香族カルボン酸、アルキルスルホン酸、環状アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、リン酸、環状アルキルリン酸、芳香族リン酸などの有機酸を挙げることができる。

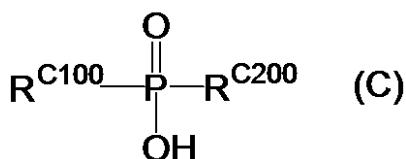
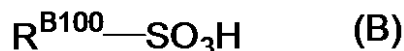
また、本発明において「塩構造を形成する」とは、そこで定義される化合物ないし基がそのまま塩をなすことのほか、その化合物ないし塩の一部が組み合わされて塩をなすことを意味する。例えば、特定の化合物のカチオンが解離してアニオン部分のみがアミノ基と塩を形成してもよい。また、上記「塩構造」が感光性樹脂組成物の層中で解離して存在していてもよい。

【0089】

本発明で用いることのできる上記一価の酸性化合物の中でも、アルキルカルボン酸、環状アルキルカルボン酸、芳香族カルボン酸、アルキルスルホン酸、環状アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、リン酸、環状アルキルリン酸、芳香族リン酸が好ましく、下記に示す一価の酸性化合物、即ち、下記式A～式Fで示される構造を有する一価の酸性化合物が好ましく挙げられる。

【0090】

【化29】

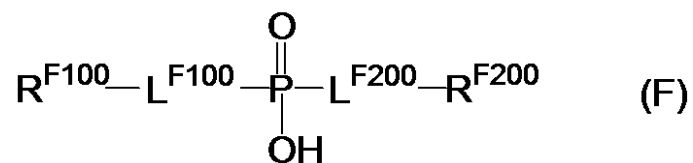
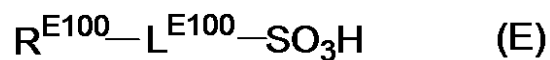
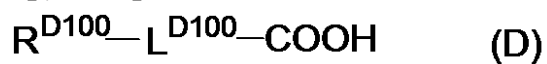


【0091】

上記式A、式B及び式C中、 R^{A100} 、 R^{B100} 、 R^{C100} 及び R^{C200} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を表し、 R^{C100} と R^{C200} は結合して環を形成してもよい。上記アルキル基又はアリール基は、更に、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基等の置換基を有していてもよい。

【0092】

【化 3 0】



10

【0093】

上記式D、式E及び式F中、 R^{D100} 、 R^{E100} 、 R^{F100} 及び R^{F200} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を表し、ここで、 R^{F100} と R^{F200} は結合して環を形成してもよい。アルキル基、アリール基は、更に、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基等の置換基を有していてもよい。

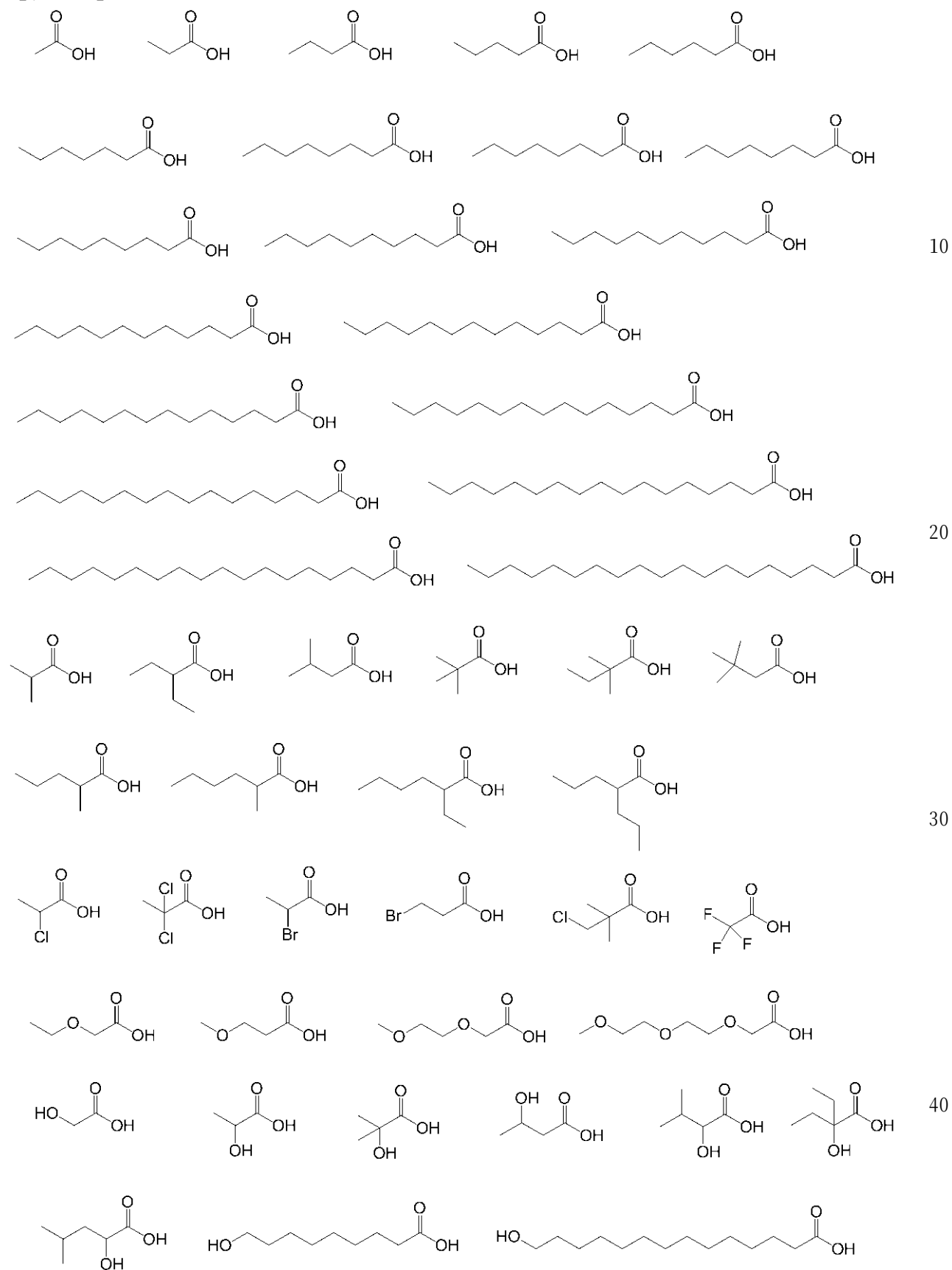
L^{D100} 、 L^{E100} 、 L^{F100} 及び L^{F200} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を表し、アルキル基、アリール基は、更に、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基等の置換基を有していてもよい。

これら式A～式Fで示される好ましい化学構造を含む、本発明に使用しうる一価の酸性化合物の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されない。

20

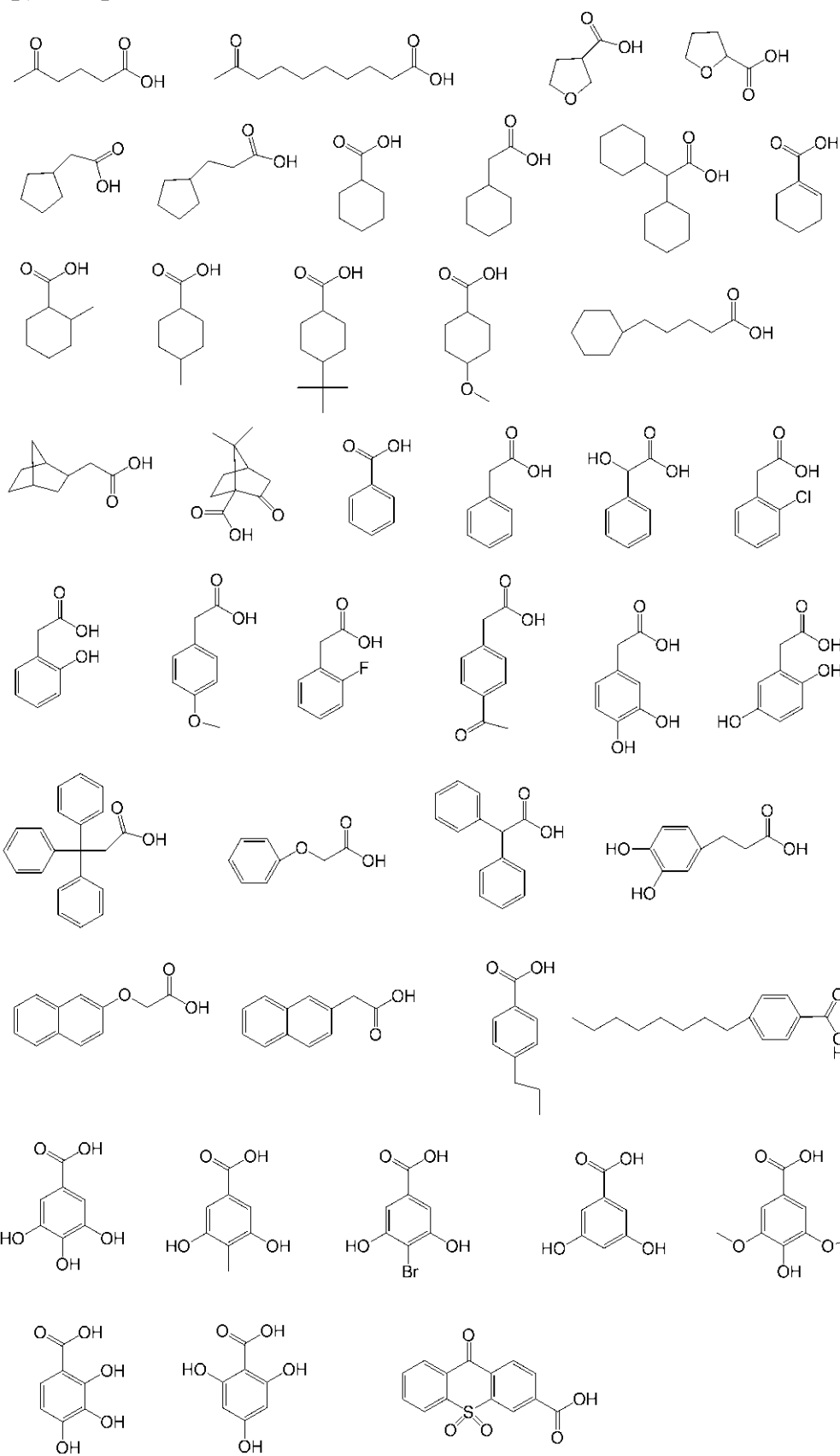
【0094】

【化 3 1】



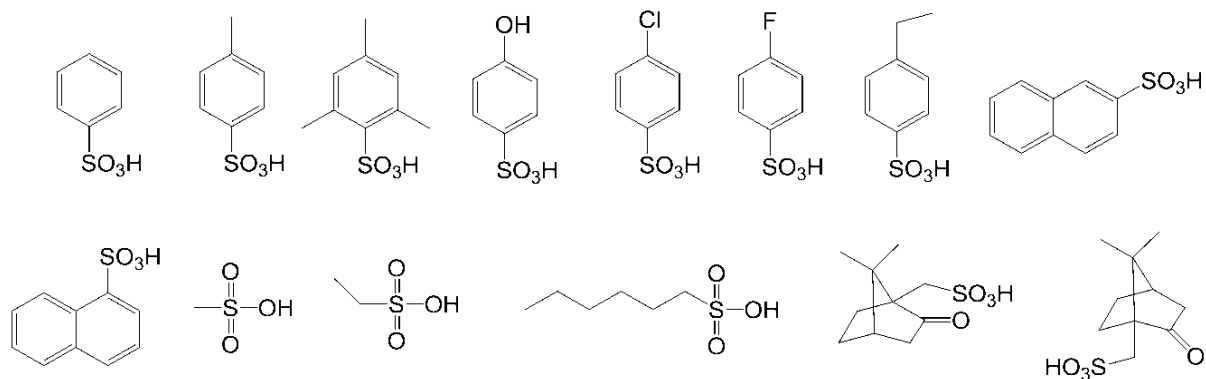
【0 0 9 5】

【化 3 2】



【0 0 9 6】

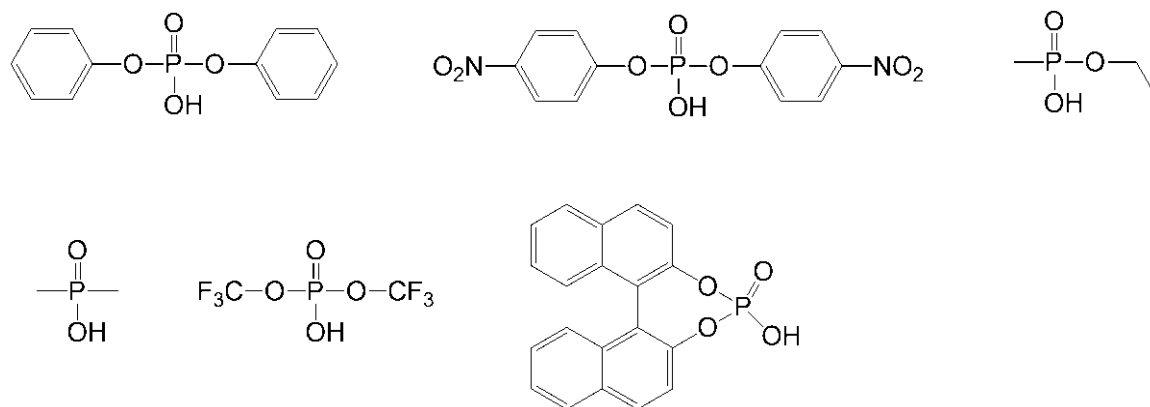
【化 3 3】



10

【0097】

【化 3 4】



20

【0098】

これら一価の酸性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

酸性化合物の本発明の感光性樹脂組成物に対する添加量は、樹脂組成物の全固形分質量に対し、好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

【0099】

本発明の感光性樹脂組成物において、特定高分子化合物と上記一価の酸性化合物とを添加することにより、系中で特定高分子化合物の有するアミン結合中の窒素原子の少なくとも一部が上記一価の酸性化合物と塩構造を形成することが好ましい。

30

特定高分子化合物に対して、一価の酸性化合物の添加量（中和量）は、層間混合抑制、現像性、耐刷性の観点から、塩基性基100mol%に対し、30mol%～100mol%であることが好ましく、50mol%～100mol%であることがより好ましく、80mol%～100mol%であることが最も好ましい。

【0100】

以下に、特定高分子化合物と一価の酸性化合物とで形成された塩構造を分子内に有する本発明に好適な特定高分子化合物の具体例を示す。

なお、本発明に用いられる特定高分子化合物は、これらの具体例に限定されるものではない。

40

【0101】

【表 5】

塩構造を有する 特定高分子化合物	特定高分子 化合物	一価の酸性化合物	一価の酸性化合物 添加量 (mol%)
PA-1	PU-2	p-トルエンスルホン酸	5
PA-2	PU-2	1-ナフタレンスルホン酸	5
PA-3	PU-2	ジフェニルリン酸	5
PA-4	PU-2	1-デカン酸	5
PA-5	PU-2	2-エチルヘキサン酸	5
PA-6	PT-2	p-トルエンスルホン酸	10
PA-7	PT-2	1-ナフタレンスルホン酸	10
PA-8	PT-2	ジフェニルリン酸	10
PA-9	PT-2	1-デカン酸	10
PA-10	PT-2	2-エチルヘキサン酸	10
PA-11	PK-2	p-トルエンスルホン酸	10
PA-12	PK-2	1-ナフタレンスルホン酸	10
PA-13	PK-2	ジフェニルリン酸	10
PA-14	PK-2	1-デカン酸	10
PA-15	PK-2	2-エチルヘキサン酸	10

10

【0102】

20

本発明の感光性樹脂組成物において、特定高分子化合物と上記一価の酸性化合物とを添加することにより、系中で特定高分子化合物の上記一価の酸性化合物と塩構造を形成する方法とは別に、特定高分子化合物と一価のスルホン酸エステル化合物とを反応し、アミンを4級化することにより、特定高分子化合物の一価の塩構造を形成させる方法がある。

【0103】

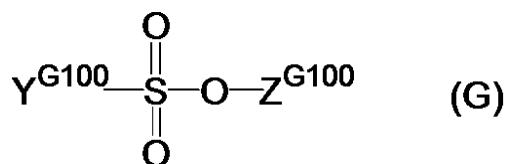
〔スルホン酸エステル化合物との反応による塩構造形成〕

本発明で用いることのできる上記一価のスルホン酸エステル化合物の中でも、芳香族スルホン酸が好ましく、下記式 (G) で示される構造を有する一価の酸性化合物が好ましく挙げられる。

【0104】

30

【化 35】



上記式 (G) 中、 Y^{G100} は、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基を表す。アルキル基、アリール基は、更に、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

Z^{G100} は、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基を表し、 Y^{G100} と Z^{G100} は結合して環を形成してもよい。アルキル基、アリール基は、更に、ヒドロキシ基、アミド基、エステル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

40

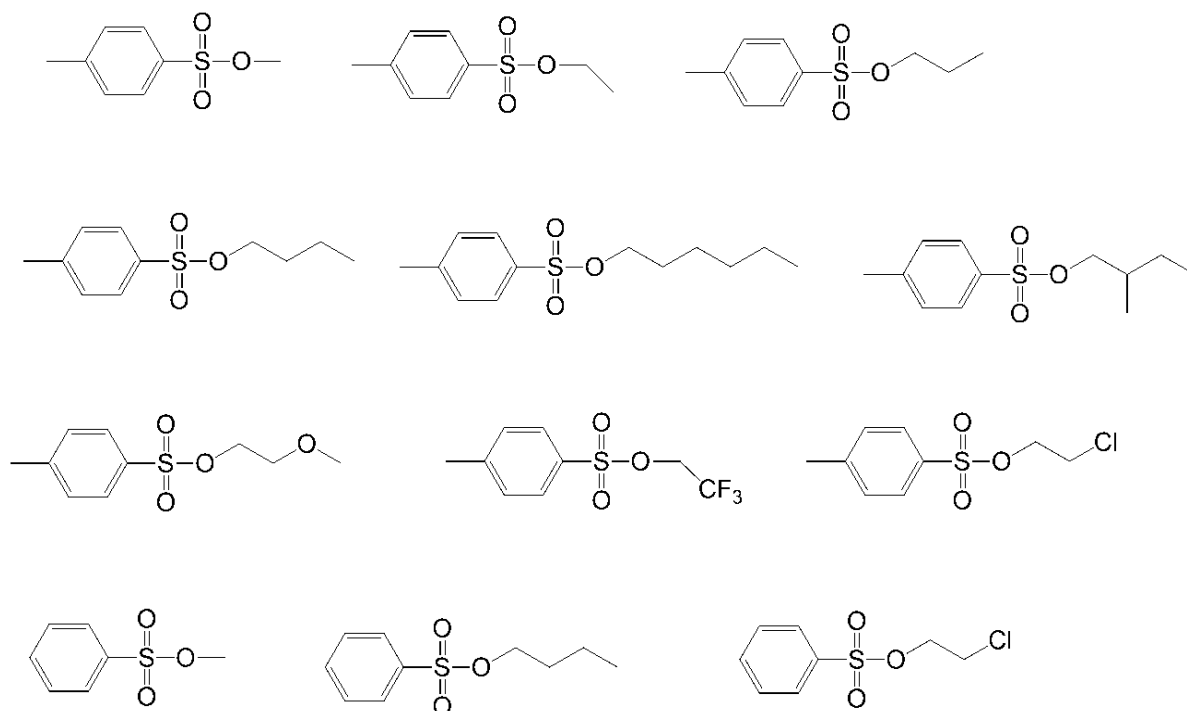
【0105】

以下に、特定高分子化合物と一価のスルホン酸エステル化合物との反応により形成された塩構造分子内に有する本発明に好適な特定高分子化合物の具体例を示す。

なお、本発明に用いられる特定高分子化合物は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0106】

【化 3 6】



10

20

【0107】

これらスルホン酸エステル化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記化合物の本発明の感光性樹脂組成物に対する含有量は、樹脂組成物の全固形分質量に対し、好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

一価の酸性化合物の添加量（中和量）は、層間混合抑制、現像性、耐刷性の観点から、塩基性基100mol%に対し、30mol%～100mol%であることが好ましく、50mol%～100mol%であることがより好ましく、80mol%～100mol%であることが最も好ましい。

【0108】

以下に、特定高分子化合物とスルホン酸エステル化合物とを反応させることにより形成された塩構造を分子内に有する本発明に好適な特定高分子化合物の具体例を示す。

なお、本発明に用いられる特定高分子化合物は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0109】

【表 6】

塩構造を有する 特定高分子化合物	特定高分子 化合物	スルホン酸エステル化合物	スルホン酸エステル 含有量(mol%)
PS-1	PU-2	p-トルエンスルホン酸メチル	5
PS-2	PU-2	p-トルエンスルホン酸エチル	5
PS-3	PU-2	p-トルエンスルホン酸ブチル	5
PS-4	PU-2	p-トルエンスルホン酸メチル	10
PS-5	PU-2	p-トルエンスルホン酸エチル	10
PS-6	PT-2	p-トルエンスルホン酸ブチル	10
PS-7	PT-2	p-トルエンスルホン酸メチル	10
PS-8	PT-2	p-トルエンスルホン酸エチル	10
PS-9	PT-2	p-トルエンスルホン酸ブチル	10

40

【0110】

上記のように、本発明の感光性樹脂組成物に一価の酸性化合物を含有させることにより

50

、優れた耐薬品性、画像形成性が得られる。

【0111】

詳細な機構は不明であるが、一般的に、バインダーポリマー中の塩基と酸性化合物とにより塩構造を形成した場合、耐久性（耐刷性）が低下することが懸念される。しかし、そのような場合であっても、本発明によればその好ましい態様において、バインダーポリマーの主鎖構造に、構成単位1及び2のうち少なくとも一つの構成単位を含有する樹脂を選択して用いることにより、耐久性（耐刷性）の低下が効果的に抑制され、耐薬品性、画像形成性が、更に改善できたものと推測する。

なお、「一価の」酸性化合物において優れた効果を奏する理由については以下のように推定される。つまり、2価以上の多価化合物により例えば特定高分子化合物中の塩基と架橋構造を作ってしまうと、現像性及び現像ラチチュードが悪化する方向となりうる。一価の化合物であればそのような架橋構造を生じず、良好な特性が得られるものと考えられる。

10

また、本発明の感光性樹脂組成物を、後述する上層と下層との重層構造を持つ印刷版原版に用いる場合、それらの層の相溶を抑制する観点から、酸性化合物の共役塩基はその pK_a が1～6であることが好ましい。一方、このような強塩基側で2価以上の化合物となると上記の架橋構造を一層作りやすくなるので、現像性及び現像ラチチュードは更に避けたいものとなる。この観点からも、本願発明において一価の酸性化合物を適用することが効果的であり好ましい。

【0112】

20

<他のアルカリ可溶性樹脂>

本発明において、「アルカリ可溶性」とは、 pH 8.5～13.5のアルカリ水溶液に標準現像時間の処理で可溶であることを意味する。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる、特定高分子化合物以外のアルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものであれば特に制限はないが、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に、フェノール性水酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の酸性の官能基を有するものが好ましく、このような、アルカリ可溶性を付与する酸性の官能基を有するモノマーを10モル%以上含む樹脂が挙げられ、20モル%以上含む樹脂がより好ましい。アルカリ可溶性を付与するモノマーの共重合成分が10モル%以上であると、アルカリ可溶性が十分得られ、また、現像性に優れる。

30

【0113】

また、アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂も好ましく挙げられる。

本発明に用いることができるノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、 m -クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 p -クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 m - p -混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（ m -、 p -、又は m - p -混合のいずれでもよい。）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

また更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、 t -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。また、その重量平均分子量（ M_w ）が500以上であることが好ましく、1,000～700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量（ M_n ）が500以上であることが好ましく、750～650,000であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

40

【0114】

上記他のアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が2,000以上、かつ数平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5,000～300,000で、かつ数平均分子量が800～250,000であることがより好ましい。また、上記他のアル

50

カリ可溶性樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に所望により含まれる他のアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明における感光性樹脂組成物の全固形分中に対する他のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、0～98質量％の添加量が好ましく、0～80質量％であることがより好ましい。また、本発明に用いられる特定高分子化合物100質量部に対し、80質量部以下の割合で含むことが好ましい。

【0115】

<酸発生剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、感度向上の観点から、酸発生剤を含有することが好ましい。

本発明において酸発生剤とは、光又は熱により酸を発生する化合物であり、赤外線の照射や、100℃以上の加熱によって分解し酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。この酸発生剤から発生した酸が触媒として機能し、上記酸分解性基における化学結合が開裂して酸基となり、記録層のアルカリ水溶液に対する溶解性がより向上するものである。

【0116】

本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、米国特許第4,708,925号明細書や特開平7-20629号公報に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号明細書記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,632,703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号公報及び特開平1-102457号公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、米国特許第5,135,838号明細書や米国特許第5,200,544号明細書に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。更に、特開平2-100054号公報、特開平2-100055号公報及び特願平8-9444号公報に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号公報に記載されている、ハロアルキ

更に、上記特開平8-220752号公報において、「酸前駆体」として記載されている化合物、あるいは、特開平9-171254号公報において「(a) 活性光線の照射により酸を発生しうる化合物」として記載されている化合物なども本発明の酸発生剤として適用しうる。

【0117】

中でも、感度と安定性の観点から、酸発生剤としてオニウム塩化合物を用いることが好ましい。以下、オニウム塩化合物について説明する。

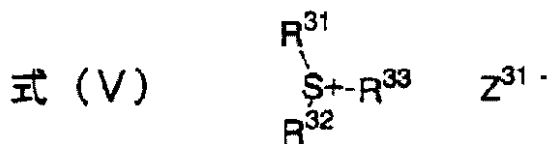
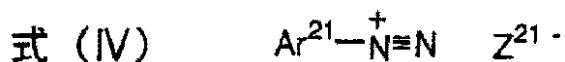
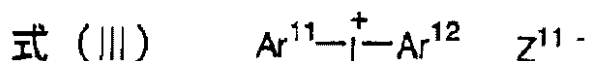
本発明において好適に用い得るオニウム塩化合物としては、赤外線露光、及び、露光により赤外線吸収剤から発生する熱エネルギーにより分解して酸を発生する化合物として知られる化合物を挙げることができる。本発明に好適なオニウム塩化合物としては、感度の観点から、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する、以下に述べるオニウム塩構造を有するものを挙げることができる。

本発明において好適に用いられるオニウム塩としては、公知のジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジニウム塩等が挙げられ、中でも、トリアリールスルホニウム、又は、ジアリールヨードニウムのスルホン酸塩、カルボン酸塩、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- などが好ましい。

本発明において酸発生剤として用いうるオニウム塩としては、下記式(III)～(V)で表されるオニウム塩が挙げられる。

【0118】

【化 3 7】



【0 1 1 9】

10

上記式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリアル基を示す。このアリアル基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 12 個以下のアルキル基、炭素数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、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、スルホン酸イオン、及び、ペルフルオロアルキルスルホン酸イオン等フッ素原子を有するスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、アリアルスルホン酸イオン、及びペルフルオロアルキルスルホン酸である。

上記式 (IV) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下のアリアル基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 12 個以下のアルキル基、炭素数 12 個以下のアルコキシ基、炭素数 12 個以下のアリアルオキシ基、炭素数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素数 12 個以下のアリアルアミノ基又は、炭素数 12 個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

20

上記式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 12 個以下のアルキル基、炭素数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

30

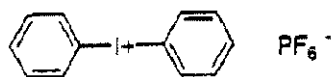
【0 1 2 0】

本発明において、好適に用いることのできる式 (III) で示されるオニウム塩 (OI-1 ~ OI-10)、式 (IV) で示されるオニウム塩 (ON-1 ~ ON-5)、及び式 (V) で示されるオニウム塩 (OS-1 ~ OS-6) の具体例を以下に挙げる。

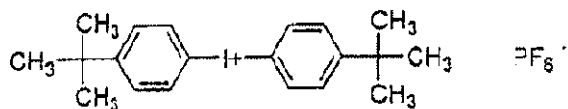
【0 1 2 1】

【化 3 8】

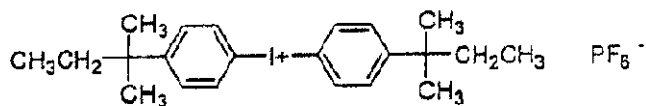
[OI-1]



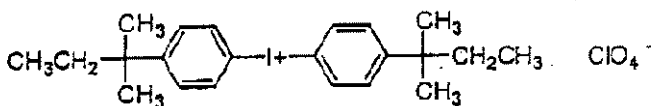
[OI-2]



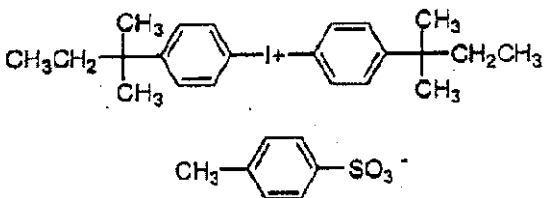
[OI-3]



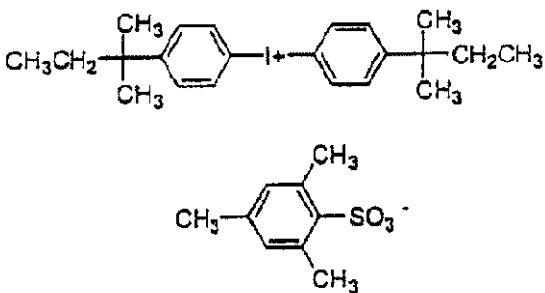
[OI-4]



[OI-5]



[OI-6]



【0 1 2 2】

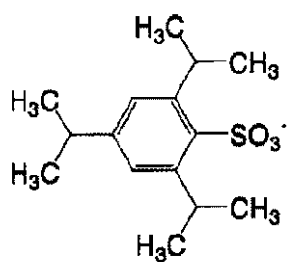
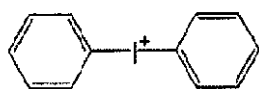
10

20

30

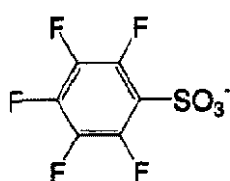
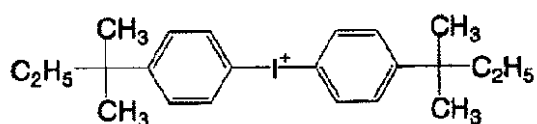
【化 3 9】

【01-7】



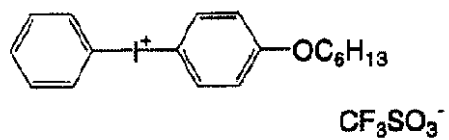
10

【01-8】



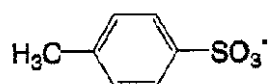
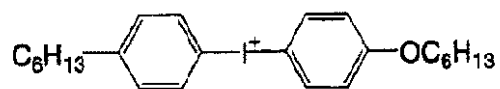
20

【01-9】



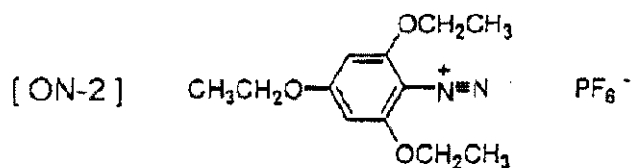
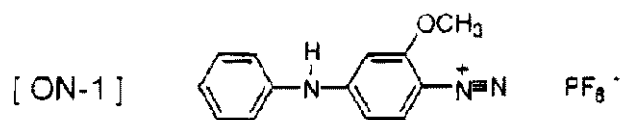
30

【01-10】

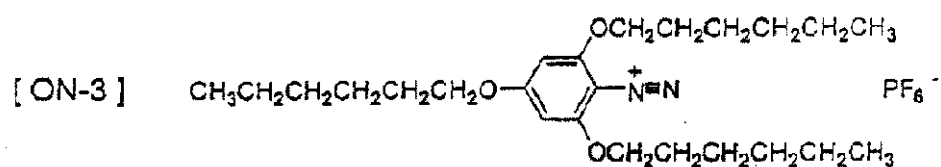


【0123】

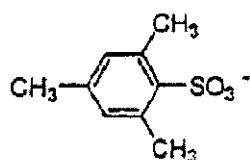
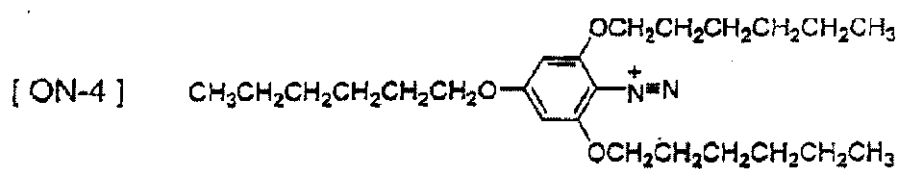
【化 4 0】



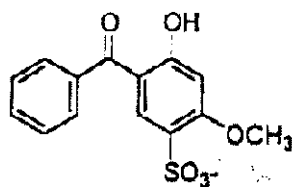
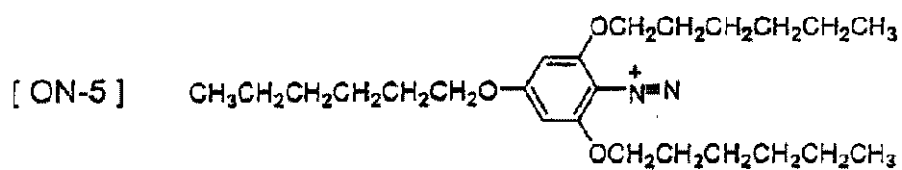
10



20



30

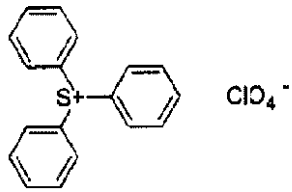


40

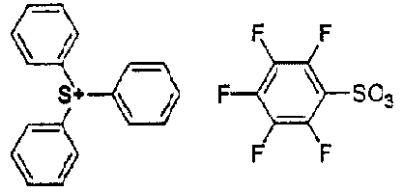
【 0 1 2 4 】

【化 4 1】

[OS-1]

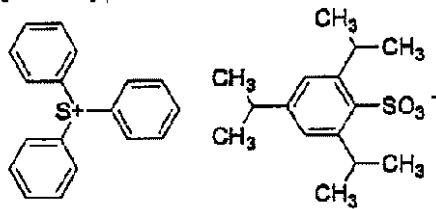


[OS-2]

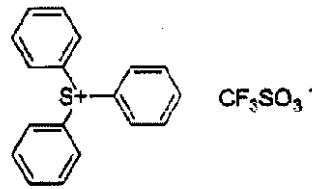


10

[OS-3]

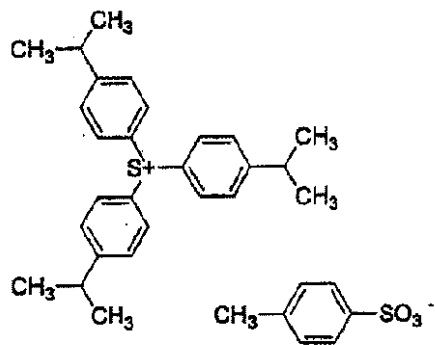


[OS-4]

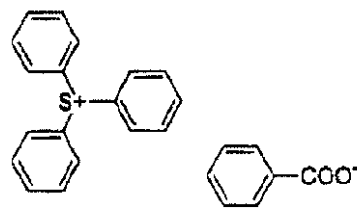


20

[OS-5]



[OS-6]



30

【0125】

また、上記式 (III) ~ 式 (V) で表される化合物の別の例としては、特開 2008-195018 号公報の段落 0036 ~ 0045 において、ラジカル重合開始剤の例として記載の化合物を、本発明における酸発生剤として好適に用いることができる。

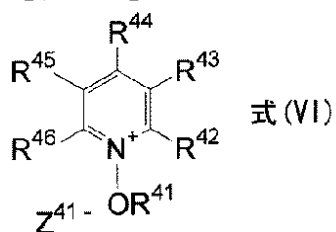
【0126】

本発明に用いられる酸発生剤として好ましいオニウム塩の別の例として、下記式 (VI) で表されるアジニウム塩化合物が挙げられる。

40

【0127】

【化 4 2】



【0128】

式 (VI) 中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、及び R^{46} は、それぞれ同じでも異なって

50

いてもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は一価の置換基を表す。

一価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、等が挙げられ、導入可能な場合には更に置換基を有していてもよい。

【0129】

式(VI)で表される化合物としては、式(VI)で表される化合物における特定構造の骨格(カチオン部)が、 R^{41} を介して結合し、カチオン部が分子中に2個以上含まれる化合物(多量体型)も包含され、このような化合物も好適に用いられる。

10

Z^{41-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

上記式(VI)で示されるアジニウム塩化合物の具体例としては、特開2008-195018号公報の段落0047~0056に記載の化合物を挙げることができる。

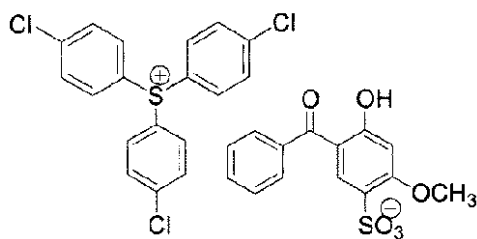
また、特開昭63-138345号公報、特開昭63-142345号公報、特開昭63-142346号公報、特開昭63-143537号公報並びに特公昭46-42363号公報の各公報に記載のN-O結合を有する化合物群もまた、本発明における酸発生剤として好適に用いられる。

本発明に用いる酸発生剤のより好ましい例として、下記化合物(PAG-1)~(PAG-5)が挙げられる。

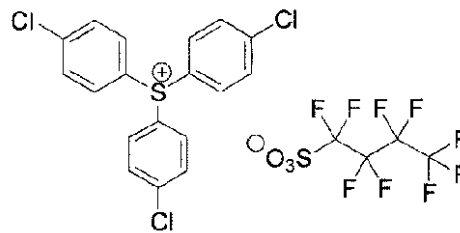
20

【0130】

【化 4 3】

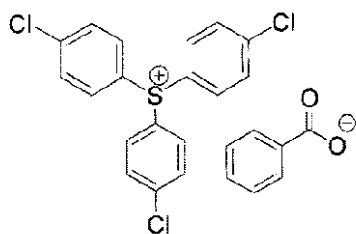


PAG-1



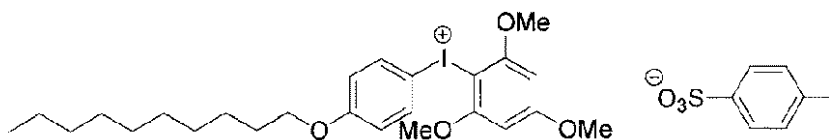
PAG-2

10

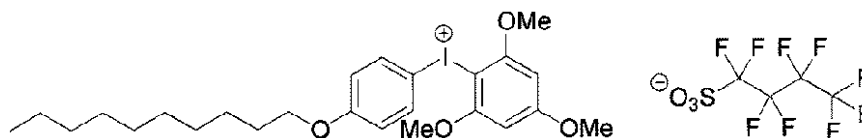


PAG-3

20



PAG-4



PAG-5

30

【0131】

これらの酸発生剤を本発明の感光性樹脂組成物中に含有させる場合、これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

酸発生剤の好ましい添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.5～30質量%の範囲である。添加量が上記範囲において、酸発生剤添加の効果である感度の向上が見られるとともに、現像時における残膜の発生が抑制される。

40

【0132】

<酸増殖剤>

本発明の記録層には、酸増殖剤を添加してもよい。本発明における酸増殖剤とは、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、酸触媒の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、酸触媒反応によって分解し、再び酸（以下、式でZOHと記す。）を発生する。1反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感度が向上する。この発生する酸の強度は、酸解離定数（pKa）として3以下であり、更に2以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であると、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。

50

このような酸触媒に使用される酸としては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルスルホン酸等が挙げられる。

【0133】

酸増殖剤は、国際公開第95/29968号公報、国際公開第98/24000号公報、特開平8-305262号公報、特開平9-34106号公報、特開平8-248561号公報、特表平8-503082号公報、米国特許第5,445,917号明細書、特表平8-503081号公報、米国特許第5,534,393号明細書、米国特許第5,395,736号明細書、米国特許第5,741,630号明細書、米国特許第5,334,489号明細書、米国特許第5,582,956号明細書、米国特許第5,578,424号明細書、米国特許第5,453,345号明細書、米国特許第5,445,917号明細書、欧州特許第665,960号公報、欧州特許第757,628号公報、欧州特許第665,961号公報、米国特許第5,667,943号明細書、特開平10-1598号公報等の各公報に記載の酸増殖剤を1種、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

10

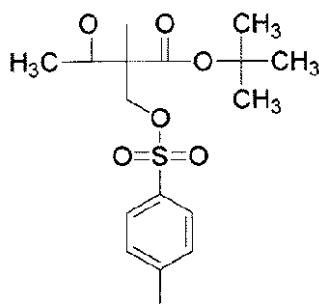
【0134】

本発明における酸増殖剤の好ましい具体例としては、例えば、特開2001-66765号公報の段落0056～0067に記載される化合物を挙げることができる。中でも、例示化合物(ADD-1)、(ADD-2)、(ADD-3)として記載された下記化合物を好適に用いることができる。

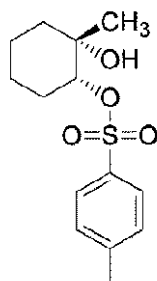
20

【0135】

【化44】

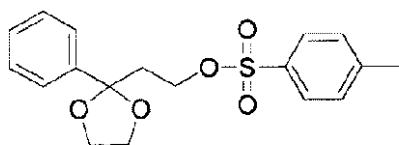


(ADD-1)



(ADD-2)

30



(ADD-3)

【0136】

これらの酸増殖剤を上層中に添加する場合の添加量としては、固形分換算で、0.01～20質量%、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%の範囲である。酸増殖剤の添加量が上記範囲において、酸増殖剤を添加する効果が十分に得られ、感度向上が達成されるとともに、画像部の膜強度低下が抑制される。

40

【0137】

<その他の添加剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、その他の添加剤として、現像促進剤、界面活性剤、焼き出し剤/着色剤、可塑剤、ワックス剤等を含んでもよい。

【0138】

[現像促進剤]

50

本発明の感光性樹脂組成物には、感度を向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加してもよい。

酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物としては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては、無水酢酸などが挙げられる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、2, 2'-ビスヒドロキシスルホン、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されており、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類の感光性樹脂組成物の全固形分に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましく、0.1~10質量%が特に好ましい。

【0139】

〔界面活性剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特開2003-57820号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両性活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業製薬(株)製)等が挙げられる。

界面活性剤の感光性樹脂組成物の全固形分に占める割合は、0.01~15質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましく、0.05~2.0質量%が更に好ましい。

【0140】

〔焼き出し剤／着色剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤及び着色剤としては、例えば、特開2009-229917号公報の段落0122~0123に詳細に記載され、ここに記載の化合物を本発明にも適用しうる。

これらの染料は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01~10質量%の割合で添加することが好ましく、0.1~3質量%の割合で添加することがより好ましい。

【0141】

〔可塑剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を添加しても

よい。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

これらの可塑剤は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.5～10質量%の割合で添加することが好ましく、1.0～5質量%の割合で添加することがより好ましい。

【0142】

〔ワックス剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第6,117,913号明細書、特開2003-149799号公報、特開2003-302750号公報、又は、特開2004-12770号公報に記載されているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることができる。

添加量として好ましいのは、感光性樹脂組成物の固形分中に占める割合が0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。

【0143】

＜各成分の組成比＞

本発明の感光性樹脂組成物の全固形分質量に対して、特定高分子化合物の含有量は10～90質量%であることが好ましく、赤外線吸収剤の含有量は0.01～50質量%であることが好ましく、一価の塩基性化合物の含有量は0～30質量%以上であることが好ましく、他のアルカリ可溶性樹脂の含有量は0～80質量%であることが好ましく、酸発生剤の含有量は0～30質量%であることが好ましく、酸増殖剤の含有量は0～20質量%であることが好ましく、現像促進剤の含有量は0～20質量%であることが好ましく、界面活性剤の含有量は0～5質量%であることが好ましく、焼き出し剤／着色剤の含有量は0～10質量%であることが好ましく、可塑剤の含有量は0～10質量%であることが好ましく、ワックス剤の含有量は0～10質量%であることが好ましい。

【0144】

上記本発明の感光性樹脂組成物は、耐久性に優れた樹脂パターン形成を必要とする種々の分野、例えば、レジスト、ディスプレイ、平版印刷版原版などの種々の分野に適用することができるが、好感度で記録可能であり、画像形成性に優れ、形成された画像部の耐久性が良好であることから、以下に詳述する赤外線感応性ポジ型平版印刷版原版へ適用することにより本発明の効果が著しいといえる。

【0145】

（平版印刷版原版）

本発明の平版印刷版原版は、本発明の感光性樹脂組成物を含む記録層を有する。

また、本発明の平版印刷版原版は、ポジ型の平版印刷版原版であることが好ましい。

更に、本発明の平版印刷版原版は、親水性表面を有する支持体上に下層及び上層をこの順に配設した記録層を有してなるポジ型平版印刷版原版であって、上記感光性樹脂組成物を下層及び／又は上層に含有することが好ましく、下層又は上層に含有することがより好ましく、下層のみに含有することが更に好ましい。

【0146】

＜記録層＞

本発明に用いられる記録層は、上記の感光性樹脂組成物の各成分を溶剤に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。

ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等を挙げ

ることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。

【0147】

〔下層及び上層の形成〕

また、本発明の記録層は、支持体上に下層及び上層をこの順に有する記録層（以下、「2層構造の平版印刷版原版」ともいう。）であることが好ましい。

下層及び上層は、原則的に2つの層を分離して形成することが好ましい。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる成分と、上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、又は、上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去する方法等が挙げられる。後者の方法を併用することにより、層間の分離が一層良好に行われることになるため好ましい。

10

以下、これらの方法について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

【0148】

下層に含まれる成分と上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上層用塗布液を塗布する際に、下層に含まれる成分のいずれもが不溶な溶剤系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、下層成分として、上層成分であるアルカリ可溶性樹脂を溶解するメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分を選択し、該下層成分を溶解する溶剤系を用いて下層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ可溶性樹脂を主体とする上層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布・乾燥することにより二層化が可能になる。

20

【0149】

次に、2層目（上層）を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。

【0150】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記の上層及び／又は下層に含まれることが好ましく、下層のみに含まれることがより好ましい。

30

【0151】

本発明の平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分の乾燥後の塗布量は、 $0.5 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.6 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることがより好ましい。 0.5 g/m^2 以上であると、耐刷性に優れ、 4.0 g/m^2 以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

また、上層成分の乾燥後の塗布量は、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.08 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。 0.05 g/m^2 以上であると、現像ラチチュード、及び、耐傷性に優れ、 1.0 g/m^2 以下であると、感度に優れる。

40

下層及び上層を合わせた乾燥後の塗布量としては、 $0.6 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.7 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることがより好ましい。 0.6 g/m^2 以上であると、耐刷性に優れ、 4.0 g/m^2 以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

【0152】

<上層>

本発明における2層構造の平版印刷版原版の上層は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することもできるが、本発明の感光性樹脂組成物以外の樹脂組成物を用いて形成することが好ましい。

本発明における2層構造の平版印刷版原版の上層は、熱によりアルカリ水溶液への溶解

50

性が向上する赤外線感応性のポジ型記録層であることが好ましい。

上層における熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する機構には特に制限はなく、バインダー樹脂を含み、加熱された領域の溶解性が向上するものであれば、いずれも用いることができる。画像形成に利用される熱としては、赤外線吸収剤を含む下層が露光された場合に発生する熱が挙げられる。

熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する上層としては、例えば、ノボラック、ウレタン等の水素結合能を有するアルカリ可溶性樹脂を含む層、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、アブレーション可能な化合物を含む層、などが好ましく挙げられる。

【0153】

10

また、上層に、更に赤外線吸収剤を添加することにより、上層で発生する熱も画像形成に利用することができる。赤外線吸収剤を含む上層の構成としては、例えば、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂と酸発生剤とを含む層などが好ましく挙げられる。

【0154】

〔水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂〕

本発明に係る上層には、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を含有することで、赤外線吸収剤と水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂が有する極性基との間に相互作用が形成され、ポジ型の感光性を有する層が形成される。

20

一般的な水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂については以下に詳述するが、中でも、例えば、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂等を好ましく挙げるができる。

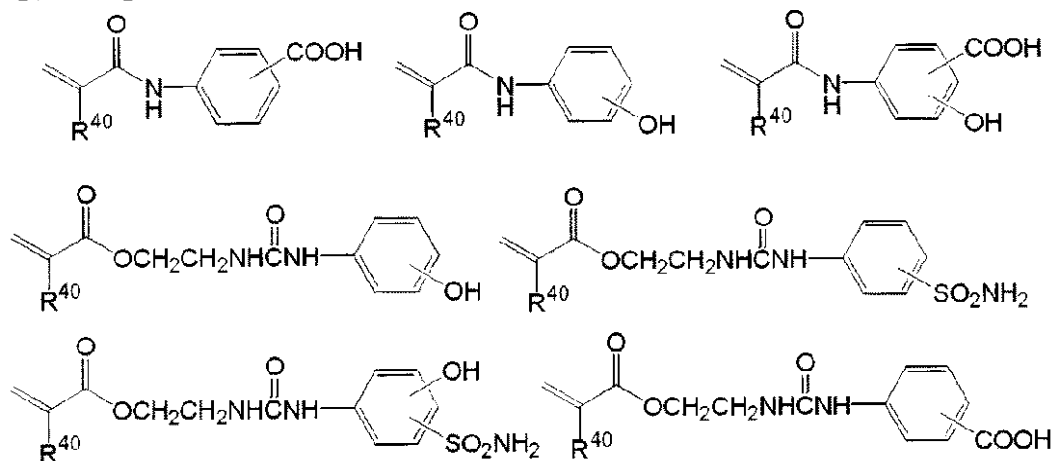
本発明に用いることができる水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものであれば特に制限はないが、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、又は、これらの混合物であることが好ましい。

このような酸性基を有する水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の官能基を有することが好ましい。したがって、このような樹脂は、上記官能基を有するエチレン性不飽和モノマーを1つ以上含むモノマー混合物を共重合することによって好適に生成することができる。上記官能基を有するエチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸の他に、下式で表される化合物及びその混合物が好ましく例示できる。なお、下式中、 R^{40} は水素原子又はメチル基を表す。

30

【0155】

【化 4 5】



10

【0156】

本発明に用いることができる水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂としては、上記重合性モノマーの他に、他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物であることが好ましい。この場合の共重合比としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の官能基を有するモノマーのようなアルカリ可溶性を付与するモノマーを10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上

20

【0157】

使用可能な他の重合性モノマーとしては、下記に挙げる化合物を例示することができる。

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、等のアルキルアクリレートやアルキルメタクリレート。2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のその他の窒素原子含有モノマー。N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2,6-ジエチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、等のマレイミド類。

30

40

これらの他のエチレン性不飽和モノマーのうち、好適に使用されるのは、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、マレイミド類、(メタ)アクリロニトリルである。

【0158】

また、アルカリ可溶性樹脂としては、本発明の感光性樹脂組成物の任意成分である他のアルカリ可溶性樹脂として挙げたノボラック樹脂も好ましく挙げられる。

また、上記の水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を本発明の樹脂組成物に用いることも可能である。

【0159】

更に、本発明における上層中には、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂を併用す

50

ることができる。上層自体は、特に非画像部領域において、アルカリ可溶性を発現することを要するため、この特性を損なわない樹脂を選択する必要がある。この観点から、併用可能な樹脂としては、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。一般的な水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂については以下に詳述するが、中でも、例えば、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂等を好ましく挙げることができる。

また、混合する量としては、上記水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂に対して50質量%以下であることが好ましい。

【0160】

上記水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が2,000以上、かつ数平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5,000～300,000で、かつ数平均分子量が800～250,000であることがより好ましい。また、上記アルカリ可溶性樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であることが好ましい。

10

本発明の画像記録材料の他の樹脂組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明における他の樹脂組成物の全固形分中に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、全固形分中、2.0～99.5質量%であることが好ましく、10.0～99.0質量%であることがより好ましく、20.0～90.0質量%であることが更に好ましい。アルカリ可溶性樹脂の添加量が2.0質量%以上であると記録層（感光層）の耐久性に優れ、また、99.5質量%以下であると、感度、及び、耐久性の両方に優れる。

20

【0161】

〔赤外線吸収剤〕

上記、他の樹脂組成物には、赤外線吸収剤を含んでもよい。

赤外線吸収剤としては、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、前述した、本発明の樹脂組成物において用いられる赤外線吸収剤を同様に用いることができる。

特に好ましい染料は、上記式（a）で表されるシアニン染料である。

【0162】

上層に赤外線吸収剤を含有することで、赤外線に対する感度が向上する。

30

上層における赤外線吸収剤の添加量としては、上層全固形分に対し、0.01～50質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましく、1.0～10質量%であることが特に好ましい。添加量が0.01質量%以上であることで感度が改良され、また、50質量%以下であると、層の均一性が良好であり、層の耐久性に優れる。

【0163】

〔その他の成分〕

その他、2層構造の平版印刷版原版における上層は、酸発生剤、酸増殖剤、現像促進剤、界面活性剤、焼き出し剤／着色剤、可塑剤、ワックス剤等を含んでもよい。

これらの成分は、前述した、本発明の樹脂組成物において用いられるそれぞれの成分を同様に用いることができ、好ましい態様も同様である。

40

【0164】

＜下層＞

本発明における2層構造の平版印刷版原版の下層は、本発明の感光性樹脂組成物を塗布することにより形成されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物を下層に用いることにより、画像形成性や耐刷性に優れた印刷版を得ることができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物を下層に用いることにより、特に低品質のインク、紙等の資材を用いた場合に耐刷性が向上する。

上記のような効果が得られる詳細な機構は不明であるが、印刷における耐刷性は下層に

50

用いられる樹脂の膜強度が重要であると推測されることから、バインダー間の相互作用（水素結合など）が強いため膜強度の高い本発明の感光性樹脂組成物を下層に用いることにより、耐刷性が向上すると推定している。

【0165】

本発明の感光性樹脂組成物を上層に用いる場合、下層も本発明の感光性樹脂組成物により形成することが好ましいが、下層を本発明の感光性樹脂組成物以外の樹脂組成物を用いて形成してもよい。その場合の下層の好ましい態様は、上記で説明した上層の好ましい態様と同様である。

【0166】

<支持体>

10

本発明の画像記録材料に使用される支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙、又は、プラスチックフィルム等が挙げられる。

【0167】

なお、本発明の画像形成材料を平版印刷版原版に適用する場合の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸度安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であることが好ましい。

20

【0168】

本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

30

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1～0.6mmであることが好ましく、0.15～0.4mmであることがより好ましく、0.2～0.3mmであることが特に好ましい。

【0169】

このようなアルミニウム板には、必要に応じて粗面化処理、陽極酸化処理などの表面処理を行ってもよい。アルミニウム支持体の表面処理については、例えば、特開2009-175195号公報の段落0167～0169に詳細に記載されるような、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理、表面の粗面化処理、陽極酸化処理などが、適宜施される。

40

陽極酸化処理を施されたアルミニウム表面は、必要により親水化処理が施される。

親水化処理としては、2009-175195号公報の段落0169に開示されているような、アルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法、フッ化ジルコン酸カリウム、あるいは、ポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

また、特開2011-245844号公報に記載された支持体も好ましく用いられる。

【0170】

<下塗層>

本発明の画像記録材料を平版印刷版原版に適用する場合には、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。

50

下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン等のアミノ基を有するホスホン酸類、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスフィン酸、アミノ酸類、並びに、ヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等が好ましく挙げられる。また、これら下塗層成分は、1種単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。下塗層に使用される化合物の詳細、下塗層の形成方法は、特開2009-175195号公報の段落0171～0172に記載され、これらの記載は本発明にも適用される。

下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。被覆量が上記範囲であると、十分な耐刷性能が得られる。

【0171】

<バックコート層>

本発明の平版印刷版原版の支持体裏面には、必要に応じてバックコート層が設けられる。かかるバックコート層としては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0172】

(平版印刷版の作製方法)

本発明の平版印刷版の作製方法は、上記平版印刷版原版を画像露光する露光工程、及び、現像液を用いて現像する現像工程、をこの順で含む。

本発明の平版印刷版の作製方法によれば、焼きだめ性が良好となり、得られた平版印刷版は、非画像部の残膜に起因する汚れの発生がなく、画像部の強度、耐久性に優れる。

以下、本発明の作製方法の各工程について詳細に説明する。

【0173】

<露光工程>

本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光する露光工程を含む。

本発明の平版印刷版原版の画像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーがより好ましい。中でも、本発明においては、波長 $750 \sim 1,400 \text{ nm}$ の赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーにより画像露光されることが特に好ましい。

レーザーの出力は、 100 mW 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は $20 \mu\text{秒}$ 以内であることが好ましい。

平版印刷版原版に照射されるエネルギーは、 $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましい。上記範囲であると、硬化が十分に進行し、また、レーザーアブレーションを抑制し、画像が損傷を防ぐことができる。

【0174】

本発明における露光は、光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは、副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅(FWHM)で表したとき、 $\text{FWHM}/\text{副走査ピッチ幅}$ (オーバーラップ係数)で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が、0.1以上であることが好ましい。

【0175】

本発明に使用することができる露光装置の光源の走査方式は、特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0176】

<現像工程>

本発明の平版印刷版の作製方法は、現像液を用いて現像する現像工程を含む。

現像工程に使用される現像液は、pH 6.0～13.5の水溶液が好ましく、pH 8.5～13.5のアルカリ水溶液がより好ましい。界面活性剤は処理性の向上に寄与する。

上記現像液に用いられる界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性の界面活性剤のいずれも用いることができるが、既述のように、アニオン性、ノニオン性の界面活性剤が好ましい。

本発明における現像液に用いられるアニオン性、ノニオン性、カチオン性、及び、両性界面活性剤としては、特開2013-134341号公報の段落0128～0131に記載のものを使用することができる。

10

【0177】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、HLB値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。

上記現像液に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン界面活性剤が好ましく、スルホン酸又はスルホン酸塩を含有するアニオン性界面活性剤及び、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するノニオン界面活性剤が特に好ましい。

界面活性剤は、単独又は組み合わせて使用することができる。

界面活性剤の現像液中における含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

20

【0178】

上記現像液をpH 8.5～13.5に保つためには、緩衝剤として炭酸イオン、炭酸水素イオンが存在することで、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0179】

炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、現像液の全質量に対して、0.3～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、1～5質量%が特に好ましい。総量が0.3質量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、20質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、更に現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

30

【0180】

また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部感光層の溶解を補助する目的で、補足的に他のアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらの他のアルカリ剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

40

上記現像液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。ただし、水溶性高分子化合物を添加すると、特に現像液が疲労した際に版面がベトツキやすくなるため、添加しないことが好ましい。

【0181】

湿潤剤としては、特開2013-134341号公報の段落0141に記載の湿潤剤を

50

好適に用いることができる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。湿潤剤は、現像剤の全質量に対し、0.1～5質量%の量で使用されることが好ましい。

【0182】

防腐剤としては、特開2013-134341号公報の段落0142に記載の防腐剤を好適に用いることができる。種々のカビ、菌に対して効力があるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液の全質量に対して、0.01～4質量%の範囲が好ましい。

【0183】

キレート化合物としては、特開2013-134341号公報の段落0143に記載のキレート化合物を好適に用いることができる。キレート剤は現像液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量は、現像液の全質量に対して、0.001～1.0質量%が好適である。

【0184】

消泡剤としては、特開2013-134341号公報の段落0144に記載の消泡剤を好適に用いることができる。消泡剤の含有量は、現像液の全重量に対して、0.001～1.0質量%の範囲が好適である。

【0185】

有機酸としては、特開2013-134341号公報の段落0145に記載の消泡剤を好適に用いることができる。有機酸の含有量は、現像液の全質量に対して、0.01～0.5質量%が好ましい。

【0186】

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）、ガソリン、若しくは、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、又は、ハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【0187】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール等）、ケトン類（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、乳酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、その他（トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0188】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が好ましい。

【0189】

無機酸及び無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は、現像液の全質量に対し、0.01～0.5質量%が好ましい。

【0190】

現像の温度は、現像可能であれば特に制限はないが、60℃以下であることが好ましく、15～40℃であることがより好ましい。自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液が疲労してくることがあるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。現像及び現像後の処理の一例としては、アルカリ現像を行い

10

20

30

40

50

、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する方法が例示できる。また、他の例としては、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び界面活性剤を含有する水溶液を用いることにより、前水洗、現像及びガム引きを同時に行う方法が好ましく例示できる。よって、前水洗工程は特に行わなくともよく、一液を用いるだけで、更には一浴で前水洗、現像及びガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。現像の後には、スクイズローラ等を用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

【0191】

現像工程は、擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像露光後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2-220061号公報、特開昭60-59351号公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像露光後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許5148746号、同5568768号、英国特許2297719号の各明細書に記載の自動処理機等が挙げられる。中でも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

10

【0192】

本発明に使用する回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、更には、平版印刷版原版の支持体における腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報、特開平3-100554号公報に記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

20

ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン6、6、ナイロン6、10等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は20～400 μ m、毛の長さは5～30mmのものが好適に使用できる。

回転ブラシロールの外径は30～200mmが好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は0.1～5m/secが好ましい。回転ブラシロールは、複数本用いることが好ましい。

30

【0193】

回転ブラシロールの回転方向は、平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感光層の除去が更に確実となる。更に、回転ブラシロールをブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

【0194】

現像工程の後、連続的又は不連続的に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線等によって行う。

40

本発明の平版印刷版の作製方法において好適に用いられる自動処理機としては、現像部と乾燥部とを有する装置が用いられ、平版印刷版原版に対して、現像槽で、現像とガム引きとが行なわれ、その後、乾燥部で乾燥されて平版印刷版が得られる。

【0195】

また、耐刷性等の向上を目的として、現像後の印刷版を非常に強い条件で加熱することもできる。加熱温度は、200～500 $^{\circ}$ Cの範囲であることが好ましい。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる恐れがある。

50

このようにして得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に好適に用いられる。

【0196】

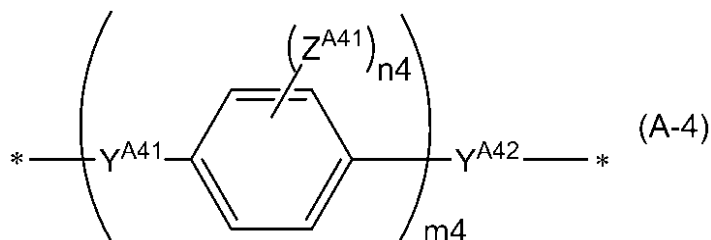
(高分子化合物)

本発明の高分子化合物は、本発明の感光性樹脂組成物に用いられる高分子化合物と同義であり、好ましい態様も同様である。

本発明の高分子化合物の第一の好ましい態様は、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記の式A-4で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物である。

【0197】

【化46】



【0198】

式A-4中、 Y^{A41} 及び Y^{A42} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表し、 Z^{A41} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $m4$ は1以上の整数を表し、 $n4$ は1~4の整数を表し、*部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

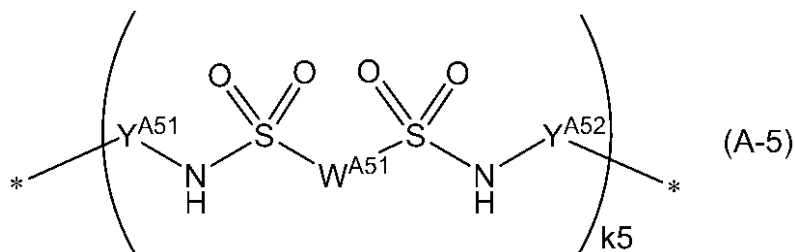
式A-4中、 Y^{A41} 、 Y^{A42} 、 Z^{A41} 、 $m4$ 及び $n4$ は、式A-1中の Y^{A11} 、 Y^{A12} 、 Z^{A11} 、 $m1$ 及び $n1$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0199】

本発明の高分子化合物の第二の好ましい態様は、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記の式A-5で表される構成単位を主鎖に有する高分子化合物である。

【0200】

【化47】



【0201】

式A-5中、 Y^{A51} 、及び、 Y^{A52} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A51} はアリーレン基、又は、アリーレン基と二価の連結基との組み合わせを表し、 $k5$ は1以上の整数を表し、*部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

式A-5中、 Y^{A51} 、 Y^{A52} 、 W^{A51} 及び $k5$ は、式A-2中の Y^{A21} 、 Y^{A22} 、 W^{A21} 、及び $k2$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0202】

本発明の高分子化合物の第三の好ましい態様は、アミン結合又は第4級アンモニウム塩結合、並びに、ウレア結合、ウレタン結合、及び、カーボネート結合よりなる群から選ばれた少なくとも一つの結合を主鎖に有し、かつ、下記の式A-6で表される構成単位を主

10

20

30

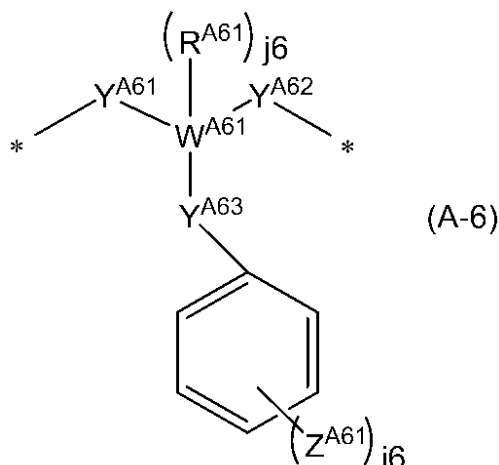
40

50

鎖に有する高分子化合物である。

【0203】

【化48】



10

【0204】

式A-6中、 R^{A61} は水素原子又は一価の有機基を表し、 Y^{A61} 、 Y^{A62} 、及び、 Y^{A63} はそれぞれ独立に、二価の連結基を表し、 W^{A61} は炭素原子又は窒素原子を表し、 Z^{A61} はそれぞれ独立に、スルホンアミド基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $i6$ は1～5の整数を表し、 $j6$ は1又は0を表し、*部分はそれぞれ独立に、他の構造との結合位置を表す。

20

式A-6中、 R^{A61} 、 $Y^{A61} \sim Y^{A63}$ 、 W^{A61} 、 Z^{A61} 、 $i6$ 及び $j6$ は、式A-3中の R^{A31} 、 $Y^{A31} \sim Y^{A33}$ 、 W^{A31} 、 Z^{A31} 、 $i3$ 及び $j3$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【実施例】

【0205】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「部」、「%」とは、特に断りのない限り、「質量部」、「質量%」を意味する。

【0206】

30

(合成例)

<PU-2の合成>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、3,3'-ジヒドロキシベンジジン(東京化成工業(株)製)を3.89g、N,N'-ビス(3-アミノプロピルアミン)メチルアミン(東京化成工業(株)製)を0.29g、シクロヘキシルアミン(東京化成工業(株)製)0.0083g、N,N-ジメチルアセトアミド(関東化学(株)製)35.72gを秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。

1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(東京化成工業(株)製)3.88gをN,N-ジメチルアセトアミド(関東化学(株)製)10.00gに溶解させ、室温中、滴下ロートを用いて15分かけて滴下し、その後室温で30分攪拌して反応させた後、シクロヘキシルアミン(東京化成工業(株)製)0.30g、添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノール10mLを反応液に加え、65℃、2時間反応させた後、室温まで冷却し、溶解させた。

40

上記反応液を純水0.3L、メタノール0.3Lの混合液にあげ、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量51,000のバインダーポリマー(PU-2)、7.55gを得た。

目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC(ポリスチレン換算)から確認した。同様にして、PU-1及びPU-3～25を合成することができる。

【0207】

<PA-1の合成>

50

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン（東京化成工業（株）製）を3. 89 g、N, N'-ビス（3-アミノプロピルアミン）メチルアミン（東京化成工業（株）製）を0. 29 g、シクロヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0. 0083 g、N, N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）35. 72 gを秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。

1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（東京化成工業（株）製）3. 88 gをN, N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）10. 00 gに溶解させ、室温中、滴下ロートを用いて15分かけて滴下し、その後室温で30分攪拌して反応させた後、シクロヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0. 30 g、添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノール10 mLを反応液に加え、65℃、2時間反応させた後、室温まで冷却し、p-トルエンスルホン酸1水和物（和光純薬工業（株）製）0. 38 g添加し、溶解させた。

10

上記反応液を純水0. 3 L、メタノール0. 3 Lの混合液にあけ、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量51, 000のバインダーポリマー（PA-1）、8. 02 gを得た。

目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。同様にして、PA-2～15を合成することができる。

【0208】

<PS-1の合成>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン（東京化成工業（株）製）を3. 89 g、N, N'-ビス（3-アミノプロピルアミン）メチルアミン（東京化成工業（株）製）を0. 29 g、シクロヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0. 0083 g、N, N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）35. 72 gを秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。

20

1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（東京化成工業（株）製）3. 88 gをN, N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）10. 00 gに溶解させ、室温中、滴下ロートを用いて15分かけて滴下し、その後室温で30分攪拌して反応させた後、シクロヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0. 30 g、添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノール10 mLを反応液に加え、65℃、2時間反応させた後、p-トルエンスルホン酸メチル（和光純薬工業（株）製）0. 37 gを反応液に加え、80℃、4時間反応させた。

30

上記反応液を純水0. 3 L、メタノール0. 3 Lの混合液にあけ、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量51, 000のバインダーポリマー（PS-1）8. 21 gを得た。

目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。同様にして、PS-2～9を合成することができる。

【0209】

<スルホンアミド含有ジオール（SP-1）の合成>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、クロロスルホン酸500. 0 gを秤取し、次いで、室温中、ジフェニルスルホン（Aldrich社製）130. 96 gを添加し、室温にて1時間攪拌した。反応液を80℃まで昇温し、8時間攪拌した。本反応液を攪拌しながら、室温まで冷却し、2 Lの水冷水に晶析し、30分攪拌した後、これをろ取し、6 Lの酢酸エチルに溶解した。本酢酸エチル溶液を分液ロートに移し、純水にて2回分液洗浄し、次いで、飽和食塩水にて分液洗浄した。有機層を三角フラスコに移し、硫酸マグネシウム30 gを添加し、攪拌し、固形物をろ過で取り除いた後、エバポレーターを用いて酢酸エチルを留去し、40℃で24時間真空乾燥し、目的物の前駆体S-1（ジスルホン酸クロリド体）を145 g得た。前駆体（S-1）であることはNMRスペクトルから確認した。前駆体S-1について¹NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

40

¹NMRデータ（重Dテトラヒドロフラン、400 MHz、内部標準：テトラメチルシ

50

ラン)

δ (ppm) = 8.00–8.04 (t, 2H)、8.43–8.48 (d, 2H)、8.56–8.59 (d, 2H)、8.76 (s, 2H)

【0210】

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3口フラスコに、2-アミノエタノール（東京化成工業（株）製）30.54 g、テトラヒドロフラン30.0 gを秤量し、0～5℃に冷却しながら攪拌した。上記で得られた前駆体（S-1）20.76 gをテトラヒドロフラン170 gに溶解した後、滴下ロートに移し、攪拌中の上記三口フラスコ内に1時間かけて滴下し、1時間攪拌した。本反応液を室温に戻し、2時間攪拌した後、反応液を分液ロートに移し、酢酸エチル1 Lに溶解させ、塩酸水溶液、水、飽和食塩水で3回分液洗浄し、有機層を回収した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、これをろ過した後、エバポレーターを使って、酢酸エチルを留去し、結晶を得た。結晶を40℃で24時間真空乾燥し、目的物（SP-1）20.1 gを得た。目的物であることはNMRスペクトルから確認した。

10

【0211】

目的物（SP-1）について¹NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

¹NMRデータ（重DMSO、400 MHz、内部標準：テトラメチルシラン）

δ (ppm) = 2.80–2.83 (t, 4H)、3.32–3.36 (t, 4H)、4.67 (s, 2H)、7.86–7.90 (t, 2H)、7.94 (s, 2H)、8.11–8.13 (d, 2H)、8.24–8.26 (d, 2H)、8.35 (s, 2H)

20

同様にして、SP-2～8を合成することができる。

【0212】

<PT-1の合成>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3口フラスコに、SP-1を18.58 g、N-メチルジエタノールアミン（東京化成工業（株）製）を1.19 g、N,N-ジメチルアセトアミド（関東化学（株）製）65.76 gを秤取し、反応液を室温とし、均一溶液とした。

ヘキサメチレンジイソシアナート（東京化成工業（株）製）8.41 gを室温中、滴下ロートを用いて10分かけて滴下し、次いでネオスタンU-600（日東化成（株）製：ビスマス触媒）0.01 g添加し、10分攪拌した後、反応液を60℃に昇温し、6時間攪拌した。次いで、メタノール10 mLを反応液に加え、60℃、2時間反応させた後、室温まで冷却した。

30

上記反応液を純水1 L、メタノール1 Lの混合液にあげ、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、重量平均分子量56,000のバインダーポリマー（PT-1）26.2 gを得た。

目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。同様にして、PT-2～15を合成することができる。

【0213】

<PK-1～11の合成>

窒素置換された攪拌器・還流管付き3口フラスコに、各モノマージオールの混合物合計40質量部、炭酸ジエチル60質量部、20%ナトリウムエトキシドエタノール溶液60質量部を混合し、120℃に昇温した。その後、反応器内を30 kPa程度減圧し、更に1時間攪拌した。その後、0.1 kPaの真空下、3時間攪拌した。室温まで冷却した後、500質量部の純水へ反応物を攪拌しながら滴下した。得られた白色の粉末をろ過により取り出し、送風乾燥し、重量平均分子量41,000のバインダーポリマー（PK-2）を得た。目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。同様にして、PK-1及び3～11を合成することができる。

40

【0214】

実施例中、「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリス

50

チレン架橋ゲルを充填したもの（TSK gel Super AWM-H；東ソー（株）製）、GPC溶媒としてN-メチルピロリドン（リン酸、臭化リチウム各0.01mol/L）を用いた。

【0215】

（実施例1～18、比較例1～3）

＜支持体の作製＞

厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム合金板に対し、下記（A）から（F）のうちのいずれかの処理を施し、平版印刷版用支持体を製造した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラーで液切りを行った。

【0216】

10

〔処理A〕

（A-a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

パミスの懸濁液（比重1.1g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

研磨材のメジアン径（μm）を30μm、ブラシ本数を4本、ブラシの回転数（rpm）を250rpmとした。束植ブラシの材質は6・10ナイロンで、ブラシ毛の直径0.3mm、毛長50mmであった。ブラシは、φ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の2本の支持ローラ（φ200mm）の距離は300mmであった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して10kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

20

【0217】

（A-b）アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、10g/m²であった。

【0218】

（A-c）酸性水溶液中でのデスマット処理

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

30

【0219】

（A-d）電気化学的粗面化処理

硝酸電解60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度35℃、硝酸10.4g/Lの水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間t_pが0.8msec、duty比1：1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量（C/dm²）はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で185C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

【0220】

（A-e）アルカリエッチング処理

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

【0221】

50

(A-f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0222】

(A-g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温 35°C 、塩酸 6.2 g/L の水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 duty 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。

10

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0223】

(A-h) アルカリエッチング処理

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

20

【0224】

(A-i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0225】

(A-j) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置 (第一及び第二電解部長各 6 m 、第一及び第二給電部長各 3 m 、第一及び第二給電極部長各 2.4 m) を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 50 g/L (アルミニウムイオンを $0.5 \text{ 質量\%}$ 含む。)、温度 20°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0226】

(A-k) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、 $2.5 \text{ 質量\%}$ 3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 50°C で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

【0227】

〔処理B〕

(B-a) 機械的粗面化処理 (ブラシグレイン法)

パミスの懸濁液 (比重 1.1 g/cm^3) を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

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

50

シをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して10 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

【0228】

(B-b) アルカリエッチング処理

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

【0229】

(B-c) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0230】

(B-d) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度35℃、硝酸10.4 g/Lの水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、 $duty$ 比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量(C/dm^2)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 185 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0231】

(B-e) アルカリエッチング処理

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

【0232】

(B-f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0233】

(B-g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温35℃、塩酸6.2 g/Lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した電解液を用いた。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、 $duty$ 比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量(C/dm^2)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0234】

(B-h) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃

10

20

30

40

50

度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、0.1g/m²であった。

【0235】

(B-i) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0236】

10

(B-j) 第1段階の陽極酸化処理

直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。電解浴としては硫酸170g/L水溶液中にアルミニウムイオン7g/Lを溶解した溶液を使用し、液温43℃、電流密度30A/dm²の条件下で陽極酸化処理を行った。マイクロポアの深さは27μm、得られた被膜量は0.13g/m²であった。

【0237】

(B-k) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度35℃、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に1秒間浸漬し、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。

20

【0238】

(B-l) 第2段階の陽極酸化処理

直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。電解浴としては硫酸170g/L水溶液中にアルミニウムイオン7g/Lを溶解した溶液を使用し、液温55℃、電流密度20A/dm²の条件下で陽極酸化処理を行った。得られた被膜量は2.6g/m²であった。

【0239】

(B-m) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50℃で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は10mg/m²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0240】

〔処理(C)〕

(C-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%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、1.0g/m²であった。

【0241】

(C-b) 酸性水溶液中でのデスマット処理（第1デスマット処理）

40

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

【0242】

(C-c) 塩酸水溶液中での電気化学的粗面化処理

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

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、電流密度は交流電流波形の

50

ピーク電流値で 7.5 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 125 C/dm^2 ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

【0243】

(C-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度35℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.1 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

10

【0244】

(C-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0245】

(C-f) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各6 m、第一及び第二給電部長各3 m、第一及び第二給電極部長各2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【0246】

(C-g) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50℃で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0247】

〔処理(D)〕

30

(D-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

【0248】

(D-b) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

40

【0249】

(D-c) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度35℃、硝酸10.4 g/Lの水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 250 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる

50

水洗を行った。

【0250】

(D-d) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、0.2 g/m²であった。

【0251】

(D-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0252】

(D-f) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温35℃、塩酸6.2 g/Lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、 $duty$ 比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で25 A/dm²であり、塩酸電解における電気量(C/dm²)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で63 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0253】

(D-g) アルカリエッチング処理

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

【0254】

(D-h) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0255】

(D-i) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置(第一及び第二電解部長各6 m、第一及び第二給電部長各3 m、第一及び第二給電極部長各2.4 m)を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50 g/L(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)、温度20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0256】

(D-j) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50℃で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は10 mg/m²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0257】

〔処理(E)〕

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

【0258】

(E-b) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0259】

(E-c) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度35℃、硝酸10.4g/Lの水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量(C/dm^2)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 250 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0260】

(E-d) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。

【0261】

(E-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0262】

(E-f) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。電解液は、液温35℃、塩酸6.2g/Lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量(C/dm^2)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0263】

(E-g) アルカリエッチング処理

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

【0264】

(E-h) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0265】

（E-i）第 1 段階の陽極酸化処理

直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。

電解浴としては硫酸 170 g/L 水溶液中にアルミニウムイオン 7 g/L を溶解した溶液を使用し、液温 43℃、電流密度 30 A/dm²の条件下で陽極酸化処理を行った。マイクロポアの深さは 27 μm、得られた被膜量は 0.13 g/m²であった。

10

【0266】

（E-j）ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 35℃、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液に 1 秒間浸漬し、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。

【0267】

（E-k）第 2 段階の陽極酸化処理

直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。電解浴としては硫酸 170 g/L 水溶液中にアルミニウムイオン 7 g/L を溶解した溶液を使用し、液温 40℃、電流密度 20 A/dm²の条件下で陽極酸化処理を行った。得られた被膜量は 2.6 g/m²であった。

20

【0268】

（E-l）シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5 質量% 3 号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 50℃で 7 秒間ディップしてシリケート処理を施した。Si の付着量は 10 mg/m²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0269】

〔処理（F）〕

（F-a）アルカリエッチング処理

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

30

【0270】

（F-b）酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0271】

（F-c）電気化学的粗面化処理

40

硝酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度 35℃、硝酸 10.4 g/L の水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec、 $duty$ 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。電気量 (C/dm²) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 250 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0272】

50

(F-d) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。

【0273】

(F-e) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

10

【0274】

(F-f) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各6 m、第一及び第二給電部長各3 m、第一及び第二給電極部長各2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0275】

(F-g) シリケート処理

20

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50℃で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0276】

〔処理(G)〕

(G-a) 機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

パミスの懸濁液（比重1.1 g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

機械的粗面化処理は、研磨材のメジアン径（μm）を30 μm、ブラシ本数を4本、ブラシの回転数（rpm）を250 rpmとした。束植ブラシの材質は6・10ナイロンで、ブラシ毛の直径0.3 mm、毛長50 mmであった。ブラシは、φ300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の2本の支持ローラ（φ200 mm）の距離は300 mmであった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して10 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

30

【0277】

(G-b) アルカリエッチング処理

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

40

【0278】

(G-c) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0279】

(G-d) 陽極酸化処理

50

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各6 m、第一及び第二給電部長各3 m、第一及び第二給電極部長各2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0280】

（G-e）シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、2.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて50℃で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は10 mg/m²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0281】

〔処理（H）〕

（H-a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

パミスの懸濁液（比重1.1 g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。

機械的粗面化処理は、研磨材のメジアン径（μm）を30 μm、ブラシ本数を4本、ブラシの回転数（rpm）を250 rpmとした。束植ブラシの材質は6・10ナイロンで、ブラシ毛の直径0.3 mm、毛長50 mmであった。ブラシは、φ300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の2本の支持ローラ（φ200 mm）の距離は300 mmであった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して10 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

20

【0282】

（H-b）アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、10 g/m²であった。

【0283】

（H-c）酸性水溶液中でのデスマット処理

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

30

【0284】

（H-d）電気化学的粗面化処理

硝酸電解60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、温度35℃、硝酸10.4 g/Lの水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した電解液を用いた。交流電源波形としては、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量（C/dm²）はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で185 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

【0285】

（H-e）アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレー管により吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、0

50

・ $5 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0286】

(H-f) 酸性水溶液中でのデスマット処理

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

【0287】

(H-g) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各 6 m 、第一及び第二給電部長各 3 m 、第一及び第二給電極部長各 2.4 m ）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 $50 \text{ g} / \text{L}$ （アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）、温度 20°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0288】

(H-h) シリケート処理

非画像部の親水性を確保するため、 2.5 質量% 3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて 50°C で7秒間ディップしてシリケート処理を施した。Siの付着量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0289】

〔下塗層の形成〕

上述のように作製された支持体A～F上に、以下に示す下塗り層塗布液1を塗布した後、 80°C で15秒間乾燥し、下塗層を設けて支持体A-1～F-1とした。乾燥後の被覆量は、 $15 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。

（下塗層塗布液1）

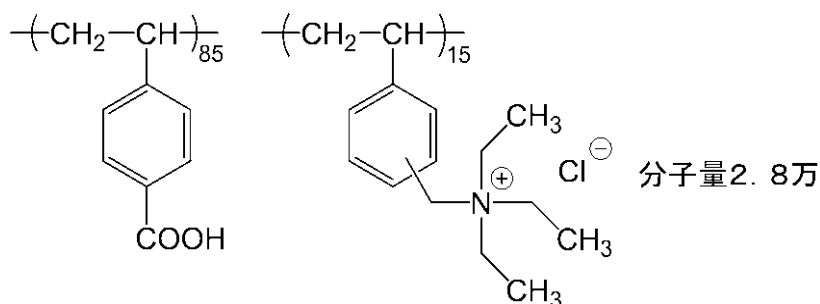
・分子量2.8万の下記共重合体（下記構造式中、括弧の右下の添え字は各構成単位の含有量（モル%）を表す）： 0.3 g

・メタノール： 100 g

・水： 1 g

【0290】

【化49】



【0291】

＜画像記録層の形成＞

得られた支持体A-1～F-1に、下記組成の下層形成用塗布液組成物（I）を、ワイヤーバーで塗布したのち、 150°C の乾燥オーブンで40秒間乾燥して塗布量を $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにし、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の上層形成用塗布液組成物（II）をワイヤーバーで塗布し上層を設けた。塗布後 150°C 、40秒間の乾燥を行い、下層と上層を合わせた塗布量が $1.2 \text{ g} / \text{m}^2$ となる平版印刷版原版を得た。

【0292】

（下層形成用塗布液組成物（I））

・表7に記載の特定高分子化合物： 3.5 部

・m, p-クレゾールノボラック（m/p比 = $6/4$ 、重量平均分子量 $6,000$ ）：

0. 6 部

- ・赤外線吸収剤（I R 色素（1）：下記構造）：0. 2 部
- ・4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン：0. 3 部
- ・テトラヒドロフタル酸：0. 4 部
- ・p-トルエンスルホン酸：0. 0 2 部
- ・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート：0. 0 6

部

- ・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの：0. 1 5 部

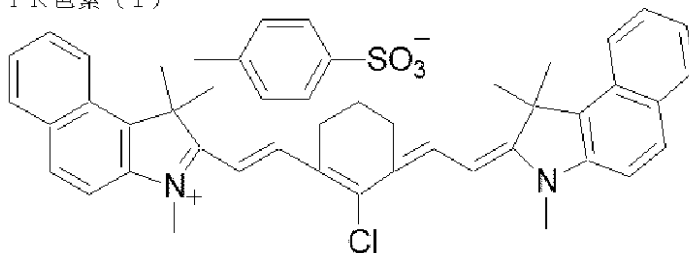
- ・フッ素系界面活性剤（メガファック F-780、大日本インキ化学工業）：0. 0 7 10 部

- ・メチルエチルケトン：3 0 部
- ・1-メトキシ-2-ブチロラクトン：1 5 部
- ・γ-ブチロラクトン：1 5 部

【0 2 9 3】

【化 5 0】

I R 色素（1）



20

【0 2 9 4】

（上層形成用塗布液組成物（II））

- ・ノボラック樹脂（m-クレゾール／p-クレゾール／フェノール＝3／2／5、Mw 8, 000）：0. 6 8 部

- ・赤外線吸収剤（I R 色素（1）：上記構造）：0. 0 4 5 部
- ・フッ素系界面活性剤（メガファック F-780、大日本インキ化学工業（株）製）： 30 0. 0 3 部

- ・メチルエチルケトン：1 5. 0 部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：3 0. 0 部
- ・1-（4-メチルベンジル）-1-フェニルピペリジニウムの5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩：0. 0 1 部

【0 2 9 5】

得られた平版印刷版原版を用いて、以下の評価を行い、結果を下記表7に示す。

<非画像部現像時間の評価>

平版印刷版原版をC r e o 社製T r e n d s e t t e r V Xにて露光エネルギーを変えてテストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士フイルム（株）製現像液 X P-D（希釈して、電導度を43mS/cmとしたもの）を仕込んだ現像浴に浸漬させ、現像温度30℃で非画像部の現像に要する時間を測定した。画像濃度が、A1支持体の画像濃度と同等となった浸漬時間を非画像部現像時間とした。非画像部現像時間が短いほど、アルカリ水溶液現像性（ハイライト再現性）が良好である。結果を表7に示す。

40

【0 2 9 6】

<耐刷性の評価>

平版印刷版原版をC r e o 社製T r e n d s e t t e rにて、ビーム強度9W、ドラム回転速度150rpmで、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士フイルム（株）製現像液X P-D（希釈して、電導度43mS/cmとしたもの）を仕込んだ富士フイルム（株）製P Sプロセッサール P 9 4 0 Hを用い、現像温度30℃、現像時

50

間 12 秒で現像を行った。これを、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて連続して印刷した。インキとしては、低品位資材のモデルとして、炭酸カルシウムを含有させた東洋特練墨インキを使用した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。枚数が多いほど耐刷性に優れるものと評価する。結果を表 7 に示す。

【0297】

<耐薬品性の評価>

実施例の平版印刷版原版を、上記耐刷性の評価と同様にして露光・現像及び印刷を行った。この際、5,000 枚印刷する毎に、クリーナー（富士フイルム（株）製、マルチクリーナー）で版面を拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。この時の耐刷性が、前述の耐刷枚数の 95% 以上 100% 以下であるものを 1、80% 以上 95% 未満であるものを 2、60% 以上 80% 未満であるものを 3、60% 未満を 4 とした。クリーナーで版面を拭く工程を加えた場合であっても、耐刷指数に変化が小さいほど耐薬品性に優れるものと評価する。結果を以下の表 7 に示す。

【0298】

【表 7】

	支持体	特定の高分子化合物	非画像部 現像時間 (秒)	耐刷性 刷了枚 数(万枚)	耐薬品性
実施例 1	A-1	PU-2	6	15	1
実施例 2	B-1	PU-2	6	15	1
実施例 3	C-1	PU-2	6	15	1
実施例 4	D-1	PU-2	6	15	1
実施例 5	E-1	PU-2	6	15	1
実施例 6	F-1	PU-2	6	15	1
実施例 7	A-1	PU-5	6	14	1
実施例 8	A-1	PU-12	5	13	1
実施例 9	A-1	PU-14	5	12	1
実施例 10	A-1	PU-17	4	12	1
実施例 11	A-1	PU-20	5	13	1
実施例 12	A-1	PT-1	5	12	2
実施例 13	A-1	PT-2	4	13	2
実施例 14	A-1	PT-3	6	13	2
実施例 15	A-1	PK-1	6	10	1
実施例 16	A-1	PK-2	7	10	1
実施例 17	A-1	PA-1	6	18	1
実施例 18	A-1	PS-1	6	18	1
比較例 1	A-1	CP-1	150	11	2
比較例 2	A-1	CP-2	150	7	3
比較例 3	A-1	CP-3	12	5	2

【0299】

<比較例 1（CP-1）の合成例>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた 3 つ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（東京化成工業（株）製）12.51 g、N-メチルピロリドン（関東化学（株）製）112.59 g を秤量し、氷冷しながら攪拌し、均一溶液とした。次いで滴下ロー

g 及び N-メチルピロリドン（関東化学（株）製）53.5 g を秤量し、溶解した後、1 時間かけて反応液へ滴下した。0～10℃で1時間攪拌後、室温で2時間反応させた。反応液を純水0.5 L、メタノール0.5 Lの混合液に滴下し、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、平均分子量76,000のバインダーポリマー（CP-1）14.8 gを得た。目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。

【0300】

<比較例2（CP-2）の合成例>

コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、1.6-ヘキサンジアミン（東京化成工業（株）製）6.97 g、N-メチルピロリドン（関東化学（株）製）53.9 g を秤量し、窒素フローしながら室温で攪拌し、均一溶液とした。次いでピリジン（関東化学（株）製）9.49 g 及び4-ジメチルアミノピリジン（東京化成工業（株）製）7.33 g を秤量し、反応液に添加し、溶解させた。次いで4.4'-オキシビス（ベンゼンスルホンクロリド）（東京化成工業（株）製）22.03 g をフラスコに添加し、室温で1時間攪拌後、60℃に昇温し、10時間反応させた。反応液を純水0.5 L、メタノール0.5 Lの混合液に滴下し、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、平均分子量52,000のバインダーポリマー（CP-2）25.5 gを得た。目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。

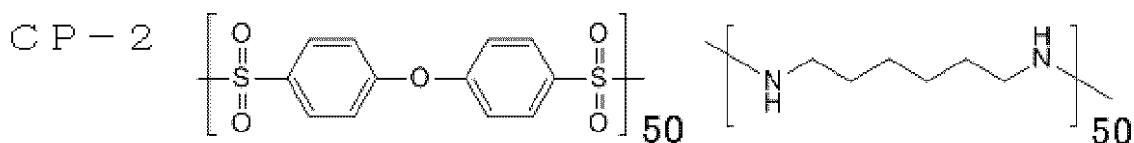
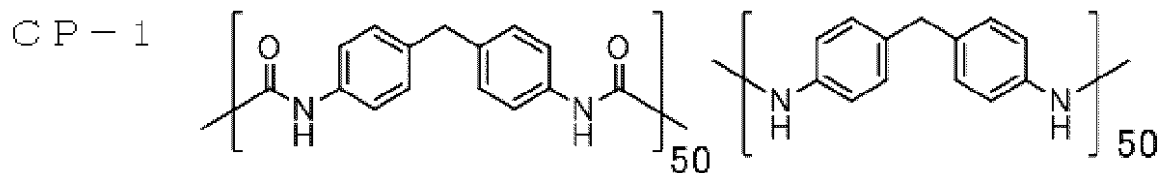
【0301】

<比較例3（CP-3）の合成例>

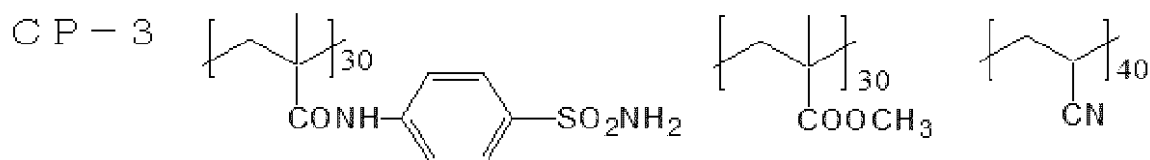
コンデンサー及び攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、N,N'-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）5.80 g を秤量し、窒素フローしながら65℃で30分攪拌した。次いで滴下ロートに4-メタクリルアミドベンゼンスルホンアミド（富士フィルムファインケミカルズ（株）製）7.21 g、メタクリル酸メチル（和光純薬工業（株）製）3.00 g、アクリロニトリル（東京化成工業（株）製）2.12 g、N,N'-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）23.0、アソビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製）0.324 を秤量し、溶解させ、2時間かけてフラスコに滴下した。更に65℃で3時間攪拌した。反応液を純水0.5 L、メタノール0.5 Lの混合液に滴下し、ポリマーを析出させた。これをろ取、洗浄、乾燥し、平均分子量53,000のバインダーポリマー（CP-3）11.2 gを得た。目的物であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、GPC（ポリスチレン換算）から確認した。

【0302】

【化 5 1】



10



【0303】

表7の結果より明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合、現像性及び耐刷性が向上していることが分かる。

20

【0304】

(実施例19～36、比較例4～6)

<支持体の作製>

実施例1～18と同様にして、支持体A～Fを作製した。

<下塗層の形成>

実施例1～18と同様にして、下塗層を有する支持体A-1～F-1を作製した。

<記録層の形成>

得られた支持体A-1～F-1に、下記組成の下層形成用塗布液組成物(III)を、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで40秒間乾燥して塗布量を1.0g/m²となるようにし、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の上層形成用塗布液組成物(IV)をワイヤーバーで塗布し上層を設けた。塗布後150℃40秒間の乾燥を行い、下層と上層を合わせた塗布量が1.2g/m²となる平版印刷版原版を得た。

30

【0305】

(下層形成用塗布液組成物(III))

・N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル=35/35/30(モル比)の共重合体(重量平均分子量6.5万):3.5部

・m,p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量6,000):0.6部

40

・赤外線吸収剤(上記IR色素(1)):0.2部

・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン:0.3部

・テトラヒドロフタル酸:0.4部

・p-トルエンスルホン酸:0.02部

・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート:0.06部

・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの:0.15部

・フッ素系界面活性剤(メガファックF-780、大日本インキ化学工業(株)製):0.07部

50

- ・メチルエチルケトン：30部
- ・1-メトキシ-2-ブチロラクトン：15部
- ・γ-ブチロラクトン：15部

【0306】

(上層形成用塗布液組成物(IV))

- ・表8に記載の特定高分子化合物：0.3部
- ・ノボラック樹脂(m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール=3/2/5、Mw8,000)：0.4部
- ・赤外線吸収剤(上記IR色素(1))：0.045部
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-780、大日本インキ化学工業(株)製)：100.03部
- ・メチルエチルケトン：15.0部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：30.0部
- ・1-(4-メチルベンジル)-1-フェニルペリジニウムの5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸塩：0.01部

【0307】

得られた各平版印刷版原版に対して、実施例1と同様の条件で評価を行った結果を下記表8に示す。

【0308】

【表8】

	支持体	特定の高分子化合物	非画像部 現像時間 (秒)	耐刷性 刷了枚数 (万枚)	耐薬品性
実施例 19	A-1	PU-2	3	12	1
実施例 20	B-1	PU-2	3	12	1
実施例 21	C-1	PU-2	3	12	1
実施例 22	D-1	PU-2	3	12	1
実施例 23	E-1	PU-2	3	12	1
実施例 24	F-1	PU-2	3	12	1
実施例 25	A-1	PU-5	4	11	1
実施例 26	A-1	PU-12	2	11	1
実施例 27	A-1	PU-14	2	11	1
実施例 28	A-1	PU-17	2	11	1
実施例 29	A-1	PU-20	3	11	1
実施例 30	A-1	PT-1	4	9	2
実施例 31	A-1	PT-2	2	9	2
実施例 32	A-1	PT-3	3	9	2
実施例 33	A-1	PK-1	3	8	1
実施例 34	A-1	PK-2	3	8	1
実施例 35	A-1	PA-1	3	15	1
実施例 36	A-1	PS-1	3	15	1
比較例 4	A-1	CP-1	150	9	2
比較例 5	A-1	CP-2	100	7	3
比較例 6	A-1	CP-3	18	4	2

【0309】

表8の結果より明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合、耐薬品性、現像性、耐刷性が向上していることが分かる。

【0310】

(実施例37～54、比較例7～9)

＜支持体の作製＞

実施例1～18と同様にして、支持体A～Fを作製した。

【0311】

＜下塗層の形成＞

上述のように作製された支持体A～F上に、以下に示す下塗層塗布液2を塗布した後、80℃で15秒間乾燥し、下塗層を設けて支持体A-1～F-1とした。乾燥後の被覆量は、15mg/m²であった。

(下塗層塗布液2)

- ・β-アラニン：0.5部
- ・メタノール：9.5部
- ・水：5部

10

【0312】

＜記録層の形成＞

得られた支持体A-1～F-1に、下記組成の下層形成用塗布液組成物(V)を、塗布量が1.5g/m²となるようワイヤーバーで塗布したのち、160℃の乾燥オーブンで40秒間乾燥し、直ちに17～20℃の冷風で支持体の温度が35℃になるまで冷却し、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の上層形成用塗布液組成物(VI)を塗布量が0.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布したのち、130℃で40秒間乾燥し、更に20～26℃の風で徐冷し、上層を設け、平版印刷版原版を得た。

20

【0313】

(下層形成用塗布液組成物(V))

- ・表9に記載の特定高分子化合物：0.8部
- ・赤外線吸収剤(IR色素(1)：上記構造)：0.017部
- ・クリスタルヴァイオレット(保土ヶ谷化学(株)製)：0.017部
- ・メガファックF-177(DIC(株)製、フッ素系界面活性剤)：0.015部
- ・γ-ブチロラクトン：10部
- ・メチルエチルケトン：10部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8部

30

【0314】

(上層形成用塗布液組成物(VI))

- ・スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマー(組成比69mol%/25mol%/6mol%、重量平均分子量45,000)：20部
- ・アルカリ可溶性樹脂：下記ポリウレタン1：10部
- ・エチルバイオレット：0.03部
- ・メガファックF-177(DIC(株)製、フッ素系界面活性剤)：0.05部
- ・3-ペンタノン：60部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル-2-アセテート：8部

40

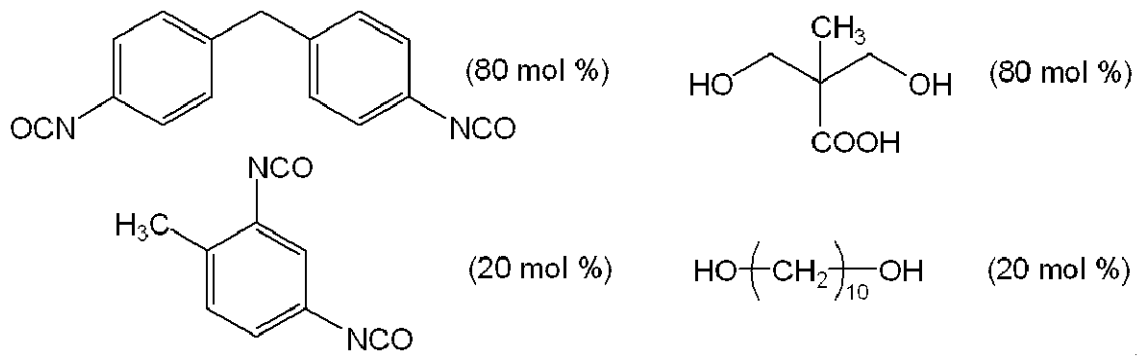
【0315】

(ポリウレタン1)

下記式で表されるジイソシアネート化合物とジオール化合物とを1：1のモル比となるように重合させた(重量平均分子量36,000)

【0316】

【化 5 2】



10

【0 3 1 7】

得られた平版印刷版原版に対して、現像処理に下記特定現像液 A を用いた以外は実施例 1 と同様の条件で評価を行った。結果を下記表 9 に示す。

【0 3 1 8】

(特定現像液 A の組成)

- ・ 水：7 9 6 部
- ・ 炭酸ナトリウム：1 2 . 8 部
- ・ 炭酸水素原子ナトリウム：7 . 0 部
- ・ グルコン酸ナトリウム：1 5 . 5 部
- ・ ソフトゾリン L P B - R (3 0 % 水溶液)：1 5 4 . 0 部
- ・ ソフトゾリン L A O (3 0 % 水溶液)：3 8 . 0 部
- ・ エチレンジアミンジサクシネート：6 . 7 部

20

p H 9 . 8 5

【0 3 1 9】

【表 9】

	支持体	特定の高分子化合物	非画像部 現像時間 (秒)	耐刷性 刷了枚数 (万枚)	耐薬品性
実施例 37	A-1	PU-2	6	18	1
実施例 38	B-1	PU-2	6	18	1
実施例 39	C-1	PU-2	6	18	1
実施例 40	D-1	PU-2	6	18	1
実施例 41	E-1	PU-2	6	18	1
実施例 42	F-1	PU-2	6	18	1
実施例 43	A-1	PU-5	8	18	1
実施例 44	A-1	PU-12	4	17	1
実施例 45	A-1	PU-14	4	16	1
実施例 46	A-1	PU-17	4	16	1
実施例 47	A-1	PU-20	5	15	1
実施例 48	A-1	PT-1	4	13	2
実施例 49	A-1	PT-2	4	14	2
実施例 50	A-1	PT-3	4	14	2
実施例 51	A-1	PK-1	5	11	1
実施例 52	A-1	PK-2	5	11	1
実施例 53	A-1	PA-1	6	20	1
実施例 54	A-1	PS-1	6	20	1
比較例 7	A-1	CP-1	150	12	2
比較例 8	A-1	CP-2	100	10	3
比較例 9	A-1	CP-3	25	8	2

【0320】

表 9 の結果より明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合、耐薬品性、
現像性、耐刷性が向上していることが分かる。

【0321】

(実施例 55～72、比較例 10～12)

<支持体の作製>

実施例 1～18 と同様にして、支持体 A～F を作製した。

<下塗層の形成>

実施例 37～54 と同様にして、下塗層を有する支持体 A-1～F-1 を作製した。

【0322】

<記録層の形成>

得られた支持体 A-1～F-1 に、下記組成の下層形成用塗布液組成物 (VII) を、塗
布量が 1.5 g/m^2 となるようワイヤーバーで塗布したのち、 160°C の乾燥オーブン
で 40 秒間乾燥し、直ちに $17\sim 20^\circ\text{C}$ の冷風で支持体の温度が 35°C になるまで冷却し
、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の上層形成用塗布液組成物 (VIII) を塗布量
が 0.5 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布したのち、 130°C で 40 秒間乾燥し、
更に $20\sim 26^\circ\text{C}$ の風で徐冷し、上層を設け、平版印刷版原版を得た。

【0323】

(下層形成用塗布液組成物 (VII))

・N-フェニルマレイミド/メタクリル酸/メタクリルアミドコポリマー

(共重合比 $60 \text{ mol}\%$ / $15 \text{ mol}\%$ / $25 \text{ mol}\%$ 、重量平均分子量 = 50,000)
: 0.8 部

- ・赤外線吸収剤（IR色素（1）：上記構造）：0.017部
- ・クリスタルヴァイオレット（保土ヶ谷化学（株）製）：0.017部
- ・メガファックF-177（DIC（株）製、フッ素系界面活性剤）：0.015部
- ・γ-ブチロラクトン：10部
- ・メチルエチルケトン：10部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール：8部

【0324】

（上層形成用塗布液組成物（VIII））

- ・表10に記載の特定高分子化合物：20部
- ・アルカリ可溶性樹脂：上記ポリウレタン1：10部
- ・エチルバイオレット：0.03部
- ・メガファックF-177（DIC（株）製、フッ素系界面活性剤）：0.05部
- ・3-ペンタノン：60部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル-2-アセテート：8部

【0325】

得られた各平版印刷版原版に対して、実施例37～54と同様の条件で評価を行った結果を下記表10に示す。

【0326】

【表10】

	支持体	特定の高分子化合物	非画像部 現像時間 (秒)	耐刷性 刷了枚数 (万枚)	耐薬品性
実施例 55	A-1	PU-2	5	15	1
実施例 56	B-1	PU-2	5	15	1
実施例 57	C-1	PU-2	5	15	1
実施例 58	D-1	PU-2	5	15	1
実施例 59	E-1	PU-2	5	15	1
実施例 60	F-1	PU-2	5	15	1
実施例 61	A-1	PU-5	6	15	1
実施例 62	A-1	PU-12	4	14	1
実施例 63	A-1	PU-14	4	14	1
実施例 64	A-1	PU-17	4	13	1
実施例 65	A-1	PU-20	4	13	1
実施例 66	A-1	PT-1	3	12	2
実施例 67	A-1	PT-2	3	12	2
実施例 68	A-1	PT-3	3	12	2
実施例 69	A-1	PK-1	4	11	1
実施例 70	A-1	PK-2	4	11	1
実施例 71	A-1	PA-1	4	18	1
実施例 72	A-1	PS-1	4	18	1
比較例 10	A-1	CP-1	120	11	2
比較例 11	A-1	CP-2	120	9	3
比較例 12	A-1	CP-3	16	6	2

【0327】

表10の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合、耐薬品性、現像性、耐刷性が向上していることが分かる。

【0328】

（実施例73～90、比較例13～15）

<支持体の作製>

実施例1～18と同様にして、支持体A～Fを作製した。

<下塗層の形成>

実施例1～18と同様にして、下塗層を有する支持体A-1～F-1を作製した。

【0329】

<記録層の形成>

得られた支持体A-1～F-1に、下記組成の塗布液組成物(IX)を、ワイヤーバーで塗布したのち、140℃の乾燥オーブンで50秒間乾燥して塗布量を1.0g/m²となる平版印刷版原版を得た。

【0330】

10

(塗布液組成物(IX))

- ・m,p-クレゾールノブラック(m/p比=6/4、重量平均分子量5,000):0.474部
- ・表11に記載の特定高分子化合物:2.37部
- ・赤外線吸収剤(上記IR色素(1)):0.155部
- ・2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート:0.03部
- ・テトラヒドロ無水フタル酸:0.19部
- ・エチルバイオレット対イオンを6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの:0.11部
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-780、大日本インキ化学工業(株)製):0.07部
- ・p-トルエンスルホン酸:0.008部
- ・ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン:0.13部
- ・3,3'-チオジプロピオン酸ジミリスチル:0.04部
- ・ラウリルステアレート:0.02部
- ・γ-ブチラクトン:1.3部
- ・メチルエチルケトン:2.4部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール:1.1部

20

【0331】

30

得られた平版印刷版原版に対して、現像処理に富士フイルム(株)製現像液LH-D Sを用いた以外は実施例1と同様の条件で評価を行った結果を下記表11に示す。

【0332】

【表 1 1】

	支持体	特定の高分子 化合物	非画像部 現像時間 (秒)	耐刷性 刷了枚数 (万枚)	耐薬品性
実施例 73	A-1	PU-2	5	13	1
実施例 74	B-1	PU-2	5	13	1
実施例 75	C-1	PU-2	5	13	1
実施例 76	D-1	PU-2	5	13	1
実施例 77	E-1	PU-2	5	13	1
実施例 78	F-1	PU-2	5	13	1
実施例 79	A-1	PU-5	6	13	1
実施例 80	A-1	PU-12	4	12	1
実施例 81	A-1	PU-14	4	12	1
実施例 82	A-1	PU-17	4	12	1
実施例 83	A-1	PU-20	4	11	1
実施例 84	A-1	PT-1	3	11	2
実施例 85	A-1	PT-2	3	11	2
実施例 86	A-1	PT-3	3	11	2
実施例 87	A-1	PK-1	4	10	1
実施例 88	A-1	PK-2	4	10	1
実施例 89	A-1	PA-1	4	16	1
実施例 90	A-1	PS-1	4	16	1
比較例 13	A-1	CP-1	120	11	2
比較例 14	A-1	CP-2	120	8	3
比較例 15	A-1	CP-3	25	6	2

【0 3 3 3】

表 1 1 の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合、耐薬品性現像性、耐刷性が向上していることが分かる。

フロントページの続き

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開平10-186640 (JP, A)
特開平11-327129 (JP, A)
特開2005-099138 (JP, A)
特開2005-091429 (JP, A)
特開2000-003040 (JP, A)
特開2004-043688 (JP, A)
国際公開第2005/000933 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0225696 (US, A1)
ポーランド国特許発明第99753 (PL, B1)
特開2013-047782 (JP, A)
特開2013-218315 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42
Caplus/REGISTRY (STN)