

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281130号  
(P5281130)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl. F 1  
**B 4 1 N 3/08 (2006.01)** B 4 1 N 3/08 1 0 1

請求項の数 10 (全 47 頁)

|              |                              |           |                   |
|--------------|------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2011-187660 (P2011-187660) | (73) 特許権者 | 306037311         |
| (22) 出願日     | 平成23年8月30日(2011.8.30)        |           | 富士フイルム株式会社        |
| (65) 公開番号    | 特開2013-31986 (P2013-31986A)  |           | 東京都港区西麻布2丁目26番30号 |
| (43) 公開日     | 平成25年2月14日(2013.2.14)        | (74) 代理人  | 100092093         |
| 審査請求日        | 平成24年12月12日(2012.12.12)      |           | 弁理士 辻居 幸一         |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-148891 (P2011-148891) | (74) 代理人  | 100082005         |
| (32) 優先日     | 平成23年7月5日(2011.7.5)          |           | 弁理士 熊倉 禎男         |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      | (74) 代理人  | 100084663         |
|              |                              |           | 弁理士 箱田 篤          |
|              |                              | (74) 代理人  | 100093300         |
|              |                              |           | 弁理士 浅井 賢治         |
|              |                              | (74) 代理人  | 100119013         |
|              |                              |           | 弁理士 山崎 一夫         |
|              |                              | (74) 代理人  | 100123777         |
|              |                              |           | 弁理士 市川 さつき        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用湿し水組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の親水性基を有する星型ポリマーを含有することを特徴とする平版印刷用湿し水組成物。

【請求項2】

星型ポリマーが、3分岐以上10分岐以下の星型ポリマーである、請求項1に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項3】

星型ポリマーが、スルフィド結合を介して中心骨格からポリマー鎖が3分岐以上10分岐以下で分岐している、請求項1又は2に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項4】

星型ポリマーが、多官能チオールが存在下でエチレン性不飽和モノマーを重合させることにより得られる、スルフィド結合を介して中心骨格からポリマー鎖が3分岐以上10分岐以下で分岐しているポリマーである、請求項3に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項5】

星型ポリマーが、更に少なくとも一種の支持体吸着性基を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項6】

星型ポリマーの支持体吸着性基が、ホスホン酸基及びその塩、リン酸エステル基及びその塩、並びに、カルボン酸基及びその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基であ

る、請求項 5 に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項 7】

前記の星型ポリマーの親水性基がスルホン酸基及びその塩、アミド基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、硫酸モノエステル基及びその塩、スルホンアミド基、アミノ基、硫酸モノアミド基及びその塩、並びに、ベタイン構造よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の基である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項 8】

星型構造を有さない水溶性ポリマーを含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項 9】

星型構造を有さない水溶性ポリマーが、アラビアガム、繊維素誘導体及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、水溶性大豆多糖類、澱粉、澱粉誘導体、プルラン及びプルラン誘導体、ゼラチン、並びに、大豆から抽出されるヘミセルロースよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子化合物である、請求項 8 に記載の平版印刷用湿し水組成物。

【請求項 10】

濃縮湿し水組成物である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項の平版印刷用湿し水組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷用湿し水組成物に関し、さらに具体的にはオフセット印刷方法に使用される、平版印刷用湿し水組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷は水と油が本質的に混じり合わない性質を利用した印刷方式であり、印刷版面は水を受容し油性インキを反撥する非画像領域と、水を反撥し油性インキを受容する画像領域からなる。非画像領域を湿し水が湿潤することで画像領域との界面化学的な差が拡大し、非画像領域のインキ反撥性と画像領域のインキ受容性とを増大する。

平版印刷機は通常、オフセット印刷方式になっており、版上にインキと湿し水が供給され、画像部にインキが付着し、非画像部に湿し水が付着することによって画像が形成され、その版上の画像がブランケットに転移し、更にブランケットから紙に転移することによって印刷されている。

【0003】

従来の湿し水としては、重クロム酸塩、リン酸塩、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等のコロイド物質等を添加した水溶液が知られている。しかしこれらの化合物を含むだけでは、版の非画像部が均一に濡れ難く、このため印刷物が汚れたり、また湿し水の供給量を調節するのに相当の熟練を要するなどの問題があった。

この欠点を改良するため、イソプロピルアルコールを約 20 ~ 25 % 加えた水溶液を湿し水として用いるダールグレン方式が提案されている。しかし、イソプロピルアルコールは蒸発し易いために、湿し水中の濃度を一定に保つための特殊な装置が必要である。また、イソプロピルアルコールは不快臭があり、作業環境上好ましくない。

【0004】

近年、イソプロピルアルコールを含有しない湿し水として例えば、特定のプロピレングリコール系化合物を含有する湿し水 (特許文献 1 参照)、また、エチレンジアミンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加した化合物を含有する湿し水 (特許文献 2 及び 3 参照)、ジエチレントリアミンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加した化合物を含む湿し水 (特許文献 4 参照) が提案されている。また、特許文献 5 には、湿し水などに使用する印刷薬品として、平版印刷版支持体表面に吸着可能な吸着性基及びスルホン酸基を有する水溶性高分子を含有する印刷薬品が記載されている。また、特許

10

20

30

40

50

文献6には、長時間連続印刷を行うと、インキ成分と紙成分がブランケット上の非画像部に次第に堆積するという所謂ブランケットパイリングの問題を解決するために、ジオール系化合物を添加することが提案されている。

一方、平版印刷作業中の問題として、非画像部に汚れが発生する問題があり、具体的には、休憩などの諸事情のためしばらく印刷機を停止した後、印刷再開時に非画像部に微点状の汚れが発生することがある(この汚れをストップ汚れと称している)。従って、平版印刷の刷り出し(印刷開始時)あるいは再開時における非画像部の汚れを防止し、払い枚数を出来る限り少なくすることが望ましい。

非画像部の汚れを防止するために、湿し水中の添加剤濃度等を高くすることも考えられるが、湿し水濃度を高くすると、画像部において水量が増えるため、インク濃度が低下し、その結果、印刷品質の低下などが起こりうる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-138655号公報

【特許文献2】特開2007-50665号公報

【特許文献3】特開2007-168124号公報

【特許文献4】特開2007-55182号公報

【特許文献5】特開2007-38483号公報

【特許文献6】特開2009-234247号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来問題となっている非画像部の版面の汚れの発生をできうる限り防止する手段、及び非画像部の版面の汚れに起因する不都合を軽減し、効率よく高品質の印刷物を提供できる手段が求められており、これらの手段として湿し水組成物の観点から工夫することが考えられる。

本発明の目的は、平版印刷版の非画像部の汚れ防止性に優れた平版印刷用湿し水組成物を提供することである。本発明の目的はまた、印刷の刷り出し時の非画像部の汚れや、印刷機を停止した後、印刷再開時に版面の非画像部の汚れに起因するいわゆるストップ汚れを軽減し、効率よく高品質の印刷が達成できる、平版印刷用湿し水組成物を提供することである。

本発明の更なる目的は、湿し水中の成分濃度を上昇させた場合においても、画像部においてインク濃度の低下が起こりにくく、高品質の印刷が達成できる、平版印刷用湿し水組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、平版印刷用湿し水組成物に特定のポリマーを含ませることにより、上記課題が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

従って本発明は、少なくとも1種の親水性基を有する星型ポリマーを含有することを特徴とする平版印刷用湿し水組成物である。

前記星型ポリマーとして、更に少なくとも1種の支持体吸着性基を有するものも好ましい。

【0008】

前記星型ポリマーは、3分岐以上10分岐以下の星型ポリマーが好ましく使用できる。

星型ポリマーの具体的構造として、スルフィド結合を介して中心骨格からポリマー鎖が3分岐以上10分岐以下で分岐しているものがあり、さらに具体的に、多官能チオールの存在下でエチレン性不飽和モノマーを重合させることにより得られる、スルフィド結合を介して中心骨格からポリマー鎖が3分岐以上10分岐以下で分岐している星型ポリマーがある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明の星型ポリマーにおける少なくとも1種の親水性基の例として、スルホン酸基及びその塩、アミド基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、硫酸モノエステル基及びその塩、スルホンアミド基、アミノ基、硫酸モノアミド基及びその塩、並びに、ペタイン構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基が挙げられる。

星型ポリマーにある支持体吸着性基の例として、ホスホン酸基及びその塩、リン酸エステル基及びその塩、並びに、カルボン酸基及びその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基が挙げられる。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の好ましい実施態様として、星型構造を有さない水溶性ポリマーを含有する平版印刷用湿し水組成物が挙げられる。該星型構造を有さない水溶性ポリマーとして、アラビアガム、繊維素誘導体及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、水溶性大豆多糖類、澱粉、澱粉誘導体、プルラン及びプルラン誘導体、ゼラチン、並びに、大豆から抽出されるヘミセルロースよりなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性高分子化合物が挙げられる。

本発明はさらに、上記特徴を有する濃縮湿し水組成物の形態である平版印刷用湿し水組成物にも向けられている。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の平版印刷用湿し水組成物は、平版印刷版の非画像部の汚れ防止性に優れている。

本発明の平版印刷用湿し水組成物によれば、印刷作業中、印刷機を停止した後、印刷再開時に非画像部の汚れに起因するいわゆるストップ汚れを軽減し、効率よく高品質の印刷物を提供することができる。具体的には、本発明の平版印刷用湿し水組成物によれば、いわゆる損紙が少なくすむ印刷作業を行うことができる。ここで損紙とは、印刷開始から、印刷物において非画像部から完全にインキがなくなるまでに要する印刷枚数をさす。本発明の平版印刷用湿し水組成物によれば、印刷作業中、印刷機を停止した後、印刷再開時に、少ない損紙で良好な印刷物を提供することができる。

また、非画像部の汚れを防止するために、湿し水中の添加剤濃度等を高くした場合にも、画像部におけるインク濃度の低下を防止し、その結果、高品質の印刷物を提供することができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 2 】

以下に本発明の平版印刷用湿し水組成物の成分を説明する。

## 〔 I 〕 星型ポリマー

本発明に用いられる星型ポリマーとは、分岐高分子の一種で、特に1点で3本以上の鎖状高分子が結合している構造を有しているポリマーである。

本発明に用いられる星型ポリマーの構造を、中心骨格Aとポリマー鎖P1とからなるものとして模式的に例示すると、以下のようになる。すなわち複数のポリマー鎖P1の片末端が、中心骨格Aに結合している構造を有していて、分岐度は3～10が適当である。

## 【 0 0 1 3 】

10

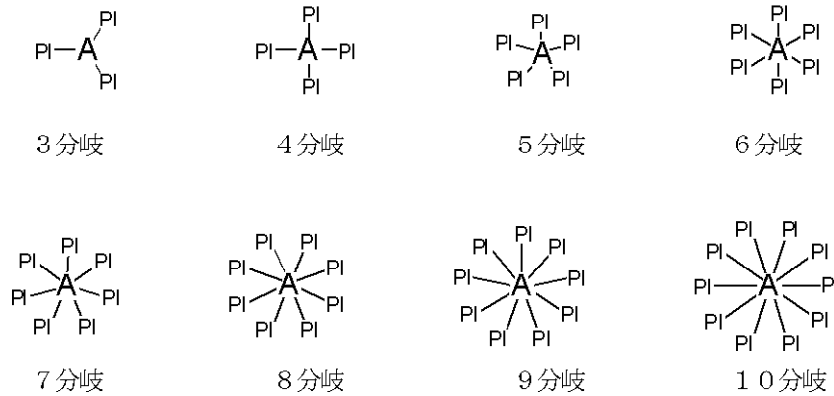
20

30

40

## 【化1】

FIG. 1



10

## 【0014】

本発明に用いられる星型ポリマーは、上記の如き構造を有している限り、何れの星型ポリマーでも使用することができる。

かかる星型ポリマーとしては、「新実験化学講座 高分子化学I」社団法人 日本化学会編集 p208～210に記載のカップリング法やアニオン生長法により得られる星型ポリマーや、特開平10-279867号公報に記載のジチオカルバメート基を含有する化合物及び/又はザンテート基を含有する化合物を開始剤として、光照射下に重合反応を行う合成方法により得られる星型ポリマーや、多官能チオールを連鎖移動剤として使用し、通常のラジカル重合により得られる星型ポリマーが挙げられる。

20

## 【0015】

本発明の星型ポリマーとしては、合成の容易さと得られるポリマーの性能の観点から、多官能チオールの存在下でエチレン性不飽和モノマーを重合させることにより得られる、スルフィド結合を介して中心骨格からポリマー鎖が分岐しているポリマーであることが好ましい。すなわち、中心骨格として3官能性以上のチオールの残基であるハブ部分(hub portion)を有するものが好ましい。理想化された構造においては、ハブ中の各々のチオ部分から付加重合体の主鎖が伸びている。従ってチオ部分から3本以上の主鎖が伸びている。すなわち、中心骨格Aは下記一般式(1)で表される構造であることが好ましい。

30

## 【0016】

## 【化2】

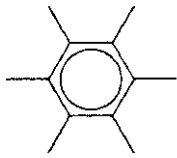
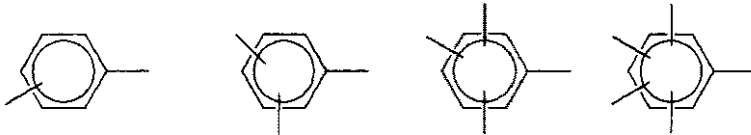
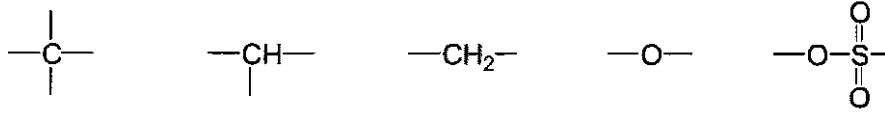


ここで、 $A_1$ はn価の有機基であり、nは3以上の整数である。 $A_1$ の具体例としては、下記の構造又はこれらの構造が複数組み合わせさせてn価の構成される有機基を挙げることができる。nは3～10の整数が好ましく、3～8の整数がより好ましく、4～8の整数が特に好ましい。

40

## 【0017】

## 【化 3】



多価ナフタレン、多価アントラセン



10

## 【0018】

(スルフィド結合を介してポリマー鎖が分岐しているポリマーの中心骨格)

本発明の星型ポリマーの合成に用いられる多官能チオールは、1分子内に複数個のチオール基を有する化合物であれば何でも好適に使用することができるが、3官能以上10官能以下の多官能チオールが好ましく、3官能以上8官能以下のチオールがより好ましく、4官能以上8官能以下のチオールが特に好ましい。

かかる多官能チオールの例として、以下の(化合物A)~(化合物F)が挙げられる。

## 【0019】

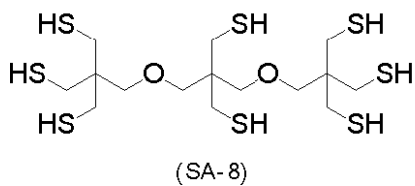
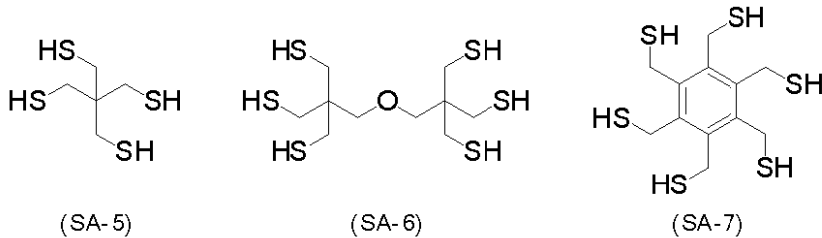
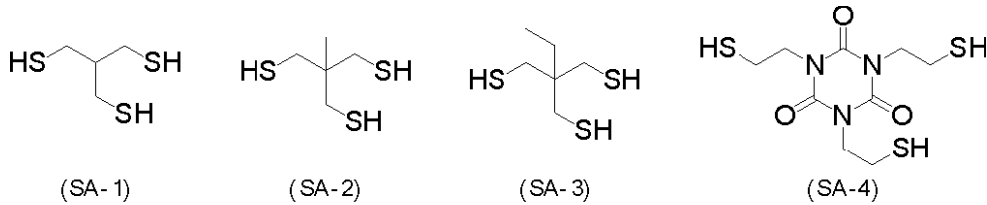
(化合物A)

化合物Aは、ハロゲン化物、アルコールのスルホン酸エステル等の求電子剤にチオ尿素、チオシアン酸カリ、チオ酢酸等の硫黄化剤を反応させた後種々の処理を行う方法により得られる化合物である。化合物Aの具体例としては以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

30

## 【化4】



10

20

## 【0020】

(化合物B)

化合物Bは、多官能アルコールとチオール基を有するカルボン酸との脱水縮合反応により得られる化合物であり、中でも、3官能以上10官能以下の多官能アルコールとチオール基を1つ有するモノカルボン酸との縮合反応により得られる化合物が好ましい。

## 【0021】

多官能アルコールの具体例としては、シクロヘキサントリオール(3)、グリセロール(3)、2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール(3)、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(3)、1,2,4-ブタントリオール(3)、トリメチロールプロパン(3)、1,2,3-トリヒドロキシヘキサン(3)、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン(3)、1,2,3-ヘプタントリオール(3)、ピロガロール(3)、1,2,4-ベンゼントリオール(3)、フロログルシノール(3)、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(3)、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(3)、ペンタエリスリトール(4)、スレイトール(4)、エリスリトール(4)、キシロース(4)、リブロース(4)、クエブラキトール(5)、アドニトール(5)、アラビトール(5)、キシリトール(5)、カテキン(5)、エピカテキン(5)、イノシトール(6)、ソルビトール(6)、マンニトール(6)、イジトール(6)、デュルシトール(6)、ジペンタエリスリトール(6)、トリペンタエリスリトール(8)が挙げられる。なお、( )内の数字は官能基数を示す。

30

## 【0022】

これらの多官能アルコールのうち、シクロヘキサントリオール、グリセロール(3)、2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール(3)、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(3)、トリメチロールプロパン(3)、フロログルシノール(3)、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(3)、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(3)、ペンタエリスリトール(4)、カテキン(5)、エピカテキン(5)、イノシトール(6)、ジペンタエリスリトール(6)、トリペンタエリスリトール(8)が好ましく、シクロヘキサントリオール、2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール(3)、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(3)、トリメチロールプロパン(3)、フロログルシノール(3)、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(3)、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシ

40

50

シエチル)イソシアヌレート(3)、ペンタエリスリトール(4)、カテキン(5)、エピカテキン(5)、イノシトール(6)、ジペンタエリスリトール(6)、トリペンタエリスリトール(8)がより好ましく、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(3)、ペンタエリスリトール(4)、カテキン(5)、エピカテキン(5)、イノシトール(6)、ジペンタエリスリトール(6)、トリペンタエリスリトール(8)が特に好ましい。なお、( )内の数字は官能基数を示す。

【0023】

チオール基を1つ有するモノカルボン酸の具体例としては、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、チオサリチル酸が挙げられる。

10

メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンがより好ましく、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンが特に好ましい。

化合物Bの具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

20

【表 1】

表1

| 多官能アルコール                         | チオール基を有するカルボン酸 |               |               |             |             |                       |         |
|----------------------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|---------|
|                                  | メルカプト酢酸        | 3-メルカプトプロピオン酸 | 2-メルカプトプロピオン酸 | 3-メルカプトイソ酪酸 | N-アセチルシステイン | N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン | チオサリチル酸 |
| シクロヘキサントリオール(3)                  | SB-1           | SB-2          | SB-3          | SB-4        | SB-5        | SB-6                  | SB-7    |
| グリセロール(3)                        | SB-8           | SB-9          | SB-10         | SB-11       | SB-12       | SB-13                 | SB-14   |
| 2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール(3)       | SB-15          | SB-16         | SB-17         | SB-18       | SB-19       | SB-20                 | SB-21   |
| 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(3)        | SB-22          | SB-23         | SB-24         | SB-25       | SB-26       | SB-27                 | SB-28   |
| 1,2,4-ブタントリオール(3)                | SB-29          | SB-30         | SB-31         | SB-32       | SB-33       | SB-34                 | SB-35   |
| トリメチロールプロパン(3)                   | SB-36          | SB-37         | SB-38         | SB-39       | SB-40       | SB-41                 | SB-42   |
| 1,2,3-トリヒドロキシヘキサン(3)             | SB-43          | SB-44         | SB-45         | SB-46       | SB-47       | SB-48                 | SB-49   |
| 1,2,6-トリヒドロキシヘキサン(3)             | SB-50          | SB-51         | SB-52         | SB-53       | SB-54       | SB-55                 | SB-56   |
| 1,2,3-ヘプタントリオール(3)               | SB-57          | SB-58         | SB-59         | SB-60       | SB-61       | SB-62                 | SB-63   |
| ピロガロール(3)                        | SB-64          | SB-65         | SB-66         | SB-67       | SB-68       | SB-69                 | SB-70   |
| 1,2,4-ベンゼントリオール(3)               | SB-71          | SB-72         | SB-73         | SB-74       | SB-75       | SB-76                 | SB-77   |
| フロログルシノール(3)                     | SB-78          | SB-79         | SB-80         | SB-81       | SB-82       | SB-83                 | SB-84   |
| 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(3)     | SB-85          | SB-86         | SB-87         | SB-88       | SB-89       | SB-90                 | SB-91   |
| 1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(3) | SB-92          | SB-93         | SB-94         | SB-95       | SB-96       | SB-97                 | SB-98   |
| ペンタエリスリトール(4)                    | SB-99          | SB-100        | SB-101        | SB-102      | SB-103      | SB-104                | SB-105  |
| スレイトール(4)                        | SB-106         | SB-107        | SB-108        | SB-109      | SB-110      | SB-111                | SB-112  |
| エリスリトール(4)                       | SB-113         | SB-114        | SB-115        | SB-116      | SB-117      | SB-118                | SB-119  |
| キシロース(4)                         | SB-120         | SB-121        | SB-122        | SB-123      | SB-124      | SB-125                | SB-126  |
| クエプラキトール(5)                      | SB-127         | SB-128        | SB-129        | SB-130      | SB-131      | SB-132                | SB-133  |
| アドニトール(5)                        | SB-134         | SB-135        | SB-136        | SB-137      | SB-138      | SB-139                | SB-140  |
| アラビトール(5)                        | SB-141         | SB-142        | SB-143        | SB-144      | SB-145      | SB-146                | SB-147  |
| キシリトール(5)                        | SB-148         | SB-149        | SB-150        | SB-151      | SB-152      | SB-153                | SB-154  |
| カテキン(5)                          | SB-155         | SB-156        | SB-157        | SB-158      | SB-159      | SB-160                | SB-161  |
| エピカテキン(5)                        | SB-162         | SB-163        | SB-164        | SB-165      | SB-166      | SB-167                | SB-168  |
| イノシトール(6)                        | SB-169         | SB-170        | SB-171        | SB-172      | SB-173      | SB-174                | SB-175  |
| ソルビトール(6)                        | SB-176         | SB-177        | SB-178        | SB-179      | SB-180      | SB-181                | SB-182  |
| マンニトール(6)                        | SB-183         | SB-184        | SB-185        | SB-186      | SB-187      | SB-188                | SB-189  |
| イジトール(6)                         | SB-190         | SB-191        | SB-192        | SB-193      | SB-194      | SB-195                | SB-196  |
| デュルシトール(6)                       | SB-197         | SB-198        | SB-199        | SB-200      | SB-201      | SB-202                | SB-203  |
| ジペンタエリスリトール(6)                   | SB-204         | SB-205        | SB-206        | SB-207      | SB-208      | SB-209                | SB-210  |
| トリペンタエリスリトール(8)                  | SB-211         | SB-212        | SB-213        | SB-214      | SB-215      | SB-216                | SB-217  |

【 0 0 2 5 】

表1の具体例の中で好ましいのは、SB-1～SB-34、SB-36～SB-48、SB-50～SB-55、SB-57～SB-62、SB-64～SB-69、SB-71～SB-76、SB-78～SB-111、SB-113～SB-118、SB-120～SB-125、SB-127～SB-132、SB-134～SB-139、SB-141～SB-146、SB-148～SB-153、SB-155～SB-181、SB-183～SB-188、SB-190～SB-195、SB-197～SB-202

10

20

30

40

50

、SB-204～SB-217であり、より好ましいのは、SB-1～SB-6、SB-9～SB-13、SB-15～SB-20、SB-22～SB-27、SB-36～SB-41、SB-78～SB-83、SB-85～SB-90、SB-92～SB-97、SB-99～SB-104、SB-155～SB-160、SB-162～SB-167、SB-169～SB-174、SB-204～SB-209、SB-211～SB-216であり、特に好ましいのは、SB-2～SB-6、SB-16～SB-20、SB-23～SB-27、SB-37～SB-41、SB-79～SB-83、SB-86～SB-90、SB-93～SB-97、SB-100～SB-104、SB-156～SB-160、SB-163～SB-167、SB-170～SB-174、SB-205～SB-209、SB-212～SB-216である。

10

これらの多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星型構造を形成することができる。

## 【0026】

(化合物C)

化合物Cは、多官能アミンとチオール基を有するカルボン酸との脱水縮合反応により得られる化合物である。中でも、3官能以上10官能以下の多官能アミンとチオール基を1つ有するモノカルボン酸との縮合反応により得られる化合物が好ましい。

## 【0027】

多官能アミンの具体例としてはジエチレントリアミン(3)、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(3)、N-(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン(3)、スペルミジン(3)、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン(3)、4-(アミノメチル)-1,8-オクタンジアミン(3)、トリエチレンテトラミン(4)、1,4,7,11-テトラアザウンデカン(4)、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン(4)、N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(4)、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン(4)、スペルミン(4)、トリス(2-アミノエチル)アミン(3)、テトラエチレンペンタミン(5)、ペンタエチレンヘキサミン(6)、1,4,7-トリアザシクロノナン(3)、1,5,9-トリアザシクロドデカン(3)、サイクレン(4)、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(4)、1,4,8,12-テトラアザシクロペンタデカン(4)、ヘキササイクレン(6)、3,3'-ジアミノベンジジン(4)、1,2,4,5-ベンゼンテトラミン(4)が挙げられる。なお、( )内の数字は官能基数を示す。

20

30

## 【0028】

これら多官能アミンのうち、4-(アミノメチル)-1,8-オクタンジアミン(3)、トリエチレンテトラミン(4)、1,4,7,11-テトラアザウンデカン(4)、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン(4)、N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(4)、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン(4)、スペルミン(4)、トリス(2-アミノエチル)アミン(3)、テトラエチレンペンタミン(5)、ペンタエチレンヘキサミン(6)、サイクレン(4)、ヘキササイクレン(6)が好ましく、4-(アミノメチル)-1,8-オクタンジアミン(3)、トリス(2-アミノエチル)アミン(3)、テトラエチレンペンタミン(5)、ペンタエチレンヘキサミン(6)、サイクレン(4)、ヘキササイクレン(6)がより好ましく、テトラエチレンペンタミン(5)、ペンタエチレンヘキサミン(6)、サイクレン(4)、ヘキササイクレン(6)が特に好ましい。

40

## 【0029】

チオール基を有するカルボン酸の具体例としては、前述の化合物Bにおいて記載したカルボン酸が挙げられる。本化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0030】

【表 2】

表2

| 多官能アミン                             | チオール基を有するカルボン酸 |               |               |             |             |                       |         |
|------------------------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|---------|
|                                    | メルカプト酢酸        | 3-メルカプトプロピオン酸 | 2-メルカプトプロピオン酸 | 3-メルカプトイソ酪酸 | N-アセチルシステイン | N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン | チオサリチル酸 |
| ジエチレントリアミン(3)                      | SC-1           | SC-2          | SC-3          | SC-4        | SC-5        | SC-6                  | SC-7    |
| N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(3)       | SC-8           | SC-9          | SC-10         | SC-11       | SC-12       | SC-13                 | SC-14   |
| N-(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン(3)      | SC-15          | SC-16         | SC-17         | SC-18       | SC-19       | SC-20                 | SC-21   |
| スベルミン(3)                           | SC-22          | SC-23         | SC-24         | SC-25       | SC-26       | SC-27                 | SC-28   |
| ビス(ヘキサメチレン)トリアミン(3)                | SC-29          | SC-30         | SC-31         | SC-32       | SC-33       | SC-34                 | SC-35   |
| 4-(アミノメチル)-1,8-オクタジアミン(3)          | SC-36          | SC-37         | SC-38         | SC-39       | SC-40       | SC-41                 | SC-42   |
| トリエチレンテトラミン(4)                     | SC-43          | SC-44         | SC-45         | SC-46       | SC-47       | SC-48                 | SC-49   |
| 1,4,7,11-テトラアザウンデカン(4)             | SC-50          | SC-51         | SC-52         | SC-53       | SC-54       | SC-55                 | SC-56   |
| N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン(4)      | SC-57          | SC-58         | SC-59         | SC-60       | SC-61       | SC-62                 | SC-63   |
| N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(4)  | SC-64          | SC-65         | SC-66         | SC-67       | SC-68       | SC-69                 | SC-70   |
| N,N'-ビス(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン(4) | SC-71          | SC-72         | SC-73         | SC-74       | SC-75       | SC-76                 | SC-77   |
| スベルミン(4)                           | SC-78          | SC-79         | SC-80         | SC-81       | SC-82       | SC-83                 | SC-84   |
| トリス(2-アミノエチル)アミン(3)                | SC-85          | SC-86         | SC-87         | SC-88       | SC-89       | SC-90                 | SC-91   |
| テトラエチレンペンタミン(5)                    | SC-92          | SC-93         | SC-94         | SC-95       | SC-96       | SC-97                 | SC-98   |
| ペンタエチレンヘキサミン(6)                    | SC-99          | SC-100        | SC-101        | SC-102      | SC-103      | SC-104                | SC-105  |
| 1,4,7-トリアザシクロノナン(3)                | SC-106         | SC-107        | SC-108        | SC-109      | SC-110      | SC-111                | SC-112  |
| 1,5,9-トリアザシクロドデカン(3)               | SC-113         | SC-114        | SC-115        | SC-116      | SC-117      | SC-118                | SC-119  |
| サイクレン(4)                           | SC-120         | SC-121        | SC-122        | SC-123      | SC-124      | SC-125                | SC-126  |
| 1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(4)         | SC-127         | SC-128        | SC-129        | SC-130      | SC-131      | SC-132                | SC-133  |
| 1,4,8,12-テトラアザシクロペンタデカン(4)         | SC-134         | SC-135        | SC-136        | SC-137      | SC-138      | SC-139                | SC-140  |
| ヘキササイクレン(6)                        | SC-141         | SC-142        | SC-143        | SC-144      | SC-145      | SC-146                | SC-147  |

## 【 0 0 3 1 】

表 2 の具体例の中で好ましいのは、SC - 1 ~ SC - 6、SC - 8 ~ SC - 13、SC - 15 ~ SC - 20、SC - 22 ~ SC - 27、SC - 29 ~ SC - 34、SC - 36 ~ SC - 111、SC - 113 ~ SC - 118、SC - 120 ~ SC - 132、SC - 134 ~ SC - 139、SC - 141 ~ SC - 147 であり、より好ましいのは SC - 37 ~ SC - 41、SC - 44 ~ SC - 48、SC - 51 ~ SC - 55、SC - 58 ~ SC - 62、SC - 65 ~ SC - 69、SC - 72 ~ SC - 76、SC - 79 ~ SC - 83、SC - 86 ~ SC - 90、SC - 93 ~ SC - 97、SC - 100 ~ SC - 104、SC - 121 ~ SC - 125、SC - 142 ~ SC - 146 であり、特に好ましいのは SC - 37 ~ SC - 41、SC - 86 ~ SC - 90、SC - 93 ~ SC - 97、SC - 100 ~ SC - 104、SC - 121 ~ SC - 125、SC - 142 ~ SC - 146 である。

これらの多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星型構造を形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

(化合物D)

化合物Dは、アルコールとアミンを有する化合物とチオール基を有するカルボン酸との脱水縮合反応により得られる化合物であり、アルコールとアミンを3官能以上10官能以下有する多官能アルコールアミンとチオール基を1つ有するモノカルボン酸との縮合反応により得られる化合物が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

多官能アルコールアミンの具体例としては、ジエタノールアミン(3)、セリノール(3)、ジイソプロパノールアミン(3)、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3)、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(3)、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(4)、ビス-ホモトリス(4)、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン(3)、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(3)、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(4)、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン(8)、1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール(6)、N-メチル-D-グルカミン(6)、2,3-ジアミノフェノール(3)、4-アミノレゾルシノール(3)、ノルフェニレフリン(3)、オクトパミン(3)、シネフリン(3)、3,4-ジヒドロキシベンジルアミン(3)、3-ヒドロキシチラミン(3)、ノルエフィネフリン(4)、5-ヒドロキシドーパミン(4)、6-ヒドロキシドーパミン(4)が挙げられ、セリノール(3)、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(3)、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(4)、ビス-ホモトリス(4)、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン(3)、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(4)、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン(8)、1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール(6)、N-メチル-D-グルカミン(6)、ノルエフィネフリン(4)、5-ヒドロキシドーパミン(4)、6-ヒドロキシドーパミン(4)が好ましく、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(4)、ビス-ホモトリス(4)、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(4)、1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン(8)、1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール(6)、N-メチル-D-グルカミン(6)、ノルエフィネフリン(4)、5-ヒドロキシドーパミン(4)、6-ヒドロキシドーパミン(4)が特に好ましい。なお、( )内の数字は官能基数を示す。

チオール基を有するカルボン酸の具体例としては、前述の化合物Bにおいて記載したカルボン酸が挙げられる。本化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 4 】

10

20

30

【表3】

表3

| 多官能アルコール<br>アミン                    | チオール基を有するカルボン酸 |               |               |             |             |                       |         |
|------------------------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|---------|
|                                    | メルカプト酢酸        | 3-メルカプトプロピオン酸 | 2-メルカプトプロピオン酸 | 3-メルカプトイソ酪酸 | N-アセチルシステイン | N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン | チオサリチル酸 |
| ジエタノールアミン(3)                       | SD-1           | SD-2          | SD-3          | SD-4        | SD-5        | SD-6                  | SD-7    |
| セリノール(3)                           | SD-8           | SD-9          | SD-10         | SD-11       | SD-12       | SD-13                 | SD-14   |
| ジイソプロパノールアミン(3)                    | SD-15          | SD-16         | SD-17         | SD-18       | SD-19       | SD-20                 | SD-21   |
| 2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3)        | SD-22          | SD-23         | SD-24         | SD-25       | SD-26       | SD-27                 | SD-28   |
| 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(3)        | SD-29          | SD-30         | SD-31         | SD-32       | SD-33       | SD-34                 | SD-35   |
| トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(4)             | SD-36          | SD-37         | SD-38         | SD-39       | SD-40       | SD-41                 | SD-42   |
| ビス-ホモトリス(4)                        | SD-43          | SD-44         | SD-45         | SD-46       | SD-47       | SD-48                 | SD-49   |
| 1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン(3)            | SD-50          | SD-51         | SD-52         | SD-53       | SD-54       | SD-55                 | SD-56   |
| 2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(3)            | SD-57          | SD-58         | SD-59         | SD-60       | SD-61       | SD-62                 | SD-63   |
| N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(4)     | SD-64          | SD-65         | SD-66         | SD-67       | SD-68       | SD-69                 | SD-70   |
| 1,3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン(8) | SD-71          | SD-72         | SD-73         | SD-74       | SD-75       | SD-76                 | SD-77   |
| 1-アミノ-1-デオキシ-D-ソルビトール(6)           | SD-78          | SD-79         | SD-80         | SD-81       | SD-82       | SD-83                 | SD-84   |
| N-メチル-D-グルカミン(6)                   | SD-85          | SD-86         | SD-87         | SD-88       | SD-89       | SD-90                 | SD-91   |
| 2,3-ジアミノフェノール(3)                   | SD-92          | SD-93         | SD-94         | SD-95       | SD-96       | SD-97                 | SD-98   |
| 4-アミノソルシノール(3)                     | SD-99          | SD-100        | SD-101        | SD-102      | SD-103      | SD-104                | SD-105  |
| ノルフェニレプリン(3)                       | SD-106         | SD-107        | SD-108        | SD-109      | SD-110      | SD-111                | SD-112  |
| オクトパミン(3)                          | SD-113         | SD-114        | SD-115        | SD-116      | SD-117      | SD-118                | SD-119  |
| シネプリン(3)                           | SD-120         | SD-121        | SD-122        | SD-123      | SD-124      | SD-125                | SD-126  |
| 3,4-ジヒドロキシベンジルアミン(3)               | SD-127         | SD-128        | SD-129        | SD-130      | SD-131      | SD-132                | SD-133  |
| 3-ヒドロキシチラミン(3)                     | SD-134         | SD-135        | SD-136        | SD-137      | SD-138      | SD-139                | SD-140  |
| ノルエフィネプリン(4)                       | SD-141         | SD-142        | SD-143        | SD-144      | SD-145      | SD-146                | SD-147  |
| 5-ヒドロキシドーパミン(4)                    | SD-148         | SD-149        | SD-150        | SD-151      | SD-152      | SD-153                | SD-154  |
| 6-ヒドロキシドーパミン(4)                    | SD-155         | SD-156        | SD-157        | SD-158      | SD-159      | SD-160                | SD-161  |

## 【0035】

表3の具体例の中で好ましいのは、SD-1～SD-6、SD-8～SD-20、SD-22～SD-27、SD-29～SD-62、SD-64～SD-97、SD-99～SD-104、SD-106～SD-111、SD-113～SD-118、SD-120～SD-125、SD-127～SD-132、SD-134～SD-139、SD-141～SD-161であり、より好ましいのはSD-9～SD-13、SD-30～SD-34、SD-37～SD-41、SD-44～SD-48、SD-51～SD-55、SD-65～SD-69、SD-72～SD-76、SD-79～SD-83、SD-86～SD-90、SD-142～SD-146、SD-149～SD-153、SD-

10

20

30

40

50

156～SD-160であり、特に好ましいのは、SD-37～SD-41、SD-44～SD-48、SD-65～SD-69、SD-72～SD-76、SD-79～SD-83、SD-86～SD-90、SD-142～SD-146、SD-149～SD-153、SD-156～SD-160である。

これらの多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星型構造を形成することができる。

【0036】

(化合物E)

化合物Eは、多官能カルボン酸とチオール基を有するアルコールとの脱水縮合反応により得られる化合物であり、中でも、2官能以上10官能以下の多官能カルボン酸とチオール基を1つ以上有するアルコールとの縮合反応により得られる化合物が好ましい。

10

【0037】

多官能カルボン酸の具体例としては、シュウ酸(2)、マロン酸(2)、メチルマロン酸(2)、コハク酸(2)、メチルコハク酸(2)、グルタル酸(2)、アジピン酸(2)、ピメリン酸(2)、スベリン酸(2)、アゼライン酸(2)、セバシン酸(2)、トリカルバリリン酸(3)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(4)、アコニチン酸(3)、ヘキサフルオログルタル酸(2)、マリニン酸(2)、酒石酸(2)、クエン酸(3)、ジグリコール酸(2)、3,6-ジオキサオクタジカルボン酸(2)、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸(4)、メルカプトコハク酸(2)、チオジグリコール酸(2)、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸(4)、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(3)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸(4)、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(6)、1,2-フェニレンジ酢酸(2)、1,2-フェニレンジオキシジ酢酸(2)、ホモフタル酸(2)、1,3-フェニレンジ酢酸(2)、4-カルボキシフェノキシ酢酸(2)、1,4-フェニレンジ酢酸(2)、1,4-フェニレンジプロピオン酸(2)、フタル酸(2)、イソフタル酸(2)、テレフタル酸(2)、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸(3)、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(3)、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(3)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(4)、メリチン酸(6)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸(4)が挙げられ、トリカルバリリン酸(3)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(4)、アコニチン酸(3)、クエン酸(3)、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸(4)、メルカプトコハク酸(2)、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸(4)、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(3)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸(4)、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(6)、1,2-フェニレンジ酢酸(2)、1,2-フェニレンジオキシジ酢酸(2)、1,3-フェニレンジ酢酸(2)、1,4-フェニレンジ酢酸(2)、1,4-フェニレンジプロピオン酸(2)、フタル酸(2)、イソフタル酸(2)、テレフタル酸(2)、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(3)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(4)、メリチン酸(6)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸(4)が好ましく、トリカルバリリン酸(3)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(4)、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸(4)、メルカプトコハク酸(2)、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸(4)、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(3)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸(4)、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(6)、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(3)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(4)、メリチン酸(6)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸(4)が特に好ましい。なお、( )内の数字は官能基数を示す。

20

30

40

【0038】

チオール基を有するアルコールの具体例としては、2-メルカプトエタノール(1)、

50

1 -メルカプト - 2 - プロパノール ( 1 )、 3 -メルカプト - 1 - プロパノール ( 1 )、 3 -メルカプト - 2 - ブタノール ( 1 )、 2 , 3 -ジメルカプト - 1 - プロパノール ( 2 )、 4 - ヒドロキシチオフェノール ( 1 ) が挙げられ、 2 -メルカプトエタノール ( 1 )、 3 -メルカプト - 1 - プロパノール ( 1 )、 2 , 3 -ジメルカプト - 1 - プロパノール ( 2 ) が好ましく、 2 -メルカプトエタノール ( 1 )、 3 -メルカプト - 1 - プロパノール ( 1 ) がより好ましく、 3 -メルカプト - 1 - プロパノール ( 1 ) が特に好ましい。 ( ) 内の数字は官能基数を示す。

本化合物の例としては、以下の表 4 と表 5 に記載の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

【表 4】

表4

| 多官能カルボン酸  | チオール基を有するアルコール |                  |                  |                 |                     |                |
|---|----------------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|----------------|
|   | 2-メルカプトエタノール   | 1-メルカプト-2-プロパノール | 3-メルカプト-1-プロパノール | 3-メルカプト-2-ブタノール | 2,3-ジメルカプト-1-プロパノール | 4-ヒドロキシチオフェノール |
| シュウ酸(2)   |                |                  |                  |                 | SE-1                |                |
| マロン酸(2)   |                |                  |                  |                 | SE-2                |                |
| メチルマロン酸(2)                                      |                |                  |                  |                 | SE-3                |                |
| こはく酸(2)   |                |                  |                  |                 | SE-4                |                |
| メチルこはく酸(2)                                      |                |                  |                  |                 | SE-5                |                |
| グルタル酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-6                |                |
| アジピン酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-7                |                |
| ピメリン酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-8                |                |
| スベリン酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-9                |                |
| アゼライン酸(2)                                       |                |                  |                  |                 | SE-10               |                |
| セバシン酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-11               |                |
| トリカルバリリン酸(3)                                    | SE-12          | SE-13            | SE-14            | SE-15           | SE-16               | SE-17          |
| 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(4)                          | SE-18          | SE-19            | SE-20            | SE-21           | SE-22               | SE-23          |
| アコニチン酸(3)                                       | SE-24          | SE-25            | SE-26            | SE-27           | SE-28               | SE-29          |
| ヘキサフルオログルタル酸(2)                                 |                |                  |                  |                 | SE-30               |                |
| マリン酸(2)   |                |                  |                  |                 | SE-31               |                |
| 酒石酸(2)  |                |                  |                  |                 | SE-32               |                |
| クエン酸(3)   | SE-33          | SE-34            | SE-35            | SE-36           | SE-37               | SE-38          |
| ジグリコール酸(2)                                      |                |                  |                  |                 | SE-39               |                |
| 3,6-ジオキサオクタジカルボン酸(2)                            |                |                  |                  |                 | SE-40               |                |
| テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸(4)                   | SE-41          | SE-42            | SE-43            | SE-44           | SE-45               | SE-46          |
| メルカプトこはく酸(2)                                    | SE-119         | SE-120           | SE-121           | SE-122          | SE-47               | SE-123         |
| チオジグリコール酸(2)                                    |                |                  |                  |                 | SE-48               |                |
| 2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸(4) | SE-49          | SE-50            | SE-51            | SE-52           | SE-53               | SE-54          |

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【表 5】

表5

| 多官能カルボン酸                       | チオール基を有するアルコール |                  |                  |                 |                     |                |
|--------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|----------------|
|                                | 2-メルカプトエタノール   | 1-メルカプト-2-プロパノール | 3-メルカプト-1-プロパノール | 3-メルカプト-2-ブタノール | 2,3-ジメルカプト-1-プロパノール | 4-ヒドロキシシオフェノール |
| 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(3)        | SE-55          | SE-56            | SE-57            | SE-58           | SE-59               | SE-60          |
| 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸(4)      | SE-61          | SE-62            | SE-63            | SE-64           | SE-65               | SE-66          |
| 1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(6) | SE-67          | SE-68            | SE-69            | SE-70           | SE-71               | SE-72          |
| 1,2-フェニレンジ酢酸(2)                |                |                  |                  |                 | SE-73               |                |
| 1,2-フェニレンジオキシジ酢酸(2)            |                |                  |                  |                 | SE-74               |                |
| ホモフタル酸(2)                      |                |                  |                  |                 | SE-75               |                |
| 1,3-フェニレンジ酢酸(2)                |                |                  |                  |                 | SE-76               |                |
| 4-カルボキシフェノキシ酢酸(2)              |                |                  |                  |                 | SE-77               |                |
| 1,4-フェニレンジ酢酸(2)                |                |                  |                  |                 | SE-78               |                |
| 1,4-フェニレンジプロピオン酸(2)            |                |                  |                  |                 | SE-79               |                |
| フタル酸(2)                        |                |                  |                  |                 | SE-80               |                |
| イソフタル酸(2)                      |                |                  |                  |                 | SE-81               |                |
| テレフタル酸(2)                      |                |                  |                  |                 | SE-82               |                |
| 1,2,3-ベンゼントリカルボン酸(3)           | SE-83          | SE-84            | SE-85            | SE-86           | SE-87               | SE-88          |
| 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(3)           | SE-89          | SE-90            | SE-91            | SE-92           | SE-93               | SE-94          |
| 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(3)           | SE-95          | SE-96            | SE-97            | SE-98           | SE-99               | SE-100         |
| 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(4)        | SE-101         | SE-102           | SE-103           | SE-104          | SE-105              | SE-106         |
| メリチン酸(6)                       | SE-107         | SE-108           | SE-109           | SE-110          | SE-111              | SE-112         |
| 1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸(4)       | SE-113         | SE-114           | SE-115           | SE-116          | SE-117              | SE-118         |

## 【 0 0 4 1 】

表 4 と 5 の 具 体 例 の 中 で 好 ま し い の は 、 S E - 1 2 、 S E - 1 4 、 S E - 1 6 、 S E - 1 8 、 S E - 2 0 、 S E - 2 2 、 S E - 2 4 、 S E - 2 6 、 S E - 3 3 、 S E - 3 5 、 S E - 4 1 、 S E - 4 3 、 S E - 4 5 、 S E - 1 1 9 、 S E - 1 2 1 、 S E - 4 7 、 S E - 4 9 、 S E - 5 1 、 S E - 5 3 、 S E - 5 5 、 S E - 5 7 、 S E - 5 9 、 S E - 6 1 、 S E - 6 3 、 S E - 6 5 、 S E - 6 7 、 S E - 6 9 、 S E - 7 1 、 S E - 8 3 、 S E - 8 5 、 S E - 8 9 、 S E - 9 1 、 S E - 9 5 、 S E - 9 7 、 S E - 9 9 、 S E - 1 0 1 、 S E - 1 0 3 、 S E - 1 0 5 、 S E - 1 0 7 、 S E - 1 0 9 、 S E - 1 1 1 、 S E - 1 1 3 、 S E - 1 1 5 、 S E - 1 1 7 であり、より好ましいのは、SE-12、SE-14、SE-18、SE-20、SE-41、SE-43、SE-119、SE-121、SE-49、SE-51、SE-55、SE-57、SE-61、SE-63、SE-67、SE-69、SE-95、SE-97、SE-101、SE-103、SE-107、SE-109、SE-113、SE-115である。

これらの多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星型構造を形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

(化合物 F)

化合物 F は、多官能カルボン酸とチオール基を有するアミンとの脱水縮合反応により得られる化合物であり、中でも、2官能以上10官能以下の多官能カルボン酸とチオール基を1つ以上有するアミンとの縮合反応により得られる化合物が好ましい。

多官能カルボン酸の具体例としては上述の多官能カルボン酸が挙げられる。チオール基を1つ以上有するアミンの具体例としては、2 - アミノエタンチオール、2 - アミノチオフェノール、3 - アミノチオフェノール、4 - アミノチオフェノールが挙げられ、2 - アミノエタンチオール、4 - アミノチオフェノールが好ましく、2 - アミノエタンチオールがより好ましい。

本化合物の例としては、以下の化合物が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 3 】

【表6】

表6

| 多官能カルボン酸  | チオール基を有するアミン |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
|   | 2-アミノエタンチオール | 2-アミノチオフェノール | 3-アミノチオフェノール | 4-アミノチオフェノール |
| トリカルバリリン酸(3)                                    | SF-1         | SF-2         | SF-3         | SF-4         |
| 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(4)                          | SF-5         | SF-6         | SF-7         | SF-8         |
| アコニチン酸(3)                                       | SF-9         | SF-10        | SF-11        | SF-12        |
| クエン酸(3)   | SF-13        | SF-14        | SF-15        | SF-16        |
| テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸(4)                   | SF-17        | SF-18        | SF-19        | SF-20        |
| メルカプトこはく酸(2)                                    | SF-21        | SF-22        | SF-23        | SF-24        |
| 2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸(4) | SF-25        | SF-26        | SF-27        | SF-28        |
| 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(3)                         | SF-29        | SF-30        | SF-31        | SF-32        |
| 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸(4)                       | SF-33        | SF-34        | SF-35        | SF-36        |
| 1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(6)                  | SF-37        | SF-38        | SF-39        | SF-40        |
| 1,2,3-ベンゼントリカルボン酸(3)                            | SF-41        | SF-42        | SF-43        | SF-44        |
| 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(3)                            | SF-45        | SF-46        | SF-47        | SF-48        |
| 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(3)                            | SF-49        | SF-50        | SF-51        | SF-52        |
| 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(4)                         | SF-53        | SF-54        | SF-55        | SF-56        |
| メリチン酸(6)  | SF-57        | SF-58        | SF-59        | SF-60        |
| 1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸(4)                        | SF-61        | SF-62        | SF-63        | SF-64        |

## 【0044】

表6の具体例の中で好ましいのは、SF-1、SF-4、SF-5、SF-8、SF-9、SF-13、SF-17、SF-20、SF-21、SF-24、SF-25、SF-28、SF-29、SF-32、SF-33、SF-36、SF-37、SF-40、SF-41、SF-45、SF-49、SF-52、SF-53、SF-56、SF-57、SF-60、SF-61、SF-64であり、より好ましいのは、SF-1、SF-5、SF-17、SF-21、SF-25、SF-29、SF-33、SF-37、SF-49、SF-53、SF-57、SF-61である。

これらの多官能チオールは、チオール基間の距離が長く立体障害が小さいため、所望の星型構造を形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

これらの多官能チオールの中でも、耐刷と現像性の観点で化合物 A ~ 化合物 E が好ましく、化合物 A、化合物 B、化合物 C、化合物 E がより好ましく、化合物 A、化合物 B、化合物 C が特に好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

〔ポリマー鎖〕

本発明で使用する星型ポリマーにおけるポリマー鎖としては、ラジカル重合により製造可能な公知のビニル系ポリマー、(メタ)アクリル酸系ポリマー、スチレン系ポリマーが挙げられ、(メタ)アクリル酸系ポリマーが特に好ましい。

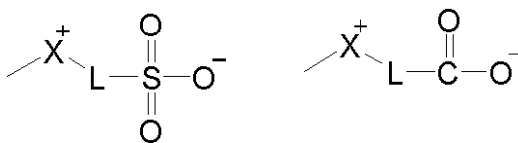
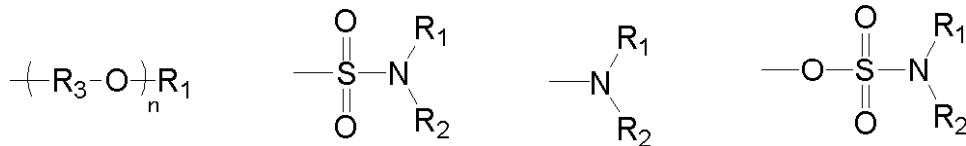
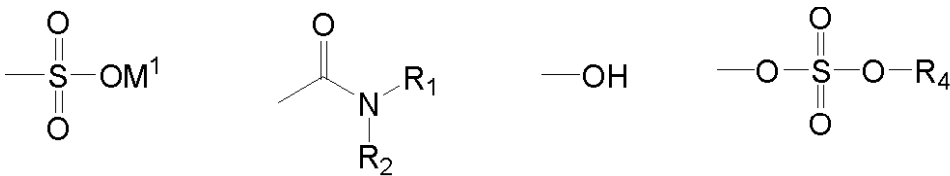
## 【 0 0 4 7 】

(親水性基)

本発明に用いられる星型ポリマーは少なくとも 1 種の親水性基を有する。本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は支持体表面の親水性を高め、汚れ性を向上させるために、少なくとも 1 種の親水性基を有する。より好ましくは、少なくとも 1 種の親水性基を有する星型ポリマーは、少なくとも 1 つの親水性基を有する繰り返し単位を共重合成分として含有する。本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、そのような親水性基を 1 種、又は 2 種以上有することができる。

該親水性基の具体例を以下に挙げる。

## 【化 5】



## 【 0 0 4 8 】

上式中、 $M^1$  は水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属に含まれる金属原子、又はアンモニウム基を表す。 $X^+$  は  $-N^+R_1R_2-$ 、 $-S^+R_1-$ 、 $-I^+-$ 、 $-P^+R_1R_2-$  で表される基である。 $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 $R_3$  はアルキレン基を表し、 $R_4$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。 $n$  は 1 ~ 100 の整数を表す。 $L$  は前述の式 (B1) において定義したものと同義である。

さらに具体的には、 $R_1$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、中でも水素原子又はメチル基が好ましく、 $R_2$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、中でも水素原子又はメチル基が好ましく、 $R_3$  は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、中でもエチレン又はプロピレンが好ましく、 $R_4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、 $n$  は 2 ~ 90 の整数が好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

親水性基としては、水との親和性が高くなる官能基であれば何れも好適に使用すること

10

20

30

40

50

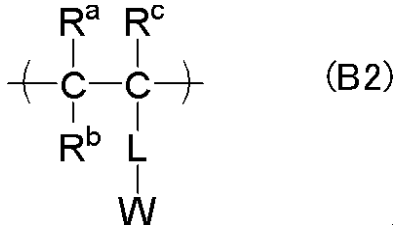
ができるが、スルホン酸（塩）基、アミド基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、硫酸モノエステル（塩）基、スルホンアミド基、アミノ基、硫酸モノアミド（塩）基、ペタイン構造が好ましく、スルホン酸（塩）基、アミド基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、硫酸モノエステル（塩）基、スルホンアミド基、アミノ基、硫酸モノアミド（塩）基、ペタイン構造がより好ましく、スルホン酸（塩）基、アミド基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、ペタイン構造が特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明において、親水性基を有する繰り返し単位は、具体的には下記一般式（B2）で表されることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

【化6】



【 0 0 5 2 】

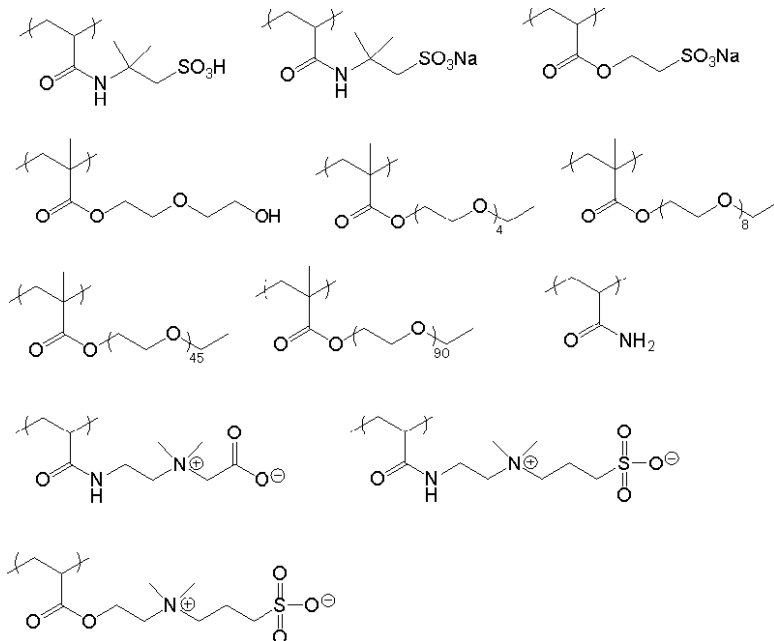
式中、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{c}}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Lは前述のものと同義である。Wは親水性基を表し、好ましい態様は上述したものと同じである。

【 0 0 5 3 】

以下に本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖における親水性基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

【化7】



【 0 0 5 5 】

本発明に用いることができる星型ポリマーは、1種だけの親水性基を有する繰り返し単位を有していても、2種以上の親水性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

本発明に用いることができる星型ポリマーのポリマー鎖における親水性基を有する繰り返し単位の含有比率は、星型ポリマーが有する全繰り返し単位に対し、30～98モル%であることが好ましく、40～90モル%であることがより好ましく、50～90モル%であることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0056】

(支持体吸着性基)

本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、支持体との密着性を高めるために、支持体表面と相互作用して支持体表面に吸着可能な官能基（支持体吸着性基と称する）を少なくとも1種含むことが好ましい。より好ましくは、本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、支持体吸着性基を少なくとも1つ有する繰り返し単位を、共重合成分として含有することが好ましい。支持体表面と相互作用し吸着可能な官能基としては、例えば、陽極酸化処理又は親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、ヒドロキシル基などとイオン結合、水素結合、極性相互作用などの相互作用が可能な基が挙げられる。該支持体吸着性基の例として、ホスホン酸基若しくはその塩、リン酸エステル基若しくはその塩、及びカルボン酸基若しくはその塩などが挙げられる。本発明に用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、そのような支持体吸着性基を1種、又は2種以上有することができる。

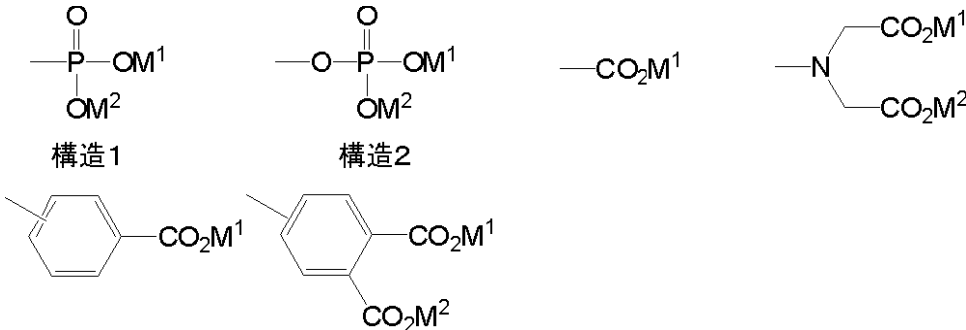
10

なお、本発明に用いられる星型ポリマーにおいて、「親水性基」と「支持体吸着性基」は互いに異なる基である。従って、星型ポリマーが、少なくとも一種の親水性基と少なくとも一種の支持体吸着性基を有するという場合には、少なくとも二種の官能基を有することを意味する。

支持体吸着性基の具体例を以下に挙げる。

## 【0057】

【化8】



20

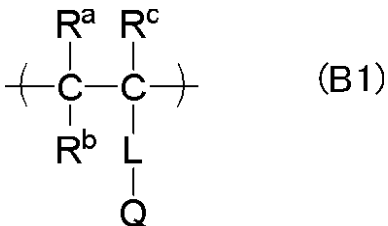
## 【0058】

式中、 $M^1$ 及び $M^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属に含まれる金属原子、又はアンモニウム基を表す。汚れ性の観点から、支持体吸着性基のうちの少なくとも一つが、ホスホン酸基若しくはその塩（構造1）、リン酸エステル基若しくはその塩（構造2）、カルボン酸基若しくはその塩から選ばれることが好ましく、中でもリン酸エステル基若しくはその塩、又はホスホン酸基若しくはその塩が好ましい。本発明で使用する星型ポリマーのポリマー鎖において、支持体吸着性基を少なくとも1つ有する繰り返し単位は、具体的には下記一般式（B1）で表されることが好ましい。

30

## 【0059】

【化9】



40

式中、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Qは支持体吸着性基を表し、好ましい態様は上述したものと同一である。

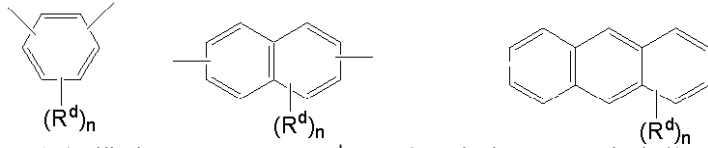
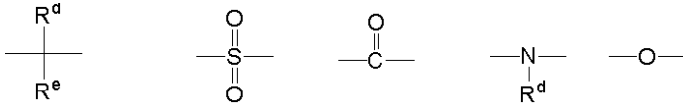
Lは単結合、又は2価の連結基である。2価の連結基は、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り、より具体的には、下記の構

50

造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0060】

【化10】



10

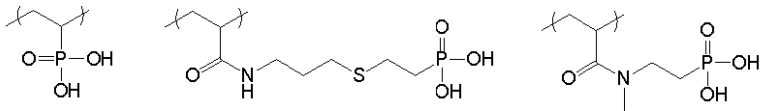
上記構造において、 $R^d$ 、 $R^e$ は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又はハロゲン原子を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。

【0061】

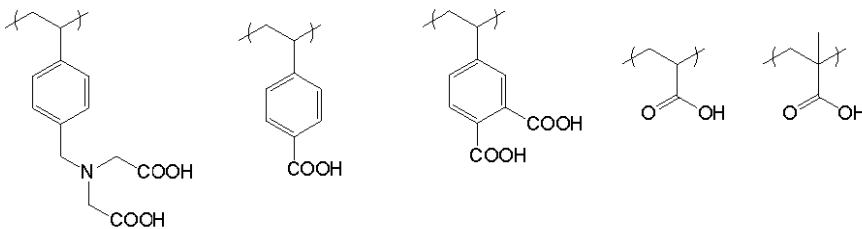
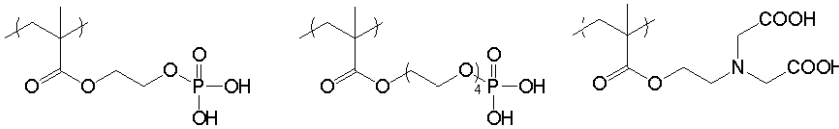
以下に本発明に用いられる、支持体吸着性基を少なくとも1つ有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

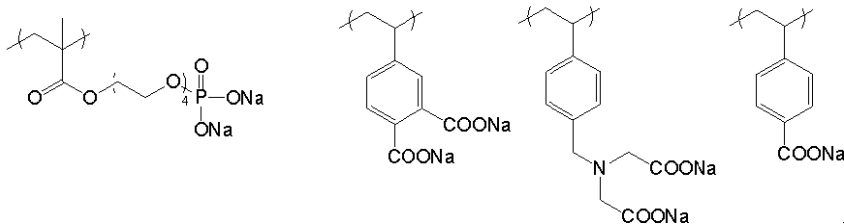
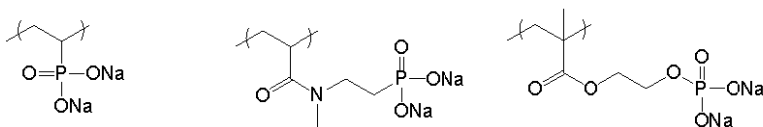
【化11】



20



30



40

【0063】

本発明の星型ポリマー中の支持体吸着性基は、1種であっても、2種以上であってもよい。

本発明に用いることができる星型ポリマーのポリマー鎖における支持体吸着性基を有する繰り返し単位の含有比率は、星型ポリマーが有する全繰り返し単位に対し、2～80モル%であることが好ましく、2～70モル%であることがより好ましく、5～50モル%

50

であることが更に好ましく、10～40モル%であることが特に好ましい。

【0064】

(その他の繰り返し単位)

本発明で用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、上記以外の他の繰り返し単位(以下、単に、「他の繰り返し単位」と称する場合がある。)を有する共重合体であってもよい。ここで、他の繰り返し単位としては、既知の種々のモノマーに由来する繰り返し単位を挙げることができる。

【0065】

本発明で用いられる星型ポリマーのポリマー鎖は、上述した親水性基を有する繰り返し単位、支持体吸着性基を有する繰り返し単位他に、例えば(メタ)アクリル酸アルキル又はアラルキルエステルの重合単位、スチレン誘導体の重合単位などを有していてもよい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～8の前述の置換基を有するアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

(スチレン誘導体としては、スチレン、4-tertブチルスチレン等が挙げられる。

【0066】

本発明に用いることができる星型ポリマーのポリマー鎖における他の繰り返し単位の含有比率は、星型ポリマーが有する全繰り返し単位に対し、40モル%以下であることが好ましく、30モル%であることがより好ましく、20モル%以下であることが更に好ましい。

【0067】

本発明で使用する星型ポリマーにおける支持体吸着性基を有する繰り返し単位と親水性基を有する繰り返し単位の組み合わせとして、支持体吸着性基がホスホン酸基若しくはその塩、リン酸エステル基若しくはその塩、又は、カルボン酸基若しくはその塩であって、親水性基がスルホン酸基若しくはその塩、アミド基、ポリアルキレンオキサイド基、ヒドロキシル基、又は、ベタイン構造であることが好ましく、支持体吸着性基がホスホン酸基若しくはその塩、リン酸エステル基若しくはその塩であって、親水性基がスルホン酸基若しくはその塩、ポリアルキレンオキサイド基、ヒドロキシル基、又は、ベタイン構造であることがより好ましく、支持体吸着性基がホスホン酸基若しくはその塩、リン酸エステル基若しくはその塩であって、と親水性基がスルホン酸基若しくはその塩、ポリアルキレンオキサイド基、又は、ヒドロキシル基、であることが特に好ましい。

【0068】

上記星型ポリマーの質量平均モル質量(Mw)は、5,000以上であることが好ましく、1万以上であることがより好ましく、また、1,000,000以下であることが好ましく、500,000以下であることがより好ましい。

上記星型ポリマーの数平均モル質量(Mn)は、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましく、また、500,000以下であることが好ましく、300,000以下であることがより好ましい。

上記星型ポリマーの多分散度(Mw/Mn)は、1.1～1.0であることが好ましい。

【0069】

以下に本発明に用いられる星型ポリマーの具体例を表7～12に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、表7～12に示した星型ポリマーは、そのポリマー鎖が親水性基を有する繰り返し単位(A)からなる構造のポリマー $P_A-1$ 、2・・・、並びに親水性基を有する繰り返し単位(A)からなる構造のポリマー及び支持体吸着性基を有する繰り返し単位(B)からなる構造のポリマー $P_{AB}-1$ 、2・・・である。

【0070】

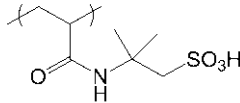
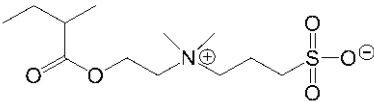
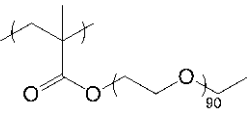
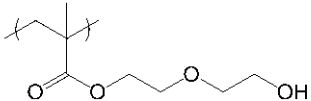
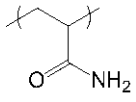
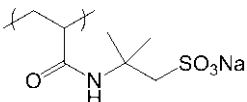
10

20

30

40

【表7】

| ポリマー番号            | 中心骨格 |     | 親水性基   | Mw   |
|-------------------|------|-----|--|------|
|                   | 番号   | モル比 |  |      |
| P <sub>A</sub> -1 | SA-8 | 1   |    | 4.1万 |
| P <sub>A</sub> -2 | SA-8 | 1   |    | 4.5万 |
| P <sub>A</sub> -3 | SA-8 | 1   |    | 4.9万 |
| P <sub>A</sub> -4 | SA-8 | 1   |    | 4.2万 |
| P <sub>A</sub> -5 | SA-8 | 1   |  | 4.0万 |
| P <sub>A</sub> -6 | SA-8 | 1   |  | 4.0万 |

10

20

30

【0071】

【表 8】

| ポリマ<br>ー番号         | 中心骨格 |           | ポリマー鎖               |                       |                        |          |
|--------------------|------|-----------|---------------------|-----------------------|------------------------|----------|
|                    | 番号   | モル<br>%*1 | 親水性<br>繰返し単位<br>(A) | 基板吸着性<br>繰返し単位<br>(B) | (A)/<br>(B)<br>モル<br>比 | Mw       |
| P <sub>AB</sub> -1 | SA-8 | 1         |                     |                       | 80/20                  | 4.1<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -2 | SA-8 | 1         |                     |                       | 80/20                  | 4.2<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -3 | SA-8 | 1         |                     |                       | 80/20                  | 4.8<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -4 | SA-8 | 1         |                     |                       | 80/20                  | 4万       |
| P <sub>AB</sub> -5 | SA-8 | 1         |                     |                       | 80/20                  | 3.8<br>万 |

\*1:モノマーを100としたときのSHの当量

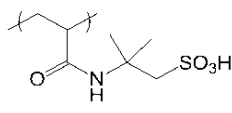
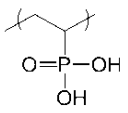
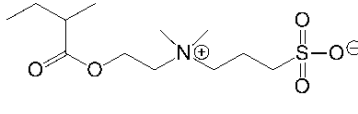
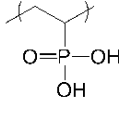
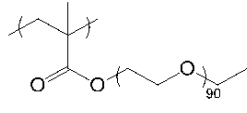
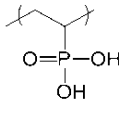
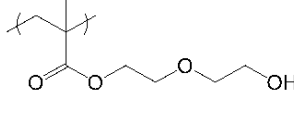
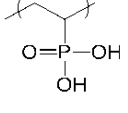
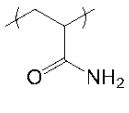
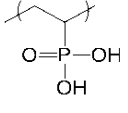
【0072】

10

20

30

【表 9】

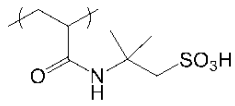
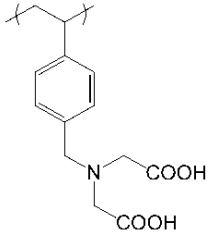
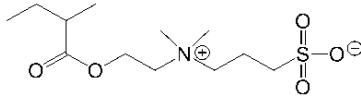
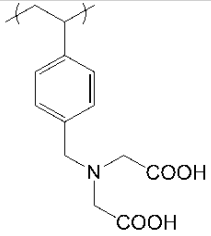
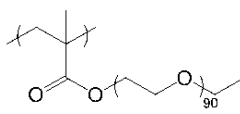
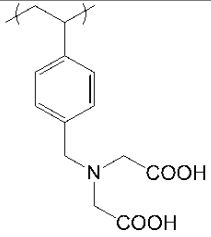
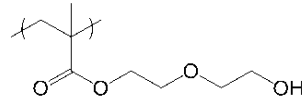
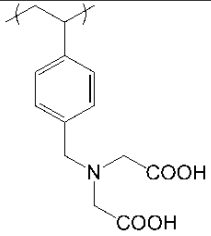
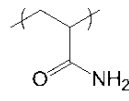
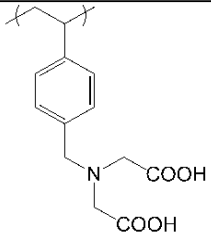
|                     |      |   |  |   |       |          |
|---------------------|------|---|--|---|-------|----------|
| P <sub>AB</sub> -6  | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 3.9<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -7  | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 4.2<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -8  | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 4.6<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -9  | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 3.9<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -10 | SA-8 | 1 |  |  | 80/20 | 3.7<br>万 |

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 10】

|                     |      |   |   |  |       |          |
|---------------------|------|---|---|--|-------|----------|
| P <sub>AB</sub> -11 | SA-8 | 1 |    |    | 80/20 | 4.1<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -12 | SA-8 | 1 |    |    | 80/20 | 4.3<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -13 | SA-8 | 1 |    |    | 80/20 | 5.0<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -14 | SA-8 | 1 |  |  | 80/20 | 4.1<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -15 | SA-8 | 1 |  |  | 80/20 | 4.0<br>万 |

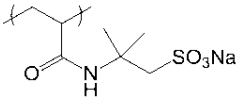
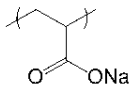
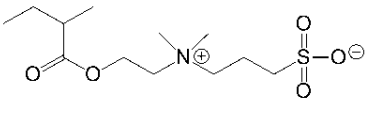
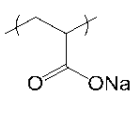
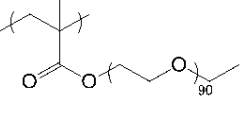
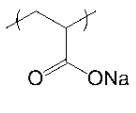
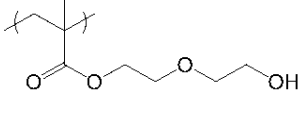
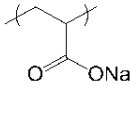
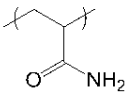
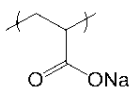
10

20

30

【 0 0 7 4 】

【表 1 1】

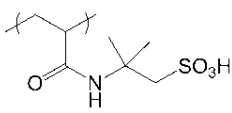
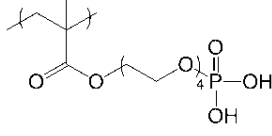
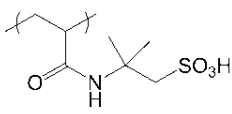
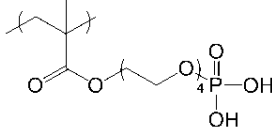
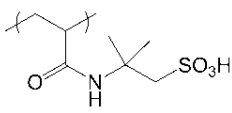
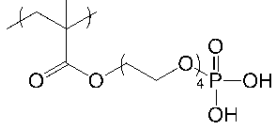
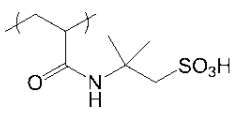
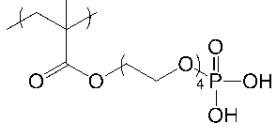
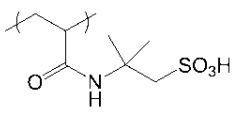
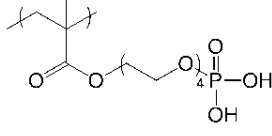
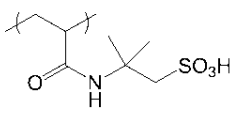
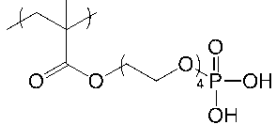
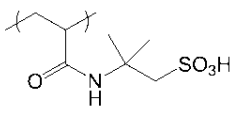
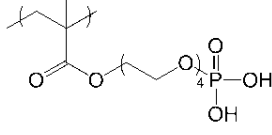
|                     |      |   |  |   |       |          |
|---------------------|------|---|--|---|-------|----------|
| P <sub>AB</sub> -16 | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 3.9<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -17 | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 4.1<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -18 | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 4.4<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -19 | SA-8 | 1 |   |   | 80/20 | 3.9<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -20 | SA-8 | 1 |  |  | 80/20 | 3.6<br>万 |

10

20

【 0 0 7 5 】

【表 1 2】

|                     |        |   |   |  |       |           |
|---------------------|--------|---|---|--|-------|-----------|
| P <sub>AB</sub> -21 | SA-1   | 1 |    |    | 80/20 | 10.5<br>万 |
| P <sub>AB</sub> -22 | SA-6   | 1 |    |    | 80/20 | 5.6<br>万  |
| P <sub>AB</sub> -23 | SB-205 | 1 |    |    | 80/20 | 5.8<br>万  |
| P <sub>AB</sub> -24 | SC-100 | 1 |    |    | 80/20 | 5.5<br>万  |
| P <sub>AB</sub> -25 | SE-107 | 1 |   |   | 80/20 | 5.2<br>万  |
| P <sub>AB</sub> -26 | SE-109 | 1 |  |  | 80/20 | 5.4<br>万  |
| P <sub>AB</sub> -27 | SF-58  | 1 |  |  | 80/20 | 5.0<br>万  |

10

20

30

## 【0076】

本発明の平版印刷用湿し水組成物は、星型ポリマーを1種単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

本発明の平版印刷用湿し水組成物における星型ポリマーの含有量は、使用時の湿し水において一般的に0.005～10質量%が適当であり、この範囲にあると非画像部及び網画像部の汚れ防止効果が十分に得られる。該含有量は0.01～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

40

湿し水組成物は、通常使用時に濃縮液を適宜希釈して使用することが好ましく、希釈率は10～200倍程度が適当であり、特に30～100倍程度が好ましい。濃縮率が高すぎると濃縮液中での析出、液分離などの問題が発生しやすい。以降、使用時の湿し水組成物を単に「湿し水」と呼ぶ。

## 【0077】

〔II〕その他の成分

濃縮液を作成する際の可溶化剤として、下記一般式(I)の化合物を使用することが好ましく、これらの化合物により本発明の効果が相乗的に高まる。

50

一般式 ( I ) の化合物



(式中、 $R^1$ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または OH 基を表し、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を表し、 $m$ は 1 ~ 5 の整数を表す。)

一般式 ( I ) の化合物において具体的には、式中、 $R^1$ は OH 基または炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表し、具体的には OH 基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基があり、中でも OH 基、 $n$ -ブチル基あるいは  $t$ -ブチル基が特に好ましい。また、 $m$ は 1 ~ 5 の整数を表し、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 が特に好ましい。

【 0 0 7 8 】

一般式 ( I ) の  $R^1$  がアルキル基の具体例は、エチレングリコールモノ  $t$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル及びトリプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテルなどである。中でも、プロピレングリコール又はエチレングリコールの  $n$ -ブチル、又は  $t$ -ブチルエーテルが好ましく使用できる。

【 0 0 7 9 】

一般式 ( I ) の  $R^1$  が OH 基の具体例は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール及びペンタプロピレングリコールなどがある。中でも、ジオール系化合物の溶解性を高めるために、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールが好ましく、プロピレングリコールが最も好ましい。

【 0 0 8 0 】

一般式 ( I ) で示される化合物は上記の化合物を複数併用することが好ましく、特に  $R^1$  がアルキル基の化合物と  $R^1$  が OH 基の化合物とを併用すると、プランパリングの抑制に効果が高く、また、ローラーストリッピング等を防止できる。

【 0 0 8 1 】

本発明の湿し水組成物にはまた、湿潤溶剤として、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン等を用いることができる。

これらの溶剤は、湿し水の 0 . 1 ~ 3 質量%、好ましくは 0 . 3 ~ 2 質量% の範囲で使用するのがよい。

【 0 0 8 2 】

本発明の湿し水組成物には、上述の星型ポリマーの他に、通常湿し水組成物に配合する水溶性高分子化合物を含ませることができる。

本発明の湿し水組成物に使用する水溶性高分子化合物としては、例えばアラビアガム、澱粉誘導体 (例えば、デキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化酵素分解デキストリン、カルボキシメチル化澱粉、リン酸澱粉、オクテニルコハク化澱粉)、アルギン酸塩、繊維素誘導体 (例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチル

10

20

30

40

50

セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース)等の天然物及びその変性体、ポリエチレングリコール及びその共重合体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ポリアクリル酸及びその共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸及びその共重合体の合成物が挙げられる。上記水溶性高分子化合物の中でも、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、及びヒドロキシプロピルメチルセルロースが特に好ましく使用できる。

これらの水溶性高分子化合物の分子量は、好ましくは300~500,000、より好ましくは300~100,000、特に好ましくは500~30,000のものである。水溶性高分子化合物の含有量は、湿し水の0.0001~0.1質量%が適しており、より好ましくは、0.0005~0.05質量%である。

#### 【0083】

本発明の湿し水組成物はさらに、pH調整剤によってpHを好ましい値に調整することが好ましい。pH値は3~7の範囲の酸性領域で用いることが好ましいが、pH7~11のアルカリ性領域で用いることもできる。上記pH調整剤としては、水溶性の有機酸、無機酸又はそれらの塩が使用できる。

好ましい有機酸としては、酢酸、クエン酸、蔞酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、乳酸、アスコルビン酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸、マロン酸、レブリン酸、スルファニル酸、p-トルエンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸等が挙げられ、無機酸としては、リン酸、硝酸、硫酸、ポリリン酸が挙げられ、更にこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいはアンモニウム塩、有機アミン塩も好適に用いられる。これらは2種以上の混合物として使用してもよい。これらpH調整剤は、湿し水において一般的に0.001~0.3質量%の範囲の含有量である。

#### 【0084】

本発明の湿し水組成物はさらに、濡れ性向上の助剤として、ピロリドン誘導体やアセチレングリコール/アセチレンアルコール類を含むことが好ましい。ピロリドン誘導体としては、エチルピロリドン、ブチルピロリドン、ペンタピロリドン、ヘキサピロリドン、オクチルピロリドン、ラウリルピロリドンがあげられ、アセチレングリコール/アセチレンアルコール類としては、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、及びそれらの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物などが挙げられる。上記化合物のうち、特にオクチルピロリドン、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、及び2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールの酸化エチレンが4~10個付加した化合物が好ましく挙げられる。これらは、湿し水の0.0001~1.0質量%で用いられるのがよく、より好ましくは0.001~0.1質量%である。

#### 【0085】

本発明の湿し水組成物にはまた、動的表面張力の調節、可溶化、又は印刷インキの混入率(乳化率)を適度な範囲に抑えるなどのために、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物、トリメチロールプロパンの酸化プロピレン付加物、グリセリンの酸化プロピレン付加物、ソルビトールの酸化プロピレン付加物、テトラヒドロフルフリルアルコールなどを加えることが好ましく、特に好ましいのが2-エチル-1,3-ヘキサジオールであり、また可溶化剤としてテトラヒドロフルフリルアルコールが好ましい。これらの化合物は、湿し水の0.01~7質量%で用いられるのが適当であり、より好ましくは0.05~5質量%である。

#### 【0086】

10

20

30

40

50

本発明の湿し水組成物のその他の成分として、例えば、さらに、エチレンジアミンもしくはジエチレントリアミンにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを付加した化合物を含有させることができ、このような化合物は、印刷機停止時に版上に残った水滴が放置により水が蒸発し、濃縮されて残ったときでも、画像領域にダメージを与えることがない。これらにおいてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの付加モル数比率は、5 : 95 ~ 50 : 50 の範囲が適当であり、より好ましくは20 : 80 ~ 35 : 65 の範囲である。各共重合鎖はブロック構造でも、ランダム構造でもよい。本発明で使用される、上記付加化合物の重量平均分子量は、好ましくは500 ~ 5000、より好ましくは800 ~ 1500であり、最適なのは重量平均分子量1000付近のもので、分子量やエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの比率は、例えば水酸基価及びアミン価の測定、NMR測定などにより決定することができる。

10

上記化合物を使用時の湿し水組成物において0.01 ~ 1質量%、好ましくは0.05 ~ 0.5質量%含有させることによって、イソプロピルアルコールを代替しても、良好な印刷適性を発揮する。

#### 【0087】

本発明の湿し水組成物には、さらに、界面活性剤を濡れ性向上の助剤として使用することができる。界面活性剤のうち、例えばアニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩類、N - アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホ琥珀酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

20

30

#### 【0088】

非イオン型界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルピタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、蔗糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、トリエタノールアミン脂肪酸エステル類、トリアルキルアミンオキシド類などが挙げられる。

40

その中でもポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテルなどが好ましく用いられる。

その他、弗素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤も使用することができる。

界面活性剤を使用する場合、発泡の点を考慮すると、その含有量は湿し水の1.0質量%以下、好ましくは0.001 ~ 0.5質量%が適当である。

50

## 【 0 0 8 9 】

本発明の湿し水組成物には、糖類を含ませることもできる。使用する糖類には水素添加によって得られる糖アルコールも含まれる。

好ましい糖類の具体例としては、D - エリトロース、D - スレオース、D - アラビノース、D - リボース、D - キシロース、D - エリスロ - ペンテュロース、D - アルロース、D - ガラクトース、D - グルコース、D - マンノース、D - タロース、D - フラクトース、L - ソルボース、6 - デオキシ - D - グルコース、D - グリセロ - D - ガラクトース、D - アルロ - ヘプチュロース、D - アルトロ - 3 - ヘプチュロース、サッカロース、ラクトース、D - マルトース、イソマルトース、イヌロピオース、ヒアルピオウロン、マルトトリオース、D, L - アラビット、リビット、キシリット、D, L - ソルビット、D, L - マンニット、D, L - イジット、D, L - タリット、ズルシット、アロズルシット、マルチトールなどが挙げられる。これらの糖類は1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

10

糖類の含有量は湿し水の0.01 ~ 1質量%が適当であり、好ましくは0.1 ~ 0.8質量%である。

## 【 0 0 9 0 】

本発明の湿し水組成物は、使用時に濃縮液を希釈する水道水や井戸水に含まれているカルシウムイオン等が印刷に悪影響を与え、印刷物を汚れ易くする原因となることもある。このような場合、キレート化剤を添加することにより、上記欠点を解消することができる。好ましいキレート化剤としては、下記酸のカリウム塩、そのナトリウム塩があげられる。酸としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記のキレート化剤のナトリウム塩あるいはカリウム塩の代わりに、有機アミンの塩も有効である。

20

これらのキレート化剤は使用時の湿し水組成物中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。使用時の湿し水組成物中のキレート化合物の含有量としては、0.001 ~ 0.5質量%が適当で、好ましくは0.002 ~ 0.25質量%である。

## 【 0 0 9 1 】

本発明の湿し水組成物には臭気マスキング剤として、従来香料としての用途が知られているエステルを含ませてもよい。中でも好ましいものとして、酢酸n - ペンチル、酢酸イソペンチル、酪酸n - ブチル、酪酸n - ペンチル及び酪酸イソペンチルが挙げられ、特に酪酸n - ブチル、酪酸n - ペンチル及び酪酸イソペンチルが好適である。

30

## 【 0 0 9 2 】

本発明の湿し水組成物には防腐剤を配合してもよく、防腐剤の例としてフェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4 - イソチアゾリン - 3 - オン誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、アミジン又はグアニジンの誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン又はグアニジンの誘導体、ダイアジン又はトリアゾールの誘導体、オキサゾール又はオキサジンの誘導体、プロモニトロアルコール系のプロモニトロプロパノール、2, 2 - ジプロモ - 2 - ニトロエタノール、3 - プロモ - 3 - ニトロペンタン - 2, 4 - ジオール等が挙げられる。好ましい添加量は細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、湿し水の0.001 ~ 1.0質量%の範囲が好ましく、また種々のカビ、細菌、酵母に対して効力のあるような2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。

40

## 【 0 0 9 3 】

本発明の湿し水組成物には着色剤として食品用色素等が好ましく使用でき、例えば、黄色色素としてC I No. 19140、15985、赤色色素としてC I No. 16185、45430、16255、45380、45100、紫色色素としてはC I No. 42640、青色色素としてはC I No. 42090、73015、緑色色素としてはC I No. 420

50

95、等が挙げられる。

本発明に使用できる防錆剤としては、例えばベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、チオサリチル酸、ベンゾイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

本発明に使用できる消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましく、その中で乳化分散型及び可溶化型等いずれも使用することができる。

#### 【0094】

本発明の湿し水組成物の成分として残余は、水である。

湿し水組成物は、通常商業ベースとするときは濃縮化して商品化するのが一般的である。従って、水、好ましくは脱塩水、即ち、純水を使用して、上記の各種成分を溶解した水溶液として濃縮液を得ることができる。このような濃縮液を使用するとき、通常使用時に水道水、井戸水等で10～200倍程度に、好ましくは30～100倍程度に希釈し、使用時の湿し水組成物とする。

本発明は、濃縮液の形態である平版印刷用湿し水組成物にも向けられる。濃縮液の調製に当たっては、濃縮液での析出や液分離などを防ぐように、かつ適度な希釈率で希釈することで各成分が適当な濃度で存在する使用時の湿し水を提供できるように、適宜の濃縮度合いを選択することができる。

本発明の平版印刷用湿し水濃縮組成物の組成例として、上記の星型ポリマーを0.5～10質量%の範囲で含ませた湿し水濃縮組成物がある。さらなる具体例として、上記の星型ポリマーを0.5～10質量%の範囲で含み、該星型ポリマー1質量部に対して、一般式(I)にて示される化合物を1～80質量部、星型ポリマー以外の水溶性高分子化合物を0.5～10質量部、有機酸、無機酸及びその塩類から選ばれる少なくとも1種を0.5～10質量部、及び防腐剤を0.1～2.0質量部含有し、任意に他の成分を含ませ、残余が水である組成が挙げられる。

#### 【0095】

本発明の湿し水組成物は、種々の平版印刷版に対して使用することができるが、特にアルミニウム板を支持体とし、その上に感光層を有する感光性平版印刷版を画像露光及び現像して得られた平版印刷版に対して好適に使用できる。

かかるPS版の好ましいものは、例えば、英国特許第1,350,521号明細書に記されているようなジアゾ樹脂(p-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物の塩)とシエラックとの混合物からなる感光層をアルミニウム板上に設けたもの、英国特許第1,460,978号及び同第1,505,739号の各明細書に記されているようなジアゾ樹脂とヒドロキシエチルメタクリレート単位またはヒドロキシエチルアクリレート単位を主たる繰返し単位として有するポリマーとの混合物からなる感光層をアルミニウム板上に設けたもの、また特開平2-236552号、特開平4-274429号に記載のジメチルマレイミド基を含有する感光性ポリマー系をアルミニウム板上に設けたもののようなネガ型PS版、および特開昭50-125806号公報に記載されているようなO-キノンジアジド感光物とノボラック型フェノール樹脂との混合物からなる感光層をアルミニウム板上に設けたポジ型PS版が含まれる。

またバーニング処理されたポジ型PS版にも用いることができる。

#### 【0096】

上記感光層を形成する組成物には、上記のアルカリ可溶性ノボラック樹脂以外の、アルカリ可溶性樹脂を必要に応じて配合することができる。

例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、メチルメタアクリレート-メタクリル酸共重合体、アルカリ可溶性ポリウレタン樹脂、特公昭52-28401号公報記載のアルカリ可溶性ビニル系樹脂、アルカリ可溶性ポリブチラール樹脂等を挙げることができる。

更に米国特許第4,072,528号及び同第4,072,527号の各明細書に記されているような光重合型フォトポリマー組成物の感光層をアルミニウム板上に設けたPS版、英国特許第1,235,281号及び同第1,495,861号の各明細書に記されているようなアジドと水溶性ポリマーとの混合物からなる感光層をアルミニウム板上に設けたPS版も好ましい。

さらに、可視や赤外線レーザーで直接露光するCTPプレートにも好適に使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。具体例としてはフォトポリマータイプデジタルプレート（例えば富士フィルム（株）製LP-NX）や、サーマルポジタイプデジタルプレート（例えば富士フィルム（株）製LH-PI）、湿し水及びインキにより現像する印刷機上現像型プレート（例えば富士フィルム（株）製ET-S）並びにサーマルネガタイプデジタルプレート（例えば富士フィルム（株）製LH-NI）などが挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0097】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は質量平均分子量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

10

##### 【0098】

[実施例1～6及び比較例1～2]

[サーマルネガタイプデジタルプレートの作成]

[支持体の作製]

厚さ0.30mmのアルミニウム板（Si：0.09質量%、Fe：0.30質量%、Cu：0.013質量%、Mn：0.001質量%、Mg：0.001質量%、Zn：0.001質量%、Ti：0.027質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金）に、以下の（a）～（k）の各種表面処理を連続的に行った。

なお、各処理及び水洗の後には、ニップローラで液切りを行った。

20

##### 【0099】

（a）機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤（パミス）と水との懸濁液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、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。

研磨剤の平均粒径は30μm、最大粒径は100μmであった。

ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は45mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは300mm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。

回転ブラシは3本使用した。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kW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。ブラシの回転数は200rpmであった。

30

##### 【0100】

（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を苛性ソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を10g/m<sup>2</sup>溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

（c）デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

40

##### 【0101】

（d）電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/L水溶液（アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。）、液温50℃であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TP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

50

ライトを用いた。

電流密度は電流のピーク値で  $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $220 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0102】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を  $0.50 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分

10

(f) デスマット処理

温度30の硝酸濃度15質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0103】

(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸5.0g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L含む。)、温度35であった。交流電源の波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8ms、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  $25 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【0104】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を  $0.10 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分

30

(i) デスマット処理

温度60の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0105】

(j) 陽極酸化処理

陽極酸化装置(第一及び第二電解部長各6m、第一及び第二給電部長各3m、第一及び第二給電極部長各2.4m)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50g/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。

40

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度30の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理槽中へ、10秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理(シリケート処理)を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行い、表面シリケート親水化処理された支持体を得た。

【0106】

上記(a)~(k)工程を全て実施したアルミニウム板を支持体S-1とし、各支持体の中心線平均粗さ(JIS B0601によるRa表示)を直径2 $\mu\text{m}$ の針を用いて測定

50

したところ、支持体 S - 1 は  $0.50 \mu\text{m}$  であった。

次に、下記下塗り層塗布液 (A) を乾燥塗布量が  $10 \text{mg}/\text{m}^2$  になるように上記の表面処理を施したアルミニウム支持体 S - 1 上に塗布して、乾燥した。

【0107】

<下塗り層塗布液 (A) >

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| ・ポリビニルホスホン酸 (Mw 20000) | 0.017 質量部 |
| ・メタノール                 | 9.00 質量部  |
| ・水                     | 1.00 質量部  |

【0108】

〔感光層の形成〕

下記感光層用塗布液 (A) を調製し、上記のように形成された下塗り層上にワイヤーバーを用いて塗布し、感光層を形成した。乾燥は、温風式乾燥装置にて  $125^\circ\text{C}$  で 34 秒間行った。乾燥後の被覆量は  $1.4 \text{g}/\text{m}^2$  であった。

<感光層用塗布液 (A) >

|   |            |    |
|---|------------|----|
| ・赤外線吸収剤 (IR - 1)  | 0.038 質量部  |    |
| ・重合開始剤 A (S - 1)  | 0.061 質量部  |    |
| ・重合開始剤 B (I - 1)  | 0.094 質量部  |    |
| ・メルカプト化合物 (E - 1)   | 0.015 質量部  |    |
| ・エチレン性不飽和化合物 (M - 1)  | 0.425 質量部  |    |
| (商品名: A - BPE - 4、新中村化学工業(株))   |            | 20 |
| ・バインダーポリマー A (B - 1) (Mw: 11万)  | 0.311 質量部  |    |
| ・バインダーポリマー B (B - 2) (Mw: 10万)  | 0.250 質量部  |    |
| ・バインダーポリマー C (B - 3) (Mw: 12万)  | 0.062 質量部  |    |
| ・添加剤 (T - 1)  | 0.079 質量部  |    |
| ・重合禁止剤 (Q - 1)  | 0.0012 質量部 |    |
| ・エチルバイオレット (EV - 1)   | 0.021 質量部  |    |
| ・フッ素系界面活性剤<br>(メガファック F - 780 - F DIC (株)、<br>メチルイソブチルケトン (MIBK) 30 質量% 溶液) | 0.0081 質量部 |    |
| ・メチルエチルケトン  | 5.886 質量部  | 30 |
| ・メタノール  | 2.733 質量部  |    |
| ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール  | 5.886 質量部  |    |

【0109】

なお、上記感光層用塗布液 (A) に用いた、赤外線吸収剤 (IR - 1)、重合開始剤 A (S - 1)、重合開始剤 B (I - 1)、メルカプト化合物 (E - 1)、エチレン性不飽和化合物 (M - 1)、バインダーポリマー A (B - 1)、バインダーポリマー B (B - 2)、バインダーポリマー C (B - 3)、添加剤 (T - 1)、重合禁止剤 (Q - 1)、及びエチルバイオレット (EV - 1) の構造を以下に示す。

なお、下記において、Me はメチル基を表し、下記バインダーポリマー A ~ C の各モノマー単位の比は、モル比である。

【0110】

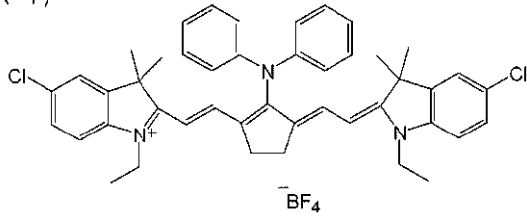
10

20

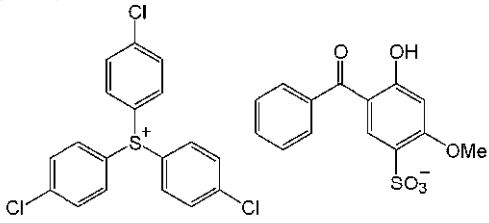
30

40

【化 1 2】  
(IR-1)

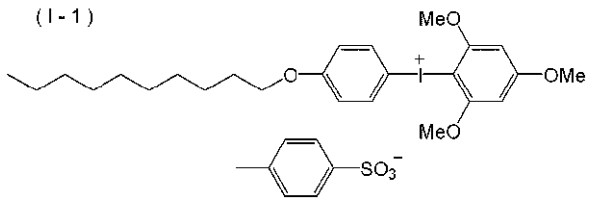


(S-1)

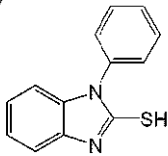


10

(I-1)



(E-1)

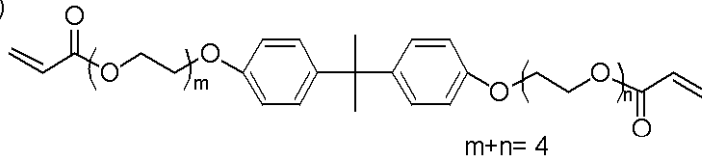


20

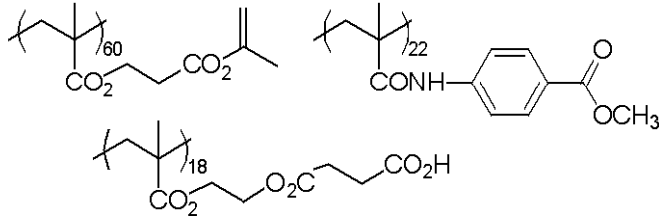
【 0 1 1 1 】

## 【化 1 3】

(M-1)

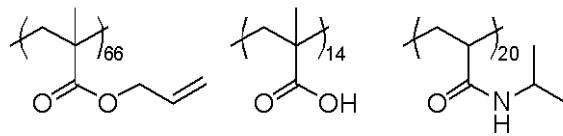


(B-1)

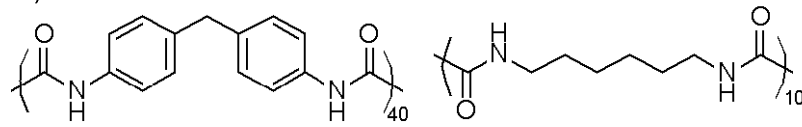


10

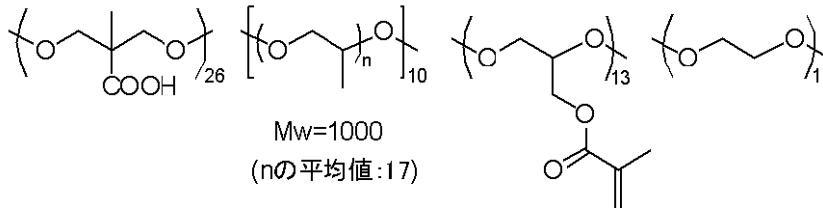
(B-2)



(B-3)

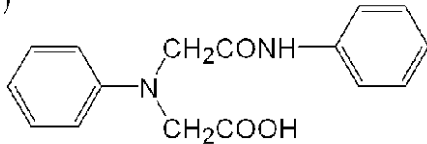


20

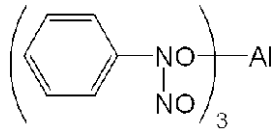


## 【 0 1 1 2 】

【化14】  
(T-1)

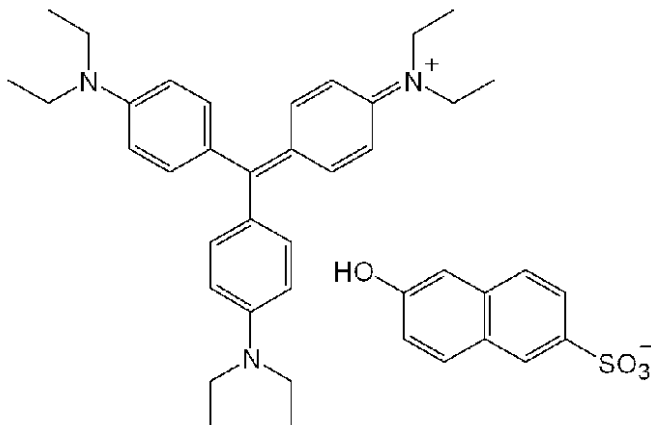


(Q-1)



10

(EV-1)



20

【0113】

〔下部保護層の形成〕

形成された感光層上に、合成雲母（ソマシフMEB-3L、3.2質量%水分散液、コープケミカル（株）製）、ポリビニルアルコール（ゴーセランCKS-50、ケン化度99モル%、重合度300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）、界面活性剤A（日本エマルジョン（株）製、エマレックス710）、及び、界面活性剤B（アデカプルロニックP-84：（株）ADEKA製）の混合水溶液（下部保護層形成用塗布液）をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて125で30秒間乾燥させた。

30

この下部保護層形成用塗布液中の合成雲母（固形分）/ポリビニルアルコール/界面活性剤A/界面活性剤Bの含有量割合は、7.5/89/2/1.5（質量%）であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は、0.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0114】

〔上部保護層の形成〕

下部保護層上に、有機フィラー（アートパールJ-7P、根上工業（株）製）、合成雲母（ソマシフMEB-3L、3.2質量%水分散液、コープケミカル（株）製）、ポリビニルアルコール（L-3266：ケン化度87モル%、重合度300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）、増粘剤（セロゲンFS-B、第一工業製薬（株）製）、及び、界面活性剤（日本エマルジョン（株）製、エマレックス710）の混合水溶液（上部保護層形成用塗布液）をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて125で30秒間乾燥させた。

40

上部保護層形成用塗布液中の有機フィラー/合成雲母（固形分）/ポリビニルアルコール/増粘剤/界面活性剤の含有量割合は、3.2/2.0/80.5/11.5/2.8（質量%）であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は、1.76g/m<sup>2</sup>であった。

【0115】

50

〔バックコート層の形成〕

アルミニウム支持体 S - 1 の感光層及び保護層を設けた側と反対の面に、特開平 6 - 3 5 1 7 4 号公報の実施例 1 と同様のバックコート層を設け、ネガ型平版印刷版原版 ( 1 ) を得た。

【 0 1 1 6 】

〔製版方法〕

得られた平版印刷版原版を、露光、現像処理、版面処理の各工程順に処理した。

露光に用いた光源 ( セッター ) : 赤外線半導体レーザー ( Cre o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X : 水冷式 4 0 W 赤外線半導体レーザー搭載 ) にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 2 1 0 r p m、解像度 2 , 4 0 0 d p i の条件で画像様露光を行った。露光画像として、抜き細線評価用画像として、5 ~ 1 0 0 μ m 幅 ( 5 μ m 間隔 ) の抜き細線が並んだ画像を使用した。耐刷評価用としては、ベタ耐刷評価可能な画像を使用した。

10

露光後、富士フイルム ( 株 ) 自動現像機 L P 1 3 1 0 N e w s を用いて、オーバーコート層を除去するためのプレ水洗処理、現像、水洗、版面処理を行った。現像液は、富士フイルム ( 株 ) 製現像液 H N - D ( 旧製品名 : D H - N ) の 1 : 4 水希釈液を用いた。現像液の p H は 1 2 であり、現像浴の温度は 3 0 であった。

【 0 1 1 7 】

( 株 ) 小森コーポレーション製の L i t h r o n 2 6 印刷機を用いて、東洋インキ ( 株 ) のインキ : スーパーレオエコー S O Y 墨 L、王子製紙 ( 株 ) の微塗工紙 : O K トップコート +、及び湿し水組成物を用いて印刷を行った。使用した湿し水組成物を以下に記載する。

20

【 0 1 1 8 】

< 湿し水組成物 >

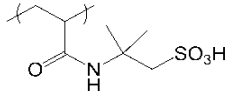
使用時の湿し水組成物 ( 使用液 ) の処方成分

|  |               |    |
|--|---------------|----|
| プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル               | 0 . 5 質量部     |    |
| プロピレングリコール                               | 0 . 5 質量部     |    |
| 表 7 の各種星型ポリマー又は比較用 B - 1 ポリマー            | 0 . 0 2 質量部   |    |
| カルボキシメチルセルロース                            | 0 . 0 1 質量部   |    |
| 硝酸アンモニウム                                 | 0 . 0 5 質量部   |    |
| クエン酸                                     | 0 . 0 1 質量部   | 30 |
| リンゴ酸                                     | 0 . 0 1 質量部   |    |
| 2 , 2 - ジブロモ - 2 - ニトロエタノール              | 0 . 0 0 1 質量部 |    |
| ベンゾトリアゾール                                | 0 . 0 0 2 質量部 |    |
| 2 - メチル - 5 - クロロ - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン | 0 . 0 0 2 質量部 |    |
| 水を加えて                                    | 1 0 0 質量部とする  |    |

【 0 1 1 9 】

【化 1 5】

比較ポリマー B-1 MW = 10万



40

【 0 1 2 0 】

〔評価〕

評価 - 1 : < 刷り出し時のインキ払い評価 >

作成した各湿し水組成物に対して、( 株 ) 小森コーポレーション製の L i t h r o n 2 6 印刷機を用いて、東洋インキ ( 株 ) のインキ : スーパーレオエコー S O Y 墨 L、王子製紙 ( 株 ) の微塗工紙 : O K トップコート + を用いて、印刷を行い、刷り出し時の非画像部への払い枚数を記録した ( 表 1 ) 。払い枚数が少ないほど良好であるといえる。

【 0 1 2 1 】

評価 - 2 : < 非画像部の汚れ防止性評価 ( ストップ汚れ防止評価 ) >

50

平版印刷版原版を60 / 4日間、強制経時させたのち、上記製版方法にて露光・現像し平版印刷版を得た。

これを印刷機（東浜精機（株）製2N-600）にかけ、更紙、インキ（ザ・インクテック（株）製ソイビー紅）、上記湿し水組成物を使用して印刷を行った。

この印刷に使用した印刷紙を5万枚刷った時点で、一旦印刷機を停止し、5時間放置したのち印刷を再開始し、更に200枚印刷した。非画像部から完全にインキがなくなるまでの枚数を評価した（表II）。枚数が少ない方が印刷再開始からの損紙が少なくて済み、良好であるといえる。

【0122】

評価 - 3 : < 湿し水中の全成分濃度の上昇による印刷物の濃度低下評価 >

10

評価項目は、湿し水組成物中の全成分濃度を×2倍、3倍、4倍に増加させた時の印刷物上の濃度低下を、印刷物非画像部に汚れが発生しない湿し水最低供給量を印刷機の水目盛りを変化させることにより求めた。上述した湿し水組成物中の成分濃度を基準とし、全成分濃度を×2倍、3倍、4倍に増加させた時の、水目盛りを決定した後、500枚目の印刷物のベタ画像をマクベス濃度計（Gretag Macbeth : GMB社製）を用いて測定した。

×1倍の印刷物ベタ濃度の指数を100とし、×2倍、3倍、4倍のそれぞれの印刷物ベタ濃度を表した（表III）。

評価は、（株）小森コーポレーション製のLithron26印刷機を用いて、東洋インキ（株）のインキ：スーパーレオエコーSOY墨L、王子製紙（株）の微塗工紙：OKトップコート+を用いて行った。

20

【0123】

表I : < 刷り出し時のインキ払い評価 >

| 例   | 種々のポリマー | 払い枚数              |    |
|-----|---------|-------------------|----|
| 実施例 | 1       | P <sub>A</sub> -1 | 20 |
|     | 2       | P <sub>A</sub> -2 | 15 |
|     | 3       | P <sub>A</sub> -3 | 20 |
|     | 4       | P <sub>A</sub> -4 | 15 |
|     | 5       | P <sub>A</sub> -5 | 20 |
|     | 6       | P <sub>A</sub> -6 | 25 |
| 比較例 | 1       | B-1               | 65 |
|     | 2       | なし                | 80 |

30

【0124】

表II : < 非画像部の汚れ防止性評価（ストップ汚れ防止評価） >

| 例   | 種々のポリマー | 払い枚数              |     |
|-----|---------|-------------------|-----|
| 実施例 | 1       | P <sub>A</sub> -1 | 65  |
|     | 2       | P <sub>A</sub> -2 | 55  |
|     | 3       | P <sub>A</sub> -3 | 50  |
|     | 4       | P <sub>A</sub> -4 | 55  |
|     | 5       | P <sub>A</sub> -5 | 50  |
|     | 6       | P <sub>A</sub> -6 | 60  |
| 比較例 | 1       | B-1               | 90  |
|     | 2       | なし                | 130 |

40

【0125】

表III : < 湿し水中の全成分濃度上昇による印刷物の濃度低下評価 >

50

| 例   | 種々のポリマー | ×1倍               | ×2倍 | ×3倍 | ×4倍 |    |
|-----|---------|-------------------|-----|-----|-----|----|
| 実施例 | 1       | P <sub>A</sub> -1 | 100 | 100 | 95  | 95 |
|     | 2       | P <sub>A</sub> -2 | 100 | 100 | 100 | 95 |
|     | 3       | P <sub>A</sub> -3 | 100 | 100 | 95  | 95 |
|     | 4       | P <sub>A</sub> -4 | 100 | 100 | 95  | 90 |
|     | 5       | P <sub>A</sub> -5 | 100 | 95  | 90  | 90 |
|     | 6       | P <sub>A</sub> -6 | 100 | 95  | 95  | 95 |
| 比較例 | 1       | B-1               | 100 | 85  | 75  | 75 |
|     | 2       | なし                | 100 | 100 | 95  | 90 |

10

## 【0126】

表I、IIからわかるように、本発明の親水性基を有する星型ポリマーを使用した場合には、添加剤が無い場合、あるいは従来公知のスルホン酸を側鎖に有する水溶性高分子を使用した場合と比べて、刷り出し時及び一定期間停止後の印刷再開時においても、払い枚数が半分以下であり、非常に少なくてすむことがわかった。発明の星型ポリマーを用いた湿し水組成物により、刷り出し時及び印刷再開後の非画像部の汚れ発生が改善されていることがわかる

また、表IIIから明らかとなっており、湿し水成分濃度を4倍程度まで高めても、印刷物の濃度の低下が殆ど見られず、有利な効果を奏した。

20

## 【0127】

[実施例7～33及び比較例3～4]

サーマルネガタイプデジタルプレートを実施例1と同様に作成し、製版した。

(株)小森コーポレーション製のLithrone26印刷機を用いて、東洋インキ(株)のインキ：スーパーレオエコーSOY墨L、王子製紙(株)の微塗工紙：OKトップコート+、及び湿し水組成物を用いて印刷を行った。使用した湿し水組成物を以下に記載する。

## 【0128】

<湿し水組成物>

30

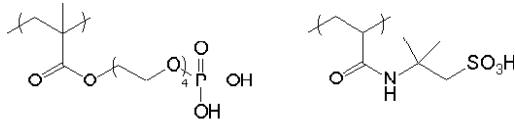
使用時の湿し水組成物(使用液)の処方成分

|                                |             |
|--------------------------------|-------------|
| プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル         | 0.5質量部      |
| プロピレングリコール                     | 0.5質量部      |
| 表8～12の各種星型ポリマー又は以下の比較用PN-1ポリマー | 0.2質量部      |
| カルボキシメチルセルロース                  | 0.01質量部     |
| 硝酸アンモニウム                       | 0.05質量部     |
| クエン酸                           | 0.01質量部     |
| リンゴ酸                           | 0.01質量部     |
| 2,2-ジブromo-2-ニトロエタノール          | 0.001質量部    |
| ベンゾトリアゾール                      | 0.002質量部    |
| 2-メチル-5-クロロ-4-イソチアゾリン-3-オン     | 0.002質量部    |
| 水を加えて                          | x 100質量部とする |

40

## 【0129】

## 【化16】



20/80  
比較ポリマー PN-1

Mw=110000

## 【0130】

実施例1と同様に、各湿し水について評価-1~評価-3を行った。結果を表IV~VIに示す。 10

## 【0131】

表IV：< 刷り出し時のインキ払い評価 >

| 例     | 種々のポリマー             | 払い枚数 |
|-------|---------------------|------|
| 実施例 7 | P <sub>AB</sub> -1  | 15   |
| 8     | P <sub>AB</sub> -2  | 10   |
| 9     | P <sub>AB</sub> -3  | 25   |
| 10    | P <sub>AB</sub> -4  | 20   |
| 11    | P <sub>AB</sub> -5  | 15   |
| 12    | P <sub>AB</sub> -6  | 20   |
| 13    | P <sub>AB</sub> -7  | 15   |
| 14    | P <sub>AB</sub> -8  | 20   |
| 15    | P <sub>AB</sub> -9  | 25   |
| 16    | P <sub>AB</sub> -10 | 35   |
| 17    | P <sub>AB</sub> -11 | 25   |
| 18    | P <sub>AB</sub> -12 | 15   |
| 19    | P <sub>AB</sub> -13 | 20   |
| 20    | P <sub>AB</sub> -14 | 25   |
| 21    | P <sub>AB</sub> -15 | 25   |
| 22    | P <sub>AB</sub> -16 | 20   |
| 23    | P <sub>AB</sub> -17 | 25   |
| 24    | P <sub>AB</sub> -18 | 20   |
| 25    | P <sub>AB</sub> -19 | 25   |
| 26    | P <sub>AB</sub> -20 | 35   |
| 27    | P <sub>AB</sub> -21 | 20   |
| 28    | P <sub>AB</sub> -22 | 15   |
| 29    | P <sub>AB</sub> -23 | 15   |
| 30    | P <sub>AB</sub> -24 | 20   |
| 31    | P <sub>AB</sub> -25 | 15   |
| 32    | P <sub>AB</sub> -26 | 15   |
| 33    | P <sub>AB</sub> -27 | 20   |
| 比較例 3 | PN-1                | 60   |
| 4     | なし                  | 80   |

20

30

40

## 【0132】

表V：< 非画像部の汚れ防止性評価（ストップ汚れ防止評価） >

| 例   |    | 星型ポリマー              | 汚れ (枚) |
|-----|----|---------------------|--------|
| 実施例 | 7  | P <sub>AB</sub> -1  | 25     |
|     | 8  | P <sub>AB</sub> -2  | 30     |
|     | 9  | P <sub>AB</sub> -3  | 25     |
|     | 10 | P <sub>AB</sub> -4  | 30     |
|     | 11 | P <sub>AB</sub> -5  | 35     |
|     | 12 | P <sub>AB</sub> -6  | 30     |
|     | 13 | P <sub>AB</sub> -7  | 35     |
|     | 14 | P <sub>AB</sub> -8  | 30     |
|     | 15 | P <sub>AB</sub> -9  | 35     |
|     | 16 | P <sub>AB</sub> -10 | 45     |
|     | 17 | P <sub>AB</sub> -11 | 35     |
|     | 18 | P <sub>AB</sub> -12 | 35     |
|     | 19 | P <sub>AB</sub> -13 | 40     |
|     | 20 | P <sub>AB</sub> -14 | 45     |
|     | 21 | P <sub>AB</sub> -15 | 45     |
|     | 22 | P <sub>AB</sub> -16 | 40     |
|     | 23 | P <sub>AB</sub> -17 | 45     |
|     | 24 | P <sub>AB</sub> -18 | 40     |
|     | 25 | P <sub>AB</sub> -19 | 45     |
|     | 26 | P <sub>AB</sub> -20 | 50     |
|     | 27 | P <sub>AB</sub> -21 | 30     |
|     | 28 | P <sub>AB</sub> -22 | 25     |
|     | 29 | P <sub>AB</sub> -23 | 25     |
|     | 30 | P <sub>AB</sub> -24 | 30     |
|     | 31 | P <sub>AB</sub> -25 | 25     |
|     | 32 | P <sub>AB</sub> -26 | 25     |
|     | 33 | P <sub>AB</sub> -27 | 30     |
| 比較例 | 3  | PN-1                | 70     |
|     | 4  | なし                  | 130    |

10

20

30

## 【 0 1 3 3 】

表VI : &lt; 湿し水中の全成分濃度上昇による印刷物の濃度低下評価 &gt;

| 例     | 種々のポリマー             | ×1倍 | ×2倍 | ×3倍 | ×4倍 |
|-------|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| 実施例 7 | P <sub>AB</sub> -1  | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 8     | P <sub>AB</sub> -2  | 100 | 100 | 95  | 95  |
| 9     | P <sub>AB</sub> -3  | 100 | 100 | 95  | 95  |
| 10    | P <sub>AB</sub> -4  | 100 | 90  | 90  | 85  |
| 11    | P <sub>AB</sub> -5  | 100 | 95  | 95  | 95  |
| 12    | P <sub>AB</sub> -6  | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 13    | P <sub>AB</sub> -7  | 100 | 100 | 95  | 90  |
| 14    | P <sub>AB</sub> -8  | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 15    | P <sub>AB</sub> -9  | 100 | 90  | 85  | 85  |
| 16    | P <sub>AB</sub> -10 | 100 | 90  | 90  | 90  |
| 17    | P <sub>AB</sub> -11 | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 18    | P <sub>AB</sub> -12 | 100 | 95  | 95  | 95  |
| 19    | P <sub>AB</sub> -13 | 100 | 95  | 90  | 85  |
| 20    | P <sub>AB</sub> -14 | 100 | 100 | 95  | 95  |
| 21    | P <sub>AB</sub> -15 | 100 | 95  | 90  | 90  |
| 22    | P <sub>AB</sub> -16 | 100 | 90  | 90  | 85  |
| 23    | P <sub>AB</sub> -17 | 100 | 90  | 90  | 90  |
| 24    | P <sub>AB</sub> -18 | 100 | 95  | 90  | 85  |
| 25    | P <sub>AB</sub> -19 | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 26    | P <sub>AB</sub> -20 | 100 | 100 | 100 | 95  |
| 27    | P <sub>AB</sub> -21 | 100 | 90  | 90  | 85  |
| 28    | P <sub>AB</sub> -22 | 100 | 95  | 90  | 85  |
| 29    | P <sub>AB</sub> -23 | 100 | 100 | 95  | 95  |
| 30    | P <sub>AB</sub> -24 | 100 | 100 | 100 | 95  |
| 31    | P <sub>AB</sub> -25 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 32    | P <sub>AB</sub> -26 | 100 | 95  | 90  | 85  |
| 33    | P <sub>AB</sub> -27 | 100 | 95  | 95  | 90  |
| 比較例 3 | PN-1                | 100 | 85  | 75  | 70  |
| 4     | なし                  | 100 | 100 | 95  | 90  |

10

20

30

## 【0134】

表IV、Vからわかるように、本発明の親水性基及び支持体吸着性基を有する星型ポリマーを使用した場合には、添加剤が無い場合、あるいは従来のリン酸基及びスルホン酸を側鎖に有する高分子を使用した場合と比べて、刷り出し時及び一定期間停止後の印刷再開時においても、払い枚数が半分以下であり、非常に少なくすむことがわかった。本発明の星型ポリマーを用いた湿し水組成物により、刷り出し時及び印刷再開後の非画像部の汚れ発生が改善されていることがわかる。

40

また、表VIから明らかとなり、湿し水成分濃度を4倍程度まで高めても、印刷物の濃度の低下が殆ど見られず、有利な効果を奏した。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 高梨 元気  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 大橋 秀和  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2009-234247(JP,A)  
特開2006-263981(JP,A)  
特開2006-130905(JP,A)  
特開2011-051228(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41N 3/08