

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 26 年 3 月 6 日 (2014.3.6)

【公開番号】特開 2012-194535 (P2012-194535A)

【公開日】平成 24 年 10 月 11 日 (2012.10.11)

【年通号数】公開・登録公報 2012-041

【出願番号】特願 2012-13295 (P2012-13295)

【国際特許分類】

G 0 3 F 7/038 (2006.01)

G 0 3 F 7/11 (2006.01)

G 0 3 F 7/00 (2006.01)

G 0 3 F 7/32 (2006.01)

C 0 8 F 220/60 (2006.01)

C 0 8 F 230/02 (2006.01)

C 0 8 F 220/38 (2006.01)

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

【 F I 】

G 0 3 F 7/038 5 0 1

G 0 3 F 7/11 5 0 3

G 0 3 F 7/00 5 0 3

G 0 3 F 7/32

G 0 3 F 7/11 5 0 1

C 0 8 F 220/60

C 0 8 F 230/02

C 0 8 F 220/38

C 0 8 F 8/00

B 4 1 N 1/14

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 1 月 22 日 (2014.1.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、

該支持体上に設けられた感光層と、

前記支持体と前記感光層との間に任意に設けられてもよいその他の層を含み；

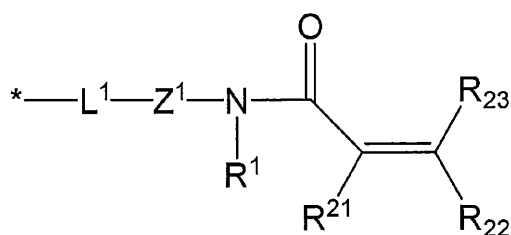
前記支持体と接する前記感光層または前記その他の層が、(A) 共重合体を含み、

前記 (A) 共重合体が、

(a 1) 下記一般式 (a 1 - 1) で表される構造を側鎖に有する繰返し単位と、

(a 2) 下記一般式 (a 2 - 1) および (a 2 - 2) で表される構造の少なくとも 1 つを側鎖に有する繰返し単位とを有することを特徴とする平版印刷版原版。

一般式 $(a-1)$



(一般式 (a 1 - 1) 中、L¹は単結合、炭素数 6 ~ 14 の 2 価の芳香族基、-C(=O)-O-、または -C(=O)-NR²- (R²は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す)を表す。Z¹はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 2-ナフタレン基、1, 5-ナフタレン基およびこれらの 2 価の連結基の 2 つ以上が -O- もしくは -S- によって連結した基を表す。R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基を表す。R²¹、R²² および R²³ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。* は共重合体の主鎖と連結する部位を表す。)

$$\begin{array}{ccc} \text{*—Y}^{21} & \text{P} & \text{OM}^2 \\ & \parallel & \\ & \text{O} & \\ & | & \\ & \text{OM}^1 & \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{ccc} \text{*—Y}^{22} & \text{O—P} & \text{OM}^4 \\ & \parallel & \\ & \text{O} & \\ & | & \\ & \text{OM}^3 & \end{array}$$

(a2-1) (a2-2)

(式(a2-1)および(a2-2)中、 $M^1 \sim M^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子またはアンモニウムを表す。 Y^{21} および Y^{22} は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

前記感光層が（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）重合性化合物、（Ｄ）バインダーおよび（Ｅ）色素を含むことを特徴とする請求項１に記載の平版印刷版原版。

前記（Ａ）共重合体を、前記その他の層に含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

前記一般式 (a 1 - 1) における Z¹ が、炭素数 1 ~ 14 のアルキレン基、または、連結鎖長が 1 ~ 14 原子であって 2 以上のアルキレン基が酸素原子連結基を介して連結している 2 価の連結基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版 (但し、前記アルキレン基はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい)。

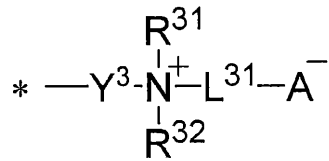
前記一般式 (a 2 - 1) および一般式 (a 2 - 2) 中、 M ¹ ~ M ⁴ がそれぞれ独立に水素原子を表すことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

前記（Ａ）共重合体が、さらに（a3）親水性基を側鎖に含有する繰返し単位、を有することを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記 (a 3) 親水性基を側鎖に含有する繰り返し単位に含まれる親水性基が、下記一般式 (a 3 - 1) または一般式 (a 3 - 2) で表される双性イオン構造を有する基であることを特徴とする請求項 6 に記載の平版印刷版原版。

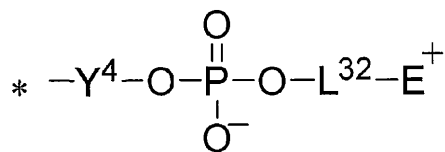
【化 3】



(a3-1)

(一般式 (a 3 - 1) 中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 R^{31} と R^{32} は互いに連結し、環構造を形成してもよく、 L^{31} は、連結基を表し、 A^- は、アニオンを有する構造を表す。 Y^3 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は共重合体の主鎖と連結する部位を表す。)

【化 4】



(a3-2)

(上記一般式 (a 3 - 2) 中、 L^{32} は連結基を表し、 E^+ は、カチオンを有する構造を表す。 Y^4 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は共重合体の主鎖と連結する部位を表す。)

【請求項 8】

前記双性イオン構造を有する基が、前記一般式 (a 3 - 1) で表されることを特徴とする、請求項 7 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

前記一般式 (a 3 - 1) 中、 A^- がスルホナートであることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、露光した前記平版印刷版原版を、pH が 2 ~ 14 の現像液の存在下で、非露光部の前記感光層を除去する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【請求項 11】

前記感光層の前記支持体とは反対側の表面上に、保護層を形成する工程を含み；

前記現像工程において、さらに界面活性剤を含有する前記現像液の存在下、非露光部の感光層と前記保護層とを同時に除去する工程を含む (但し、水洗工程を含まない)、ことを特徴とする請求項 10 に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項 12】

前記現像液の pH を、2.0 ~ 10.0 に制御する工程を含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の平版印刷版原版を、画像様に露光する工程と、

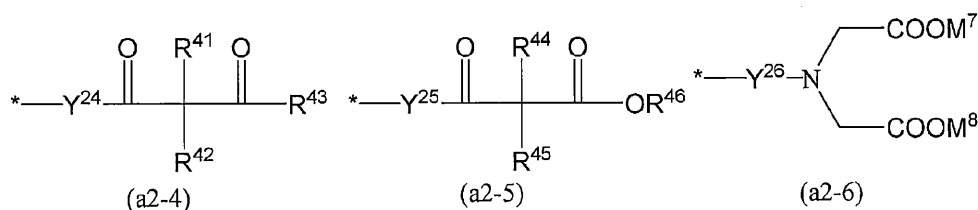
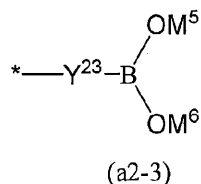
【請求項 14】

(a 2) 一般式 (a 2 - 1)、(a 2 - 2)、(a 2 - 3)、(a 2 - 4)、(a 2 - 5) および (a 2 - 6) で表される構造の少なくとも 1 つを側鎖に有する繰り返し単位と

【化 5】

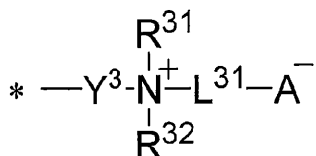
$$* - L^1 - Z^1 - N(R^1) - C(=O) - C(R^{21}) = C(R^{22})(R^{23})$$

【化 6】



(式中、 $M^1 \sim M^8$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属に含まれる金属原子またはアンモニウムを表す。 $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $Y^{21} \sim Y^{26}$ は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

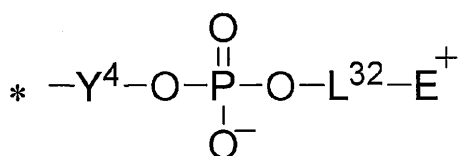
【化 7】



(a3-1)

(一般式 (a3-1) 中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 R^{31} と R^{32} は互いに連結し、環構造を形成してもよく、 L^{31} は、連結基を表し、 A^- は、アニオンを有する構造を表す。 Y^3 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

【化 8】



(a3-2)

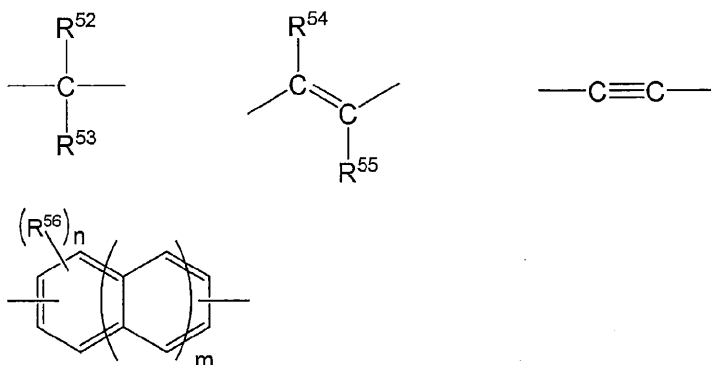
(上記一般式 (a3-2) 中、 L^{32} は連結基を表し、 E^+ は、カチオンを有する構造を表す。 Y^4 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 $*$ は高分子化合物の主鎖と連結する部位を表す。)

【請求項 15】

前記一般式 (a1) で表される構造を有する繰り返し単位の Z^1 が、下記群 A から選ばれることを特徴とする、請求項 14 に記載の共重合体。

【化 9】

(群 A)



(群 A 中、 $R^{51} \sim R^{55}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基またはシアノ基を表す。 R^{56} はそれぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基またはシアノ基を表し、 n はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 m は 0 ~ 2 の整数を表す。 R^{56} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

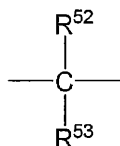
【請求項 16】

前記一般式 (a 1) で表される構造を有する繰り返し単位の Z^1 が、下記群Bから選ばれることを特徴とする、請求項 1 4 または 1 5 に記載の共重合体。

【化 1 0】

(群 B)

-O-, -S-, -N (R⁵¹) -,



(群 B 中、R⁵¹ ~ R⁵³ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基またはシアノ基を表す。)

【請求項 1 7】

前記 (a 2) の繰り返し単位が、前記一般式 (a 2 - 1) または一般式 (a 2 - 2) で表される構造の側鎖を有することを特徴とする請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項 1 8】

前記 (a 3 ') の繰り返し単位における双性イオン構造を有する側鎖が、前記一般式 (a 3 - 1) で表される構造である、請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項 1 9】

前記一般式 (a 3 - 1) 中、A₁ がスルホナートであることを特徴とする請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項 2 0】

(a 0) 下記一般式 (a 1 - 0) で表される構造を側鎖に有する繰り返し単位と；

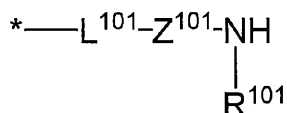
前記 (a 2) 前記一般式 (a 2 - 1)、(a 2 - 1)、(a 2 - 3)、(a 2 - 4)、(a 2 - 5) および (a 2 - 6) のいずれかの構造を側鎖に有する繰り返し単位と；

前記 (a 3 ') 前記一般式 (a 3 - 1) または (a 3 - 2) で表される双性イオン構造を側鎖に有する繰り返し単位と、を含有するポリマーに対して；

下記一般式 (b - 1) または一般式 (b - 2) で表される化合物を反応させることによって、前記 (a 1) 前記一般式 (a 1 - 1) で表される構造を側鎖に有する繰り返し単位を導入することを特徴とする、請求項 1 4 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

一般式 (a 1 - 0)

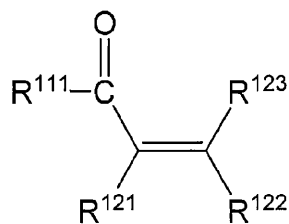
【化 1 1】



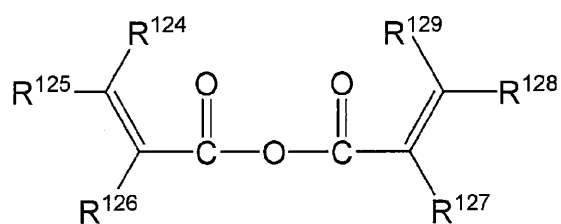
(一般式 (a 1 - 0) 中、L¹⁰¹ は単結合、炭素数 6 ~ 1 4 の 2 価の芳香族基、- C (= O) - O -、または - C (= O) - N R¹⁰² - (R¹⁰² は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す) を表す。Z¹⁰¹ は炭素数 1 ~ 1 4 の 2 価の脂肪族基、炭素数 6 ~ 1 4 の 2 価の芳香族基、- NH -、- O -、- S - およびこれらの組合せからなる 2 価の連結基 (但し両末端は - NH -、- O - または - S - ではなく、前記 L¹ が炭素数 6 ~ 1 4 の 2 価の芳香族基である場合には Z¹ は炭素数 6 ~ 1 4 の 2 価の芳香族基ではない) を表し、前記 2 価の脂肪族基、2 価の芳香族基および - NH - は、水素原子に換えて置換基を有していてもよい。R¹⁰¹ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基を表す。* は共重合体の主鎖と連結する部位を表す。)

【化 1 2】

一般式 (b-1)



一般式 (b-2)



(一般式 (b-1) 及び (b-2) 中、 R^{111} はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 の置換基を有してもよいアルコキシ基、または $-\text{OSOR}^{112}$ を表す。 R^{112} は、炭素数 1 ~ 8 の置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $\text{R}^{121} \sim \text{R}^{129}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。)