

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5743783号
(P5743783)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/035	(2006.01) G03F 7/035
G03F 7/00	(2006.01) G03F 7/00 503
G03F 7/027	(2006.01) G03F 7/027 513
G03F 7/004	(2006.01) G03F 7/004 505
G03F 7/039	(2006.01) G03F 7/039

請求項の数 6 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-164778 (P2011-164778)
 (22) 出願日 平成23年7月27日 (2011.7.27)
 (65) 公開番号 特開2013-29619 (P2013-29619A)
 (43) 公開日 平成25年2月7日 (2013.2.7)
 審査請求日 平成25年12月4日 (2013.12.4)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 田口 貴規
 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 有富 隆志
 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

最終頁に続く

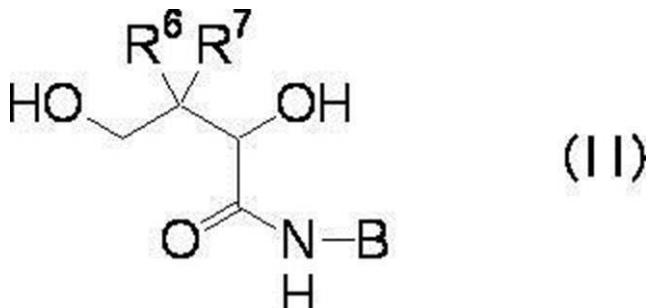
(54) 【発明の名称】感光性組成物、平版印刷版原版、及びポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(II)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタン、及び、下記一般式(II)で表される化合物を含むジオール成分とポリカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステルから選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含有し、露光によりアルカリ可溶性が向上又は低下する感光性組成物。

【化1】



一般式(II)中、Bは一価の有機基を表し、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

【請求項 2】

前記一般式 (I-1) における B が、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、及び置換ホスホナト基から選ばれた 1 種以上の機能性の官能基を含む 1 価の有機基である請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】

重合性化合物又は架橋性化合物と、重合開始剤又は酸発生剤と、を含有する、ネガ型感光性組成物である請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性組成物。

10

【請求項 4】

アルカリ可溶性樹脂と、該アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成してアルカリ可溶性を抑制しうる化合物と、を含有するポジ型感光性組成物である請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性組成物。

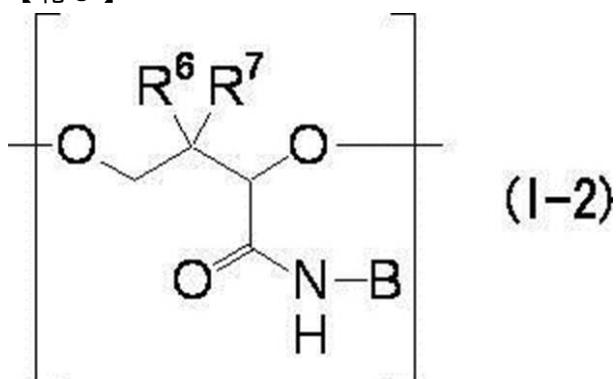
【請求項 5】

支持体上に、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を含有する記録層を備える平版印刷版原版。

【請求項 6】

下記一般式 (I-2) で表される部分構造を含むポリウレタン。

【化 5】



20

30

一般式 (I-2) 中、B は一価の有機基を表し、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平版印刷版原版の記録層として好適な感光性組成物、該感光性組成物を含む記録層を有する平版印刷版原版、及び新規ポリウレタンに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の機能化されたポリウレタンやポリエステルを含んだ感光性組成物は、可視画像形成材料や平版印刷版材料として使用されている。当該分野では、機能化されたポリウレタンやポリエステルを用いてなるポジ型感光性組成物（例えば、特許文献 1 参照。）やネガ型感光性樹脂組成物（例えば、特許文献 2 参照。）が提案され、これら感光性組成物を平版印刷版原版の記録層形成に用いることで、高い耐久性と現像性とを両立することが開示されている。

なお、可視画像形成材料や平版印刷版材料においては、記録層の耐薬品性、耐溶剤性もまた求められる性能の一つである。しかしながら、ポリウレタンやポリエステルはその構造に起因して溶剤溶解性が高いものが多く、耐溶剤性には改良の余地があり、耐溶剤性な

40

50

どの向上を目的として凝集力の強い官能基を導入すると現像性が悪化することがあり、現像性などの性能を低下させることなく、耐久性や耐溶剤性が改良されたバインダーポリマーが求められているのが現状である。

【0003】

ポリウレタンやポリエステルなどの高分子化合物に機能性を付与するために種々の官能基を導入することが試みられている（例えば、特許文献3～5参照）。ポリウレタンやポリエステルに機能性の官能基を導入するために、機能性の官能基を有するジオール化合物が必要とされる。機能性高分子の合成に必要な特定のジオール化合物は、通常、ポリオール化合物から合成されるが、官能基の反応性などを考慮すれば、機能性の官能基を有するジオール化合物の合成ルートは煩雑であり、簡便な方法で機能化されたポリウレタンやポリエステルを得る合成ルートが求められていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-177533号公報

【特許文献2】特開平11-352691号公報

【特許文献3】特開平10-260530号公報

【特許文献4】特開2005-250158号公報

【特許文献5】特開2009-86321号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記問題点を考慮した本発明の第一の目的は、形成された硬化膜の耐久性、耐溶剤性及び未硬化部の現像性のいずれにも優れたネガ型或いはポジ型の感光性組成物、及び、該感光性組成物を含む記録層を備えた、画像部の耐刷性及び耐溶剤性と、非画像部の現像性に優れた平版印刷版原版を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、前記感光性組成物に好適な、耐久性、耐溶剤性に優れた硬化膜を形成しうる、機能性の官能基を有する新規な高分子化合物を及び、該機能性の官能基を有する新規な高分子化合物の簡便な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

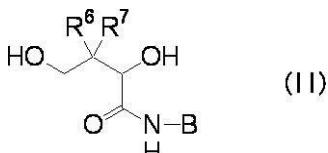
【0006】

本発明者らは検討の結果、特定のジオール化合物を用いることで上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の構成は以下に示すとおりである。

<1> 下記一般式(I)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタン、及び、下記一般式(II)で表される化合物を含むジオール成分とポリカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステルから選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含有し、露光によりアルカリ可溶性が向上又は低下する感光性組成物。

【0009】

【化2】



【0010】

一般式(II)中、Bは一価の有機基を表し、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

<2> 前記一般式(II)におけるBが、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換

40

50

スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、及び置換ホスホナト基から選ばれた1種以上の機能性の官能基を含む1価の有機基である<1>に記載の感光性組成物。

<3> 重合性化合物又は架橋性化合物と、重合開始剤又は酸発生剤と、を含有する、ネガ型感光性組成物である<1>又は<2>に記載の感光性組成物。

<4> アルカリ可溶性樹脂と、該アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成してアルカリ可溶性を抑制しうる化合物と、を含有する、ポジ型の感光性組成物である<1>又は<2>に記載の感光性組成物。

<5> 支持体上に、<1>～<4>のいずれか1項に記載の感光性組成物を含有する記録層を備える平版印刷版原版。

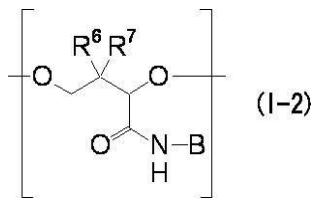
10

【0014】

<6> 下記一般式(I-2)で表される部分構造を含むポリウレタン。

【0017】

【化6】



【0018】

一般式(I-2)中、Bは一価の有機基を表し、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、形成された硬化膜の耐久性、耐溶剤性及び未硬化部の現像性のいずれにも優れたネガ型或いはポジ型の感光性組成物、及び、該感光性組成物を含む記録層を備えた、画像部の耐刷性及び耐溶剤性と、非画像部の現像性に優れた平版印刷版原版を提供することができる。

また、本発明によれば、前記感光性組成物に好適な、耐久性、耐溶剤性に優れた硬化膜を形成しうる、機能性の官能基を有する新規な高分子化合物及び、該機能性の官能基を有する新規な高分子化合物の簡便な製造方法を提供することが可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明におけるポリウレタンの製造方法に使用されるジオール化合物(a)-28のNMRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

<感光性組成物>

本発明の感光性組成物は、(A)一般式(I-I)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタン、及び後述する感光性を発現しうる成分を含有する。

40

まず、本発明の感光性組成物の重要な成分である(A)一般式(I-I)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタン(以下、適宜、「特定ポリウレタン」と称する)について説明する。

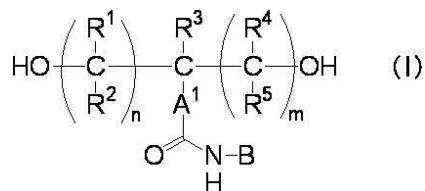
[(A)一般式(I-I)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタン]

本発明に使用される(A)特定ポリウレタンは、下記一般式(I)で表される化合物の好みの態様である前記一般式(I-I)で表される化合物を含むジオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られる。

50

【0022】

【化7】



【0023】

前記一般式 (I) 中、A¹ は単結合又は炭素原子、水素原子、及び酸素原子を含んで構成される2価の連結基を表す。

10

B は一価の有機基を表し、該有機基は少なくとも一つの機能性の官能基を有する有機基であることが好ましい。また、該有機基は、機能性の官能基以外の置換基を更に有するものであってもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、及びR⁵ はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

m は0～3の整数を表し、n は0～3の整数を表し、m+n が0となることはない。m は2であり、且つ、n は0であることが好ましい。m 及びn が2又は3を表す場合、複数存在するR¹、R²、R³、及びR⁴ はそれぞれ同じでもよく、異なっていてもよい。

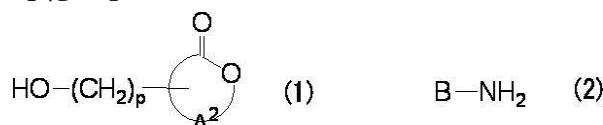
前記一般式 (I) で表されるジオール化合物の好ましい態様である前記一般式 (II) で表される化合物の製造方法には特に制限はないが、少なくとも1つの一般式 (1) で表される化合物と一般式 (2) で表される化合物とを反応させることによって得ることが反応効率の観点からこのましい。

20

このようにして得られたジオール化合物を出発原料として、本発明に係る特定ポリウレタンが得られる。

【0024】

【化8】



30

【0025】

前記一般式 (1) 中、A² は酸素原子及び隣接する炭素原子とともに4員～7員の環構造を形成する原子団を表す。p は0又は1の整数を表す。

前記一般式 (2) 中、B は一価の有機基を表す。ここで、B で表される一価の有機基に機能性の官能基を有するものを用いることで、特定ポリウレタンに所望の機能性を簡易に付与することができる事が本発明の特徴の一つである。

一般式 (1) で表される化合物中、A² は酸素原子及び隣接する炭素原子とともに4員～7員の環構造を形成するために必要な原子団であり、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選択される1つ以上の原子を含んで構成される。一般式 (1) で表される化合物が有する環構造としては、4員～6員の環構造が好ましく、5員環構造であることがより好ましい。

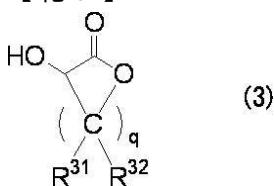
40

p は0又は1の整数を表す。

前記一般式 (1) で表される化合物の更に好ましい態様としては、下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【0026】

【化9】



【0027】

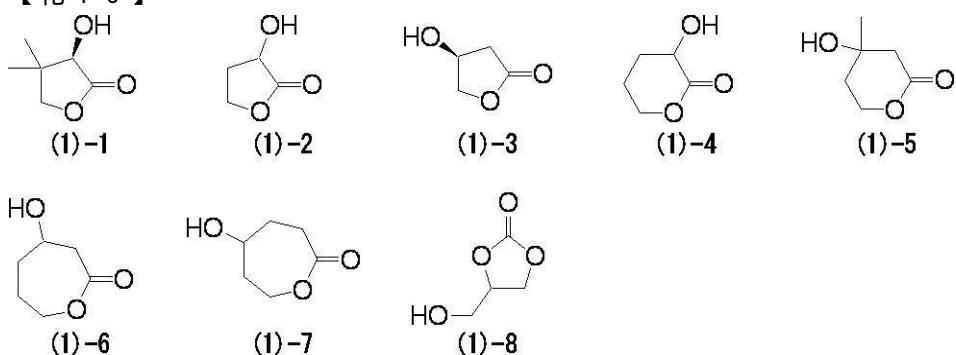
前記一般式(3)中、R³¹及びR³²はそれぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。

qは1～4の整数を表し、qは1～3が好ましく、2であること、即ち、5員環を有することが最も好ましい。なおqが2以上の整数を表す場合、R³¹、R³²はそれぞれ互いに同じでも、異なっていてもよい。

以下に一般式(1)及び一般式(3)で表される化合物の好適な具体例(例示化合物(1)-1～例示化合物(1)-8)を以下に示す。

【0028】

【化10】



【0029】

上記の例示化合物のなかでは、原料入手性及び反応性の観点から、例示化合物(1)-1、及び例示化合物(1)-2が特に好ましく、例示化合物(1)-1が最も好ましい様として挙げられる。

【0030】

前記一般式(2)で表される化合物中、Bは一価の有機基を表し、機能性の官能基及び置換基を更に有するものであってもよい。Bで表される有機基が機能性の官能基を有することで、特定ポリウレタンに種々の機能性を簡易に付与しうる。

機能性の官能基、或いは、導入可能な置換基(以下、機能性の官能基及び導入可能な置換基を、単に「置換基」と称することがある)としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基等が挙げられ、導入可能な場合には更に置換基を有していてもよい。

これらの置換基は、置換基自体が一価の有機基を構成してもよく、アルキル基、アルコキシ基などの一価の有機基に導入されていてもよい。

【0031】

一価の有機基、或いは、一価の有機基に導入される置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等を挙げられる。

アルキル基が置換基を有する場合(即ち、置換アルキル基である場合)、置換アルキル

10

20

30

40

50

基のアルキル部分としては、上述した炭素数 1 から 20 までのアルキル基上の水素原子のいずれか 1 つを除し、2 倍の有機残基としたものを挙げることができ、好ましい炭素原子数の範囲についても上記アルキル基と同様である。

【0032】

アルケニル基としては、炭素原子数 2 から 20 のアルケニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数 2 から 10 までのアルケニル基が好ましく、炭素原子数 2 から 8 までのアルケニル基がより好ましい。アルケニル基は、更に置換基を有していてもよい。アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-フェニル-1-エテニル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられる。

10

アルキニル基としては、炭素原子数 2 から 20 のアルキニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数 2 から 10 までのアルキニル基が好ましく、炭素原子数 2 から 8 までのアルキニル基がより好ましい。その具体例としては、エチニル基、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

アリール基としては、ベンゼン環、2 個から 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

20

ヘテロ環基としては、3 員環から 8 員環のヘテロ環基が好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む 3 乃至 6 員環のヘテロ環基がより好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む 5 乃至 6 員環のヘテロ環基がさらに好ましい。具体的には、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

30

シリル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数 0 から 30 のシリル基が好ましく、炭素数 3 から 20 のシリル基がより好ましく、炭素数 3 から 10 のシリル基が更に好ましい。その具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。

【0034】

チオール基としては、炭素数 0 から 30 のチオール基が好ましく、炭素数 3 から 20 のチオール基がよりこのましく、炭素数 1 から 10 のチオール基がさらに好ましい。その具体例としては、メルカプトメチル基、メルカプトエチル基、4-メルカプトシクロヘキシリル基、4-メルカプトフェニル基等が挙げられる。

40

チオエーテル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数 0 から 30 のチオエーテル基が好ましく、炭素数 3 から 20 のチオエーテル基がよりこのましく、炭素数 1 から 10 のチオエーテル基がより好ましい。

その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシリルチオ基などのアルキルチオ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの中でも、塩素原子及び臭素原子が好ましい。なお、ハロゲン原子は、アルキル基、アルコキシ基の炭素原子の一部と置換されたハロアルキル基、例えば、フルオロアルキル

50

基などの形態で導入されていてもよい。

【0035】

置換オキシ基 ($R^{0\sim 6}O-$) としては、 $R^{0\sim 6}$ が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものを持げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 ($R^{0\sim 7}CO-$) としては、 $R^{0\sim 7}$ が、先の例として挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものを挙げることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0036】

アミノ基は、アミド基も含む置換アミノ基であってもよい。アミド基も含む置換アミノ基 ($R^{0\sim 8}NH-$ 、($R^{0\sim 9}$) $(R^{0\sim 10})N-$) としては、 $R^{0\sim 8}$ 、 $R^{0\sim 9}$ 、 $R^{0\sim 10}$ が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。なお $R^{0\sim 9}$ と $R^{0\sim 10}$ とは結合して環を形成してもよい。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを持げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基 ($R^{0\sim 7}CO-$) の $R^{0\sim 7}$ は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキ

10

20

30

40

50

ルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0037】

置換スルホニル基 ($R^{0\ 1\ 1} - SO_2 -$) としては、 $R^{0\ 1\ 1}$ が一価の非金属原子団からなるものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換又は未置換のスルファモイル基、を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、等が挙げられる。

スルホナト基 (-SO₃-) は前述のとおり、スルホ基 (-SO₃H) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンとともに使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類（アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等）、ならびに金属イオン類 (Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Zn²⁺等) が挙げられる。

【0038】

置換カルボニル基 ($R^{0\ 1\ 3} - CO -$) としては、 $R^{0\ 1\ 3}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N'-アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。これらの内、より好ましい置換カルボニル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ジメチルアミノフェニルエテニルカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0039】

置換スルフィニル基 ($R^{0\ 1\ 4} - SO -$) としては、 $R^{0\ 1\ 4}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したもの挙げができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジア

10

20

30

40

50

リールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0040】

ホスホナト基（-PO₃H₂-、-PO₃H-）とは、ホスホノ基（-PO₃H₂）の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類（アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等）、ならびに金属イオン類（Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Zn²⁺等）が挙げられる。10

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したもののが共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基（-PO₃H（alkyl））、モノアリールホスホノ基（-PO₃H（aryl））の共役塩基が挙げられる。

【0041】

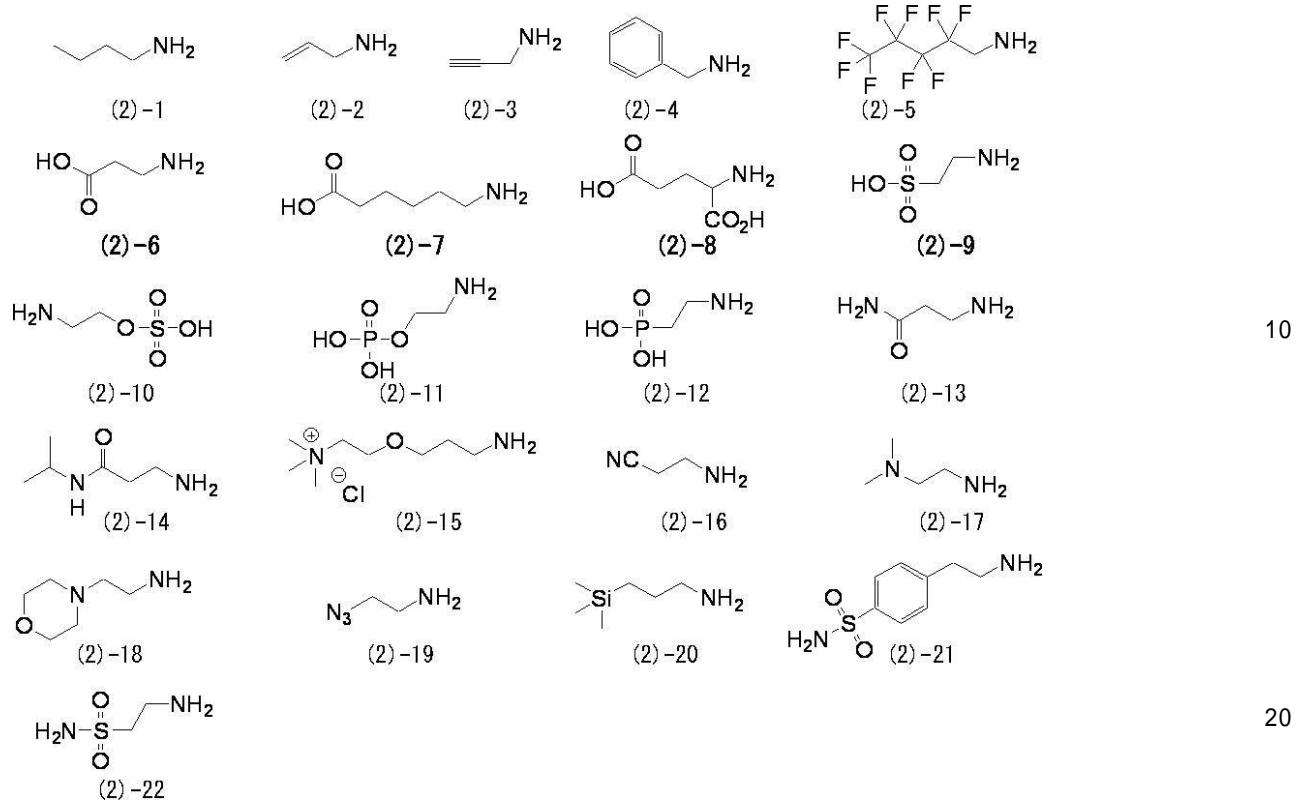
Bとしては、これら上述した置換基の中でも、アルキル基、置換アルキル基、シリル基、N,N-ジアルキルアミノ基、置換又は未置換のスルファモイル基、スルホ基、置換スルホニルオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基を有する一価の有機基が好ましく、アルキル基、N,N-ジアルキルアミノ基、置換又は未置換のスルファモイル基、スルホ基、カルボキシル基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホナト基を有する一価の有機基であることが更に好ましく、置換又は未置換のスルファモイル基、スルホ基、カルボキシル基を有する一価の有機基であることがより好ましい。20

【0042】

以下に、前記一般式（2）で表される化合物の好適な例〔例示化合物（2）-1～例示化合物（2）-22〕を挙げる。

【0043】

【化11】



【0044】

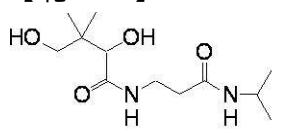
上記例示化合物のなかでも、原料入手性、反応性、現像性の観点から、例示化合物(2)-6、(2)-7、(2)-8、(2)-9、(2)-10、(2)-11、(2)-12、(2)-17、(2)-21、及び(2)-22、が好ましい態様として挙げられ、例示化合物(2)-6、(2)-8、(2)-9、(2)-11、(2)-21、及び(2)-22が特に好ましい態様として挙げられる。

【0045】

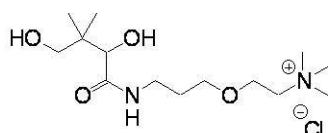
前記一般式(1)で表される化合物、或いは、その好適な態様である前記一般式(3)で表される化合物と、前記一般式(2)で表される化合物とを反応させることで、本発明に係る特定ポリウレタンの原料となる前記一般式(I)で表されるジオール化合物の好ましい態様である一般式(II)で表されるジオール化合物〔以下、適宜、「(a)特定ジオール化合物」と称する〕を得ることができる。

一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物とから一般式(II)で表される(a)特定ジオール化合物を得る反応は一般的に知られており、例えば、Edwin D. Parker et al. J. Med. Chem., 1963, 6, 73-76、Marek Włostowski et al. Tetrahedron Asym., 2004, 15, 2333-2338、Jordan L. Meier et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 12174-12184、Gordon C. Fischer et al. J. Org. Chem., 1985, 50, 2011-2019、Esmond E. Snell J. Biol. Chem., 1941, 139, 975-976、J. F. Mead et al. J. Biol. Chem., 1946, 163, 465-473、R. Winterbottom et al. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1393-1401、Natalia N. Dioubankova et al. Tetrahedron, 2006, 62, 6762-6773、Barney J. Magerlein et al. US Pat. 2,993,067、Rong J. Lu et al. Anal. Chem., 2000, 72, 1798-1

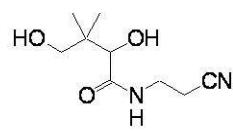
【化14】



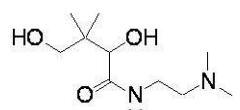
(a)-21



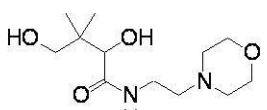
(a)-22



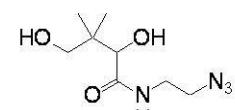
(a)-23



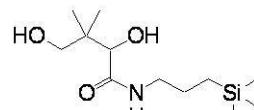
(a)-24



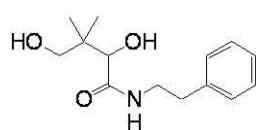
(a)-25



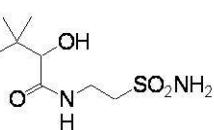
(a)-26



(a)-27



(a)-28



(a)-29

【0050】

前記一般式(I1)で表される化合物に包含される、例示した各(a)特定ジオール化合物を用いることで、後述する本発明に係る特定ポリウレタンを得ることができる。(a)特定ジオール化合物はBで表される置換基がアミド結合を介して導入されるため、耐加水分解性に優れ、得られるポリウレタンに種々の機能性を安定して付与することができる。

20

なお、特定ポリウレタンの合成に際しては、イソシアネート化合物と反応させるジオール成分として、前記(a)特定ジオール化合物とともに、(b)前記(a)特定ジオール化合物とは構造の異なるポリオール化合物(以下、適宜、「(b)他のポリオール化合物」と称する)を併用することが好ましい。

【0051】

((b)前記(a)特定ジオール化合物とは構造の異なるポリオール化合物)

30

前記(a)特定ジオール化合物とは構造の異なる(b)他のポリオール化合物としては、ジオール化合物、トリオール化合物等の分子中にOH基を2つ以上有する化合物であって、一般式(I)で表される構造の好ましい態様である前記一般式(I1)で表される化合物とは異なる構造を有する化合物を表す。

ポリウレタンの合成に際して、(a)特定ジオール化合物とともに(b)他のジオール化合物を併用することが、線形ポリマーを効率よく合成する上で好ましい。

本発明に用いうる好ましい(b)他のポリオール化合物のうち、ジオール化合物類の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,4-トリレンジカルバメート、2,4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-

40

50

キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、c i s - 2-ブテン-1,4-ジオール、t r a n s - 2-ブテン-1,4-ジオール、

【0052】

カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、4-メチルカテコール、4-t-ブチルカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、4-フェニルカテコール、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-t-ブチルレゾルシン、4-ヘキシリレゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-ベンジルレゾルシン、4-アセチルレゾルシン、4-カルボメトキシレゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、t-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-t-アミルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、テトラクロロハイドロキノン、メチルカルボアミノハイドロキノン、メチルウレイドハイドロキノン、メチルチオハイドロキノン、ベンゾノルボルネン-3,6-ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、3,3'-ジクロロビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-チオジフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,4-ビス(2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルアミン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、レゾルシンモノ-2-ヒドロキシエチルエーテルや、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1,2-プロピレングリコール、トリ-1,2-プロピレングリコール、テトラ-1,2-プロピレングリコール、ヘキサ-1,2-プロピレングリコール、ジ-1,3-プロピレングリコール、トリ-1,3-プロピレングリコール、テトラ-1,3-プロピレングリコール、ジ-1,3-ブチレングリコール、トリ-1,3-ブチレングリコール、ヘキサ-1,3-ブチレングリコール、平均分子量1000のポリエチレングリコール、平均分子量1500のポリエチレングリコール、平均分子量3000のポリエチレングリコール、平均分子量7500のポリエチレングリコール、平均分子量400のポリプロピレングリコール、平均分子量700のポリプロピレングリコール、平均分子量1000のポリプロピレングリコール、平均分子量2000のポリプロピレングリコール、平均分子量3000のポリプロピレングリコール、平均分子量4000のポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0053】

(b)他のジオール化合物は市販品としても入手可能であり、例えば、三洋化成工業(株)製PTMG650、PTMG1000、PTMG20000、PTMG3000、ニューポールPE-61、ニューポールPE-62、ニューポールPE-64、ニューポールPE-68、ニューポールPE-71、ニューポールPE-74、ニューポールPE-75、ニューポールPE-78、ニューポールPE-108、ニューポールPE-128、ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBPE-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P、ニューポール50HB-100、ニューポール50

HB-260、ニューポール50HB-400、ニューポール50HB-660、ニューポール50HB-2000、ニューポール50HB-5100等のポリエーテルジオール化合物、さらにポリエステルジオール化合物やポリカーボネートジオール化合物が挙げられる。

【0054】

また、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等のカルボキシル基を含有するジオール化合物と組み合わせて用いることもできる。
10

また、前述した特許文献1~5(特開2003-177533、特開平11-352691、特開平10-260530、特開2005-250158、特開2009-86321)の各方法に記載されているジオール化合物もまた、好みい(b)他のジオール化合物の態様として用いることができる。

ポリウレタンを合成するに際して(b)他のポリオール化合物を用いる場合の含有量は、(a)特定ジオール化合物と(b)他のポリオール化合物との総量100mol%に対して、0.1mol%~80mol%であることが好みしく、20mol%~60mol%であることが更に好みい。
20

【0055】

(その他の鎖延長剤)

ポリウレタンの合成に際しては、前記(a)特定ジオール化合物、所望により併用される(b)他のポリオール化合物、後述する(c)イソシアネート化合物に加え、更に、鎖延長剤を併用してもよい。本発明に使用しうる鎖延長剤として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン-1,2-ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2,2-6,6-テトラメチルピペリジン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、リジン、L-시스チン、イソホロンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、ベンジジン、o-ジトルイジン、o-ジアニシジン、4-ニトロ-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレンジアミン、ビス-(4-アミノフェニル)スルホン、4-カルボキシ-o-フェニレンジアミン、3-カルボキシ-m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、1,8-ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物、2-アミノイミダゾール、3-アミノトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、4-アミノピラゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-カルボキシ-トリアゾール、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,6-ジアミノピリジン、L-ヒスチジン、DL-トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、2-アミノエトキシエタノール、2-アミノチオエトキシエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-メトキシ-3-アミノフェノール、4-ヒドロキシベンジルアミン、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノサリチル酸、4-ヒドロキシ-N-フェニルグリシン、2-アミノベンジルアルコール、4-アミノフェネチルアルコール、2-カルボキシ-5-アミノ-1-ナフトール、L-チロシン等のようなアミノアルコール又はアミノフェノール化合物も使用しうる。
30
40
50

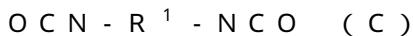
【0056】

また、ポリマー合成において、未反応の末端イソシアネート基をラジカル重合性基含有アルコール化合物でキャッピングし、反応を停止させたウレタンポリマーは、耐刷性をさらに向上させるのでより好ましい。ラジカル重合性基含有アルコール化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられる。10

【0057】

〔(c)イソシアネート化合物〕

本発明に係る特定ポリウレタンの合成に使用されるイソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート化合物、即ち、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物等、一分子中にイソシアネート基を2つ以上有する化合物が用いられる。ジイソシアネート化合物が線形ポリマーを合成する上で好ましく、下記式(C)で表されるジイソシアネート化合物が好ましい態様として挙げられる。



【0058】

20

式(C)中、R¹は二価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示す。これら炭化水素基は、置換基(例えば、アルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい。また、必要に応じ、R¹で表される炭化水素基の構造中に、イソシアネート基と反応しない他の官能基や結合構造、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。

【0059】

式(C)で示されるジイソシアネート化合物として、具体的には以下に示すものが含まれる。即ち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の如き芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の如き脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)-ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の如き脂肪族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等の如きジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。30

【0060】

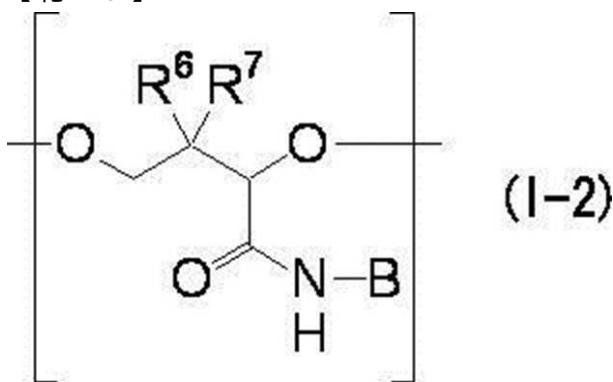
30

少なくとも1つの一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との反応によって得られる(a)特定ジオール化合物、さらに(b)他のポリオール化合物と(c)ポリイソシアネート化合物とを反応させて特定ポリウレタンを合成する方法としては、例えば、特開2005-250158号公報等に記載される常法により行うことができる。

上記製造方法により得られた、前記一般式(I-1)で表される部分構造のうち、下記一般式(I-2)で表される部分構造を有する特定ポリウレタンは新規化合物である。

40

【化15】



10

一般式(I-2)中、Bは一価の有機基を表し、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

【0061】

以下に本発明に係る(A)特定ポリウレタン、及び、(a)特定ジオール化合物を出発物質として得られる新規ポリウレタンの具体例(例示化合物PU-1～例示化合物PU-2、例示化合物PU-9～例示化合物PU-56、例示化合物PU-58～例示化合物PU-61)を、出発物質、各原料(出発物質)の含有比率(仕込み比: mol %)及び得られた(A)特定ポリウレタンの重量平均分子量とともに記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本明細書における高分子化合物の重量平均分子量はポリスチレン換算で、GPC法により測定した値を用いている。

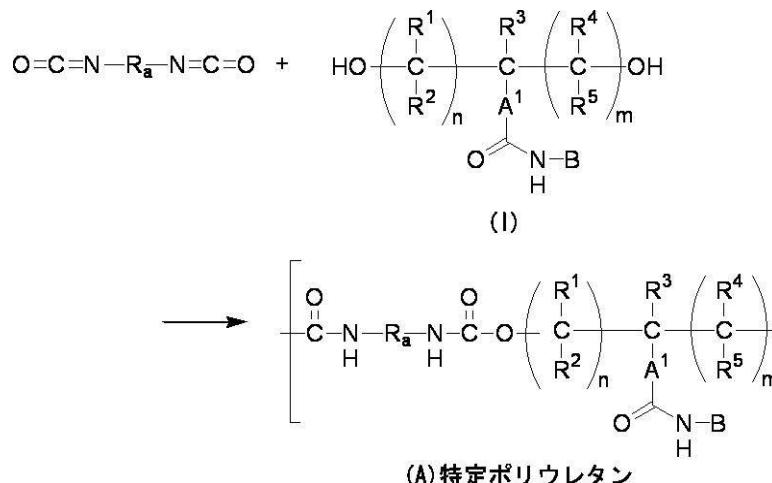
20

以下の具体例のうち例示化合物PU-3～例示化合物PU-8、及び例示化合物PU-57は、参考例の化合物である

(A)特定ポリウレタンの合成スキームを以下に示す。なお、下記スキームにおいて、R_aは二価の連結基を表す。

【0062】

【化15】



【0063】

【化16】

	ジイソシアネート化合物 構造		ジオール化合物 構造		Mw
	(c)ジイソシアネート化合物		(a)特定ジオール成分	(b)その他のポリオール化合物	
PU-1			(a)-1		43000
	40	10	13	37	
PU-2			(a)-2		40000
	40	10	13	37	
PU-3			(a)-3		44000
	40	10	13	37	
PU-4			(a)-4		45000
	40	10	13	37	
PU-5			(a)-5		50000
	40	10	13	37	
PU-6			(a)-6		45000
	40	10	13	37	
PU-7			(a)-7		42000
	40	10	13	37	
PU-8			(a)-8		43000
	40	10	13	37	
PU-9			(a)-9		44000
	40	10	13	37	
PU-10			(a)-10		40000
	40	10	13	37	
PU-11			(a)-11		45000
	40	10	13	37	
PU-12			(a)-12		46000
	40	10	13	37	
PU-13			(a)-13		43000
	40	10	13	37	
PU-14			(a)-14		44000
	40	10	13	37	
PU-15			(a)-15		42000
	40	10	13	37	

【0064】

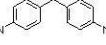
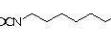
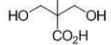
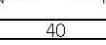
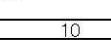
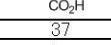
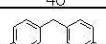
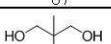
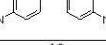
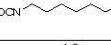
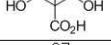
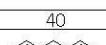
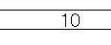
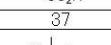
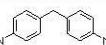
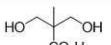
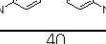
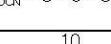
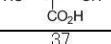
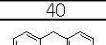
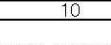
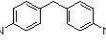
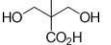
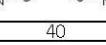
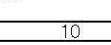
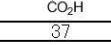
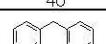
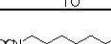
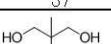
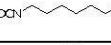
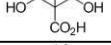
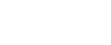
10

20

30

40

【化17】

	ジイソシアネート化合物 構造		ジオール化合物 構造		Mw
	(c)ジイソシアネート化合物		(a)特定ジオール成分	(b)その他のポリオール化合物	
PU-16			(a)-16		50000
	40	10	13	37	
PU-17			(a)-17		42000
	40	10	13	37	
PU-18			(a)-18		43000
	40	10	13	37	
PU-19			(a)-19		40000
	40	10	13	37	
PU-20			(a)-20		42000
	40	10	13	37	
PU-21			(a)-21		41000
	40	10	13	37	
PU-22			(a)-22		48000
	40	10	13	37	
PU-23			(a)-23		43000
	40	10	13	37	
PU-24			(a)-24		45000
	40	10	13	37	
PU-25			(a)-25		45000
	40	10	13	37	
PU-26			(a)-26		44000
	40	10	13	37	
PU-27			(a)-27		46000
	40	10	13	37	
PU-28			(a)-28		42000
	40	10	13	37	
PU-29			(a)-29		49000
	40	10	13	37	
PU-30			(a)-28		40000
	40	10	25	25	
PU-31			(a)-28		41000
	40	10	40	10	

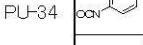
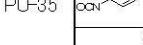
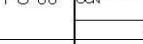
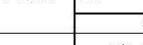
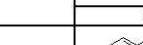
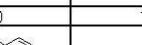
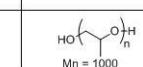
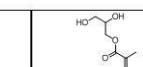
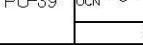
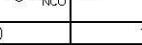
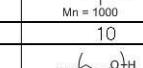
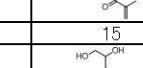
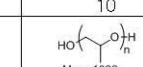
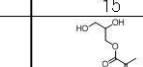
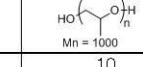
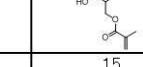
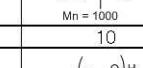
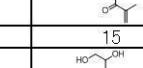
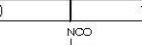
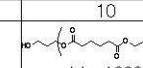
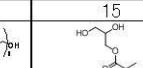
【0065】

10

20

30

【化18】

	ジイソシアネート化合物 構造		ジオール化合物 構造		Mw
	(a)ジイソシアネート化合物	(b)ジオール化合物	(a)特定ジオール成分	(b)その他のポリオール化合物	
PU-32			(a)-1		43000
	40	10	50		
PU-33			(a)-15		44000
	40	10	50		
PU-34			(a)-16		48000
	40	10	50		
PU-35			(a)-18		46000
	40	10	50		
PU-36			(a)-19		54000
	40	10	50		
PU-37			(a)-28		53000
	40	10	50		
PU-38			(a)-1	 Mn = 1000	48000
	40	10	25		
PU-39			(a)-14	 Mn = 1000	41000
	40	10	25		
PU-40			(a)-15	 Mn = 1000	43000
	40	10	25		
PU-41			(a)-16	 Mn = 1000	44000
	40	10	25		
PU-42			(a)-17	 Mn = 1000	44000
	40	10	25		
PU-43			(a)-18	 Mn = 1000	41000
	40	10	25		
PU-44			(a)-19	 Mn = 1000	41000
	40	10	25		
PU-45			(a)-14	 Mn = 1000	43000
	50	25	10		

【0066】

10

20

30

【化19】

	ジイソシアネート化合物 構造	ジオール化合物 構造		Mw
	(c)ジイソシアネート化合物	(a)特定ジオール成分	(b)その他のポリオール化合物	
PU-46		(a)-14	 Mn=1000	44000
	50	25	10	
PU-47		(a)-14	 Mn=1000	44000
	50	25	10	
PU-48		(a)-14	 Mn=1000	41000
	50	25	10	
PU-49		(a)-14	 Mn=1000	41000
	50	25	10	
PU-50		(a)-14	 Mn=1000	43000
	50	25	10	
PU-51		(a)-14	 Mn=1000	44000
	50	25	10	
PU-52		(a)-28	 Mn=1000	44000
	40	10	15	
PU-53		(a)-28	 Mn=1000	41000
	40	10	15	
PU-54		(a)-28	 Mn=1000	41000
	40	10	15	
PU-55		(a)-28	 Mn=1000	43000
	40	10	15	
PU-56		(a)-28	 Mn=1000	44000
	40	10	15	
PU-57		(a)-8	 Mn=1000	40000
	40	10	15	
PU-58		(a)-20	 Mn=1000	40000
	40	10	15	
PU-59		(a)-22	 Mn=1000	41000
	40	10	15	
PU-60		(a)-23	 Mn=1000	42000
	40	10	15	
PU-61		(a)-24	 Mn=1000	44000
	40	10	15	

【0067】

40

本発明の感光性組成物における(A)特定ポリウレタンの含有量は、感光性組成物の固形分換算で5質量%～95質量%の範囲であることが好ましく、40質量%～80質量%の範囲であることがより好ましい。なお、固形分換算とは、感光性組成物に含まれる溶剤を除く全成分の合計量を意味する。

【0068】

〔ポリエステル〕

なお、前記(a)特定ジオール化合物と後述する(d)ポリカルボン酸化合物とを反応させることで、前記一般式(I-1)で表される部分構造を有するポリエステルを得ることができる。

〔(d)ポリカルボン酸化合物〕

50

ポリカルボン酸化合物とは、ジカルボン酸類、トリカルボン酸類等、一分子中にカルボキシル基を2つ以上有する化合物を表す。ジカルボン酸類、ジカルボン酸エステル誘導体が線形ポリマーを合成する上で好ましい。ジカルボン酸類、ジカルボン酸エステル誘導体類の好適な具体例としては、マロン酸ジエチル、コハク酸、コハク酸ジエチル、イタコン酸、イタコン酸ジエチル、リンゴ酸、リンゴ酸ジエチル、フマル酸、フマル酸ジメチル、アジピン酸、アジピン酸ジメチル 2, 3 -ジメチルアジピン酸、セバシン酸、セバシン酸ジエチル、エイコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸類及び脂肪族ジカルボン酸ジエステル類、1, 1 -シクロプロパンジカルボン酸、1, 1 -シクロプロパンジカルボン酸ジメチル、1, 1 -シクロヘキサンカルボン酸、シス - 1, 2 -シクロヘキサン二酢酸ジエチル、1, 4 - (2 -ノルボルネン)ジカルボン酸、等の脂環族ジカルボン酸とそのエステル類、フタル酸、フタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、1, 8 -ナフタレンジカルボン酸、1, 8 -ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1, 4 -アントラセンジカルボン酸、1, 4 -アントラセンジカルボン酸ジメチル、4, 4' -ビフェニレンジカルボン酸、4, 4' -ビフェニレンジカルボン酸ジエチル、p -フェニレン二酢酸ジエチル、4, 4' -ビフェニル二酢酸、等の芳香族ジカルボン酸とそのエステル類等が挙げられる。
10

【0069】

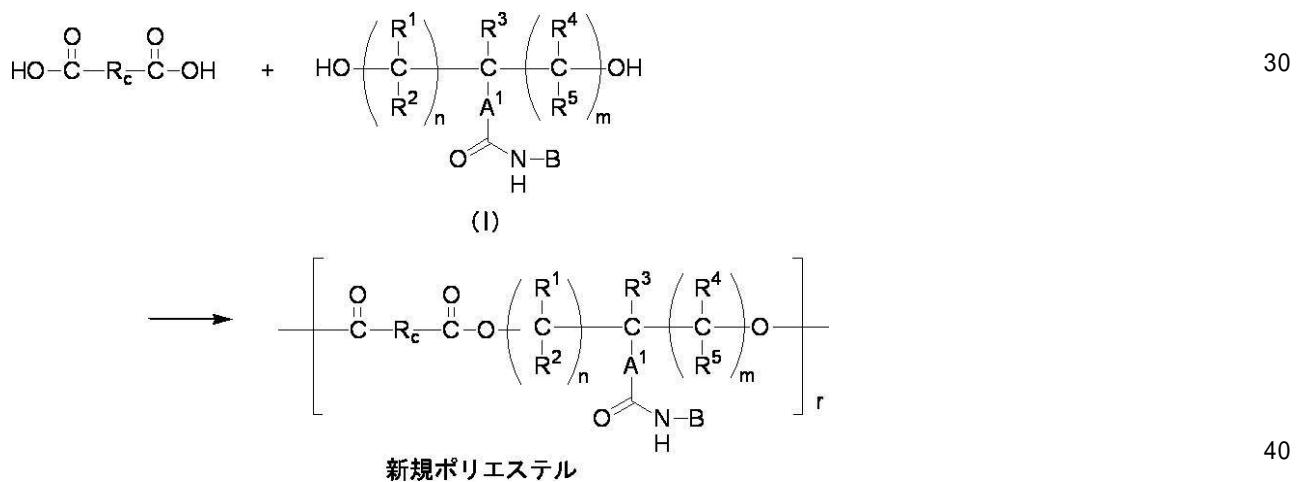
少なくとも1つの一般式(1)で表される化合物及びその好ましい態様である一般式(3)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との反応によって得られる(a)特定ジオール化合物と(d)ポリカルボン酸化合物との反応は、『実験化学講座 第3版 19 - 1巻 P. 145 ~ P. 150』、『実験化学講座 第4版 28巻 P. 20 8 ~ P. 231』に記載された常法により行うことができる。
20

この製造方法により得られた前記一般式(I-1)で表されるポリエステルもまた、新規化合物である。

本発明に使用される新規ポリエステルの合成スキームを以下に示す。なお、下記スキームにおいて、R_cは二価の連結基を表す。

【0070】

【化20】



【0071】

以下に本発明に係る(a)特定ジオール化合物を出発物質として得られる新規ポリエステルの具体例(例示化合物PE-1)を、出発物質、各原料(出発物質)の含有比率(仕込み比:m o 1%)及び得られたポリエステルの重量平均分子量とともに記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

【化21】

	ジカルボン酸化合物 構造	ジオール化合物 構造	Mw
	(d)ジカルボン酸化合物	(a)特定ジオール成分	
PE-1	<chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	(a)-28	40000
	50	50	

【0073】

(感光性組成物に含まれるその他の成分)

10

本発明の感光性組成物は、目的に応じて各種の感光性を発現しうる成分を含むことで感光性を発現することになる。感光性組成物に含まれる各成分は、露光領域のアルカリ可溶性が低下するネガ型の感光系であってもよく、露光領域のアルカリ可溶性が向上するポジ型の感光系であってもよい。

なお、感光性組成物に含まれる成分（化合物）は、必ずしも当該化合物自体が単独で感光性を有しなくてもよく、共存する他の成分との相互作用により、露光によりアルカリ可溶性が低下したり、向上したりする種々の化合物を適宜用いることができる。

以下、本発明に好適な感光性組成物に含まれる成分について説明する。

本発明の感光性組成物は、重合性化合物或いは架橋性化合物と、重合開始剤或いは酸発生剤とを含有することで、露光領域が重合又は架橋により硬化するネガ型の感光性組成物となる。

20

また、アルカリ可溶性樹脂と、該アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成してそのアルカリ可溶性を抑制する溶解抑制剤とを含有することで、露光領域において相互作用が解除され、アルカリ可溶性となるポジ型の感光性組成物となる。

【0074】

<ネガ型感光性組成物>

まず、ネガ型の感光性組成物に含まれる各成分について説明する。

ネガ型の感光性組成物は、露光によりラジカルを発生する重合開始剤と、発生したラジカルにより重合、硬化する重合性化合物とを含有するラジカル重合系の感光性組成物であってもよく、露光により酸を発生する酸発生剤と、発生した酸により架橋構造を形成し、硬化する架橋性化合物とを含有する架橋系の感光性組成物であってもよい。

30

(架橋系の感光性組成物)

架橋系の感光性組成物に用いられる酸発生剤とは、光又は熱により酸を発生する化合物であり、赤外線の照射等により分解し酸を発生する。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。

酸架橋系の感光性組成物には、さらに、酸の存在下で架橋性化合物と反応しうるアルカリ可溶性樹脂を含むことが好ましい。酸発生剤から発生した酸が触媒として機能し、架橋性化合物同士或いは架橋性化合物とアルカリ可溶性樹脂との間で強固な架橋構造が形成され、これにより、硬化して、アルカリ可溶性が低下し、現像剤に不溶となる。このとき、赤外線レーザのエネルギーを効率よく使用するため、赤外線吸収剤を併用することも好ましい。

40

酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が好適なものとして挙げられる。

また、架橋剤性化合物としては、(i)ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物、(ii)N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物及び(iii)エポキシ化合物などが好適に挙げられる。

【0075】

(ラジカル重合系の感光性組成物)

ネガ型の感光性組成物としては、感度及び安定性の観点からはラジカル重合系が好まし

50

い。以下、ラジカル重合系感光性組成物に含まれうる各成分について説明する。

重合系のネガ型感光性組成物には、重合開始剤から発生したラジカルにより、重合性化合物同士或いは重合性化合物とアルカリ可溶性樹脂との間で強固な共有結合が形成され、これにより、硬化して、アルカリ可溶性が低下し、現像剤に不溶となる。

(B-1) 重合開始剤

本発明の感光性組成物には重合開始剤（以下、開始剤化合物とも称する）を含有する。本発明においては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

【0076】

本発明における開始剤化合物としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物及びメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリールビイミダゾール系化合物及びオニウム塩が好ましい。上記の重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

【0077】

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物としては、欧州特許第24629号、同107792号、米国特許第4410621の各明細書に記載のロフインダイマー類、例えば2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(ο,ο-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(ο-トリフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物は、300~450nmに極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

【0078】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750~1400nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

【0079】

その他の重合開始剤としては、特開2007-206217〔0071〕~〔0129〕に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

【0080】

本発明における重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における感光性組成物中の重合開始剤の使用量は感光性組成物全固形分の質量に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。さらに好ましくは1.0質量%~10質量%である。

【0081】

(B-2) 重合性化合物

本発明における感光性組成物に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形

10

20

30

40

50

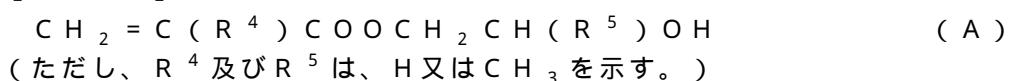
態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカブト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トリルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、10を含む参照文献に記載されている。20

【0082】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペントエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。30

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。40

【0083】



また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報、特開2003-344997号公報、特開2006-65210号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報、特開2000-250211号公報、特開2007-94138号公報記載のエチ50

レンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類や、U.S. 7,153,632号公報、特表平8-505958号公報、特開2007-293221号公報、特開2007-293223号公報記載の親水基を有するウレタン化合物類も好適である。

【0084】

これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、感光性組成物の全固形分に対して、好ましくは5~75質量%、更に好ましくは25~70質量%、特に好ましくは30~60質量%の範囲で使用される。

【0085】

(B-3) 増感色素

10

前記ネガ型の感光性成分とともに、増感色素を含有することが感度向上の観点から好ましい。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300~450nm又は750~1400nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0086】

350~450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、スチリル類、オキサゾール類、等を挙げることができる。

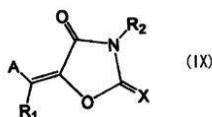
【0087】

360nmから450nmの波長域に極大吸収を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(I X)で表される色素である。

20

【0088】

【化22】



【0089】

(一般式(I X)中、Aは置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子又はN-(R³)をあらわす。R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR¹及びR²とR³はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

30

【0090】

一般式(I X)について更に詳しく説明する。R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【0091】

40

次に、一般式(I X)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を表し、置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基の具体例としては、一般式(I X)中のR¹、R²及びR³で記載したものと同様のものが挙げられる。

【0092】

このような増感色素の具体例としては特開2007-58170〔0047〕~〔0053〕、特開2007-93866〔0036〕~〔0037〕、特開2007-72816〔0042〕~〔0047〕に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0093】

また、特開2006-189604、特開2007-171406、特開2007-2

50

06216、特開2007-206217、特開2007-225701、特開2007-225702、特開2007-316582、特開2007-328243に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【0094】

続いて、本発明にて好適に用いられる750～1400nmに極大吸収を有する増感色素（以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある）について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【0095】

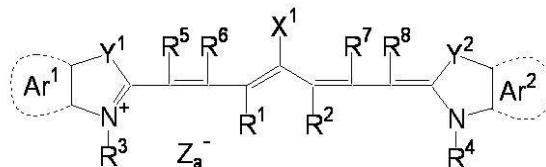
染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。
10

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（a）で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0096】

【化23】

一般式（a）

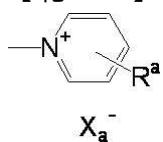


【0097】

一般式（a）中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹又は以下に示す基を表す。X²は、酸素原子又は硫黄原子を示す。L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、又はヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。
30

【0098】

【化24】



【0099】

上記式中、Xa⁻は後述するZa⁻と同様に定義され、R^aは、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。
40

【0100】

R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹及びR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0101】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じで
50

も異なっていてもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ_a⁻は必要ない。好ましいZ_a⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロfosフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。尚、対イオンとして、ハロゲンイオンを含有していないものが特に好ましい。

【0102】

好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号の段落番号[0017]～[0019]に記載の化合物、特開2002-023360[0016]～[0021]、特開2002-040638号公報の段落番号[0012]～[0037]に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号[0034]～[0041]、特開2008-195018[0080]～[0086]に記載の化合物、最も好ましくは特開2007-90850[0035]～[0043]に記載の化合物が挙げられる。

【0103】

また特開平5-5005[0008]～[0009]、特開2001-222101[0022]～[0025]に記載の化合物も好ましく使用することが出来る。

【0104】

また、これらの赤外線吸収染料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報[0072]～[0076]に記載の化合物が好ましい。

【0105】

これら増感色素の好ましい添加量は、感光性組成物の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、更に好ましくは0.1～20質量部、最も好ましくは0.2～10質量部の範囲である。

【0106】

(B-4) 添加ポリマー

ネガ型の感光性組成物には、塗膜の均一性の観点から膜形成性の添加ポリマーを含有してもよい。

添加ポリマーとしては、感光性成分を支持体上に担持可能であり、現像液により除去可能であるものが用いられる。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂が好ましく用いられる。

【0107】

本発明において、「(メタ)アクリル系重合体」とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステル、など)、(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことを言う。「ポリウレタン樹脂」とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とヒドロキシル基を2つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーのことをいう。「ポリビニルブチラール樹脂」は、ポリ酢酸

10

20

30

40

50

ビニルを一部又は全てを鹼化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応（アセタール化反応）させて合成されるポリマーのことを言い、さらに、残存したヒドロキシ基と酸基等有する化合物を反応させ方法等により、酸基等を導入したポリマーも含まれる。

本発明における（メタ）アクリル系重合体の好適な一例としては、酸基を含有する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホニアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましい。

【0108】

（メタ）アクリル系重合体の全共重合成分に占めるカルボン酸基を有する共重合成分の割合（モル%）は、現像性の観点から、1～70%が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1～50%がより好ましく、1～30%が特に好ましい。

本発明に用いられる（メタ）アクリル系重合体はさらに架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に記録層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。

【0109】

バインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0110】

（メタ）アクリル系重合体中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.01～10.0mmol、より好ましくは0.05～9.0mmol、最も好ましくは0.1～8.0mmolである。

【0111】

本発明に用いられる（メタ）アクリル系重合体は、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、（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、（メタ）アクリルアミド又はその誘導体の重合単位、-ヒドロキシメチルアクリレートの重合単位、スチレン誘導体の重合単位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。（メタ）アクリルアミド誘導体としては、N-イソプロピルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-(4-メトキシカルボニルフェニル)メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、モルホリノアクリルアミド等が挙げられる。-ヒドロキシメチルアクリレートとしては、-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、-ヒドロキシメチルアクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。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。

【0112】

本発明におけるポリビニルブチラール樹脂の好適な一例としては、特開2001-75279号公報〔0119〕～〔0120〕に記載のポリビニルブチラール樹脂を挙げることができる。

10

20

30

40

50

バインダーポリマー中の酸基の一部は、塩基性化合物で中和されていてもよい。塩基性化合物としては、塩基性窒素を含有する化合物やアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属の4級アンモニウム塩などが挙げられる。

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0であるのが好ましい。

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、記録層の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、10～60質量%であるのが更に好ましい。

また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、記録層の全固形分に対して、90質量%以下であることが好ましい。90質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～80質量%である。

【0113】

(B-5) ネガ型感光性組成物に含まれるその他の成分

本発明に係るネガ型の感光性組成物には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。

添加剤としては、現像性の促進及び塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性と耐刷性両立の為のマイクロカプセル、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、記録層の製造中又は保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体などの疎水性低分子化合物、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機微粒子、有機微粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上の為の共増感剤や連鎖移動剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。

これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開2007-206217〔0161〕～〔0215〕に記載の化合物、特表2005-509192〔0067〕、特開2004-310000〔0023〕～〔0026〕及び〔0059〕～〔0066〕に記載の化合物を使用することができる。界面活性剤については、後述の現像液に添加してもよい界面活性剤を使用することもできる。

【0114】

ネガ型の感光性組成物は、連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤とは、例えば高分子辞典第三版(高分子学会編、2005年)683-684頁に定義される。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。本発明に係る記録層には、特に、チオール化合物(例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類、等)を好ましく用いることができる。

連鎖移動剤の好ましい添加量は、感光性組成物の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.01～20質量部、更に好ましくは1～10質量部、最も好ましくは1～5質量部の範囲である。

【0115】

<ポジ型感光性組成物>

次に、ポジ型の感光性組成物に含まれる感光性成分について説明する。

本発明の感光性組成物がポジ型の感光性組成物である場合の感光性成分としては、公知のポジ型感光性組成物を構成する系、例えば、極性変換材料系(疎水性から親水性へ変化)、酸触媒分解系、相互作用解除系(感熱ポジ)のいずれも使用できるが、安定性及び感度の観点からは、少なくとも、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と該アルカリ可溶性樹脂

10

20

30

40

50

と相互作用を形成して溶解を抑制しうる化合物、代表的にはシアニン色素などの赤外線吸収剤を含有し、露光領域においてアルカリ現像液への溶解性が向上する相互作用解除系の感光性成分が好ましい。

【0116】

本発明に係る赤外線感応性ポジ型記録層である相互作用解除系ポジ型記録層は、以下に示す如き赤外線吸収剤に代表される溶解抑制能を有する化合物と、公知の水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂とを含んで構成され、アルカリ可溶性樹脂と溶解抑制能を有する化合物との相互作用により耐アルカリ現像性を有する皮膜を形成しうる感光性組成物である。このポジ型感光性組成物では、赤外線レーザ照射領域において前記相互作用が解除されることにより、露光領域がアルカリ現像性への溶解性を発現することで画像形成される。

10

【0117】

(B-6) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂

本発明において、「アルカリ可溶性」とは、pH 8.5 ~ 13.5 のアルカリ水溶液に標準現像時間の処理で可溶であることを意味する。また、「水不溶性」とは、pH 6.0 ~ 8.0 の水に溶解または膨潤しないことを意味する。

水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有することで、赤外線吸収剤等の溶解抑制剤とアルカリ可溶性樹脂が有する極性基との間に相互作用が形成され、ポジ型の感光性を有する組成物となる。

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

20

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

このような酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基等の官能基を有することが好ましい。したがって、このような樹脂は、上記官能基を有するエチレン性不飽和モノマーを1つ以上含むモノマー混合物を共重合することによって好適に生成することができる。

30

このような、アルカリ可溶性を付与する酸性の官能基を有するモノマーを10モル%以上含む樹脂が挙げられ、20モル%以上含む樹脂がより好ましい。アルカリ可溶性を付与するモノマーの共重合成分が10モル%以上であると、アルカリ可溶性が十分得られ、また、現像性に優れる。

【0118】

アルカリ可溶性樹脂の合成に使用可能な酸性の官能基を有しない他の重合性モノマーとしては、下記に挙げる化合物を例示することができる。

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

40

50

- 2 , 6 - ジエチルフェニルマレイミド、N - 2 - クロロフェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - ヒドロキシフェニルマレイミド、等のマレイミド類。

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

【0119】

また、アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂も好ましく挙げられる。

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

また更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t - ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3 - 8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

【0120】

フェノール樹脂は、レゾール樹脂であってもよい。

本発明において使用されるレゾール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた樹脂である。

上記記フェノール類としては、例えば、フェノール、m - クレゾール、p - クレゾール、o - クレゾール、ビスフェノールAなどが好適に用いられる。上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド等が挙げられる。上記フェノール類及びアルデヒド類は、単独若しくは2種以上を組み合わせて用いることができる。

さらに、先に記載したフェノール類の混合物とホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂であってもよい。該レゾール樹脂を得るに際しての、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合の程度、分子量、残存モノマーの残留率などは、目的に応じて選択すればよい。

【0121】

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

本発明の感光性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の含有量は、全固形分中、2.0質量% ~ 99.5質量%であることが好ましく、10.0質量% ~ 99.0質量%であることがより好ましく、20.0質量% ~ 90.0質量%であることが更に好ましい。アルカリ可溶性樹脂の添加量が上記範囲において、未露光部の感光層(記録層)の耐久性と、露光部における感度、即ち、現像性の双方に優れる。

【0122】

(B - 7) 赤外線吸収剤

前記(B - 6)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成して溶解抑制能を発現する好適な化合物として赤外線吸収剤が挙げられる、赤外線吸収剤は、溶解抑制能を有すれば特に制限はなく、赤外線吸収剤として知られる種々の染料を適宜選択して用いることができる。なお、露光感度向上の目的で加えられる赤外線吸収剤には特に相互作用形成能を必要としないため、例えば、赤外線吸収性顔料等を併用してもよい。

本発明に用いることができる赤外線吸収剤としては、市販の染料及び文献(例えば「染

10

20

30

40

50

料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。

本発明において、これらの染料のうち、特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。また、赤外光又は近赤外光を少なくとも吸収するものが、赤外光又は近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で好ましく、そのような観点からはシアニン染料が特に好ましい。シアニン染料としては、ネガ型の感光性成分(B-3)増感色素の欄において詳述した一般式(a)で表されるシアニン色素や種々例示されたシアニン色素が本実施形態における赤外線吸収剤として好適に使用される。

ポジ型感光性組成物における赤外線吸収剤の好ましい添加量としては、全固形分に対し、0.01質量%~50質量%であることが好ましく、0.1質量%~30質量%であることがより好ましく、1.0質量%~30質量%であることが特に好ましい。添加量が上記範囲において高感度となり、形成される記録層の均一性が良好となり、塗膜の耐久性に優れる。

【0123】

(B-8) ポジ型感光性組成物に含まれるその他の成分

本発明に係るポジ型の感光性組成物には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。

例えば、感度向上のために、酸発生剤を併用してもよい。酸発生剤を併用することで露光部に酸が発生し、相互作用の解除された感光性塗膜のアルカリ水溶液に対する溶解性がより向上するものである。酸発生剤としは既述のオニウム塩などが挙げられる。

酸発生剤を添加する場合の、好ましい添加量は、全固形分に対し0.01質量%~50質量%、好ましくは0.1質量%~40質量%、より好ましくは0.5質量%~30質量%の範囲である。添加量が上記範囲において、酸発生剤添加の効果である感度の向上が見られるとともに、非画像部における残膜の発生が抑制される。

【0124】

本発明に係るポジ型感光性組成物には、酸増殖剤を添加してもよい。

本発明における酸増殖剤とは、比較的に強い酸の残基で置換された化合物であって、酸触媒の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、酸触媒反応によって分解し、再び酸(以下、一般式でZOHと記す)を発生する。1反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感度が向上する。この発生する酸の強度は、酸解離定数(pKa)として3以下であり、さらに2以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であると、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。

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

酸増殖剤を添加する場合の添加量としては、固形分換算で、0.01質量%~20質量%、好ましくは0.01質量%~10質量%、より好ましくは0.1質量%~5質量%の範囲である。酸増殖剤の添加量が上記範囲において、酸増殖剤を添加する効果が充分に得られ、感度向上が達成されるとともに、画像部の膜強度低下が抑制され、特定ポリウレタンに起因する優れた膜強度が維持される。

【0125】

ポジ型感光性組成物には、感度を向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類などの現像促進剤を添加してもよい。

また、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような

10

20

30

40

50

非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特開2003-57820号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

界面活性剤の添加量としては、全固形分換算で、0.01質量%～15質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましく、0.05質量%～2.0質量%が更に好ましい。

また、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

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

ポジ型感光性組成物には、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させるワックス剤などの化合物を添加することもできる。

【0126】

<平版印刷版原版>

前記本発明の感光性組成物は、平版印刷版原版の記録層として好適に使用される。本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、前記本発明の感光性組成物を含有する記録層を有することを特徴とする。

本発明の平版印刷版原版における記録層は、記録層に必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、支持体上に塗布し、乾燥することで形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、-ブチロラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0127】

〔ネガ型感光性平版印刷版原版〕

まず、ネガ型の記録層を有する平版印刷版原版について説明する。

ネガ型の記録層は、前記ネガ型の感光性組成物を溶剤に溶解し、支持体上に塗布して形成される。

塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量（固形分）は、0.3g/m²～3.0g/m²が好ましい。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0128】

<保護層>

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、記録層上に保護層（酸素遮断層）が設けられることが好ましい。保護層に使用できる材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらの中で、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に最も良好な結果を与える。

【0129】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための

10

20

30

40

50

、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例としては 69.0 ~ 100 モル% 加水分解され、重合繰り返し単位が 300 から 2400 の範囲のものを挙げることができる。

具体的には、株式会社クラレ製の PVA - 102、PVA - 103、PVA - 105、PVA - 110、PVA - 117、PVA - 117H、PVA - 120、PVA - 124、PVA - 124H、PVA - CS、PVA - CST、PVA - HC、PVA - 203、PVA - 204、PVA - 205、PVA - 210、PVA - 217、PVA - 220、PVA - 224、PVA - 235、PVA - 217EE、PVA - 217E、PVA - 220E、PVA - 224E、PVA - 403、PVA - 405、PVA - 420、PVA - 424H、PVA - 505、PVA - 617、PVA - 613、PVA - 706、L-8 等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が 20 ~ 95 質量%、より好ましくは、30 ~ 90 質量% である。

【0130】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開 2005-250216、特開 2006-259137 記載のポリビニルアルコールが好適に挙げられる。

20

【0131】

ポリビニルアルコールと別の材料を混合して使用する場合、混合する成分としては、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が 3.5 ~ 80 質量%、好ましくは 10 ~ 60 質量%、さらに好ましくは 15 ~ 30 質量% である。

20

【0132】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や記録層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。具体的には、特開 2005-119273 記載の無機質の層状化合物が好適に挙げられる。

30

【0133】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.05 ~ 10 g / m² の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、0.1 ~ 5 g / m² の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、0.5 ~ 5 g / m² の範囲であることがさらに好ましい。

【0134】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状な親水性支持体であればよい。特に、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。これらの処理については、特開 2007-206217 [0241] ~ [0245] に記載された方法を好ましく用いることができる。

40

支持体は、中心線平均粗さが 0.10 ~ 1.2 μm であるのが好ましい。この範囲内で、記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として 0.15 ~ 0.65 であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の

50

良好な検版性が得られる。

支持体の厚さは0.1~0.6mmであるのが好ましく、0.15~0.4mmであるのがより好ましく、0.2~0.3mmであるのが更に好ましい。

【0135】

〔支持体親水化処理、下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版においては、非画像部領域の親水性を向上させ印刷汚れを防止するために、支持体表面の親水化処理を行う、又は支持体と記録層との間に下塗り層を設けることも好適である。

【0136】

支持体表面の親水化処理としては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液に浸漬処理又は電解処理するアルカリ金属シリケート処理、フッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、ポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられるが、ポリビニルホスホン酸水溶液に浸漬処理する方法が好ましく用いられる。 10

【0137】

下塗り層としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。これらの化合物は、記録層との密着性を向上させるために、さらに重合性基を含有することが好ましい。重合性基としてはエチレン性不飽和結合基が好ましい。さらにエチレンオキシ基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

これらの化合物は低分子でも高分子ポリマーであってもよい。又、これらの化合物は必要に応じて2種以上を混合して使用してもよい。 20

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1mg/m²~100mg/m²であるのが好ましく、1mg/m²~30mg/m²であるのがより好ましい。

【0138】

〔バックコート層〕

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。 30

【0139】

〔ポジ型感光性平版印刷版原版〕

次に、ポジ型の記録層を有する平版印刷版原版について説明する。

ポジ型の記録層は、前記ポジ型の感光性組成物を溶剤に溶解し、支持体上に塗布して形成される。ポジ型記録層は単層であっても重層構造とるものであってもよいが、現像処理による安定性向上及び非画像部の残膜抑制の観点からは、アルカリ可溶性樹脂を含有する下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有する上層と、を有する重層構造の記録層であって、前記上層及び前記下層の少なくとも1層に赤外線吸収剤を含有するポジ型記録層が好ましい。即ち、重層の記録層として、支持体近傍にアルカリ可溶性の高い下層を設けることで、露光により上層が除去されると下層の高いアルカリ可溶性により残膜の発生を抑制して現像ラチチュードを改良するという利点がある。 40

重層構造のポジ型記録層を設ける場合、前記本発明に係る特定ポリウレタンは、上層、下層の少なくとも一方に含まれていればよく、いずれの態様においても本発明の優れた効果を発現する。

【0140】

ポジ型感光性平版印刷版原版に使用される支持体は、前記ネガ型平版印刷版原版におい 50

て説明したものと同じものが使用され、好ましい態様も又同様である。

下層の形成方法としては、アルカリ可溶性樹脂、及び、所望により併用される赤外線吸収剤や種々の添加剤を含む下層形成用塗布液を調整し、これを支持体或いは下塗り済みの支持体上に塗布し、乾燥する方法が挙げられる。下層に(A)特定ポリウレタンを含む場合には、さらに、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。

本発明に係る記録層の下層に含まれる他のアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明における下層の全固形分中に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、0.1質量%～9.8質量%の添加量で用いられる。

下層に赤外線吸収剤を添加する際の添加量としては、下層全固形分に対し、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.1～3.0質量%であることがより好ましく、1.0～3.0質量%であることが特に好ましい。10

下層に(A)特定ポリウレタンを含有する場合の好ましい含有量は、(A)特定ポリウレタンの特性により適宜選択されるが、0.1質量%～9.5質量%の範囲であることが好ましく、5.0質量%～9.0質量%であることがより好ましい。

【0141】

本発明に係る画像形成層の上層は、赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する赤外線感応性のポジ型記録層であることが好ましい。

上層における熱によりアルカリ水溶液への溶解性が向上する機構には特に制限はなく、バインダー樹脂を含み、加熱された領域の溶解性が向上するものであれば、いずれも用いることができる。画像形成に利用される熱としては、赤外線吸収剤を含む下層が露光された場合に発生する熱、或いは、上層に含まれる赤外線吸収剤より発生する熱などが挙げられる。20

上層としては、例えば、ノボラック、ウレタン等の水素結合能を有するアルカリ可溶性樹脂を含む層、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、アブレーション可能な化合物を含む層、などが挙げられる。

上層に、赤外線吸収剤を添加することにより、上層で発生する熱も画像形成に利用することができる。赤外線吸収剤を含む上層の構成としては、例えば、赤外線吸収剤と水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と溶解抑制作用のある化合物とを含む層、赤外線吸収剤と水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と熱により酸を発生する化合物とを含む層などが挙げられる。30

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

本発明における上層の全固形分中に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、全固形分中、2.0～9.9.5質量%であることが好ましく、10.0～9.9.0質量%であることがより好ましく、20.0～9.0.0質量%であることが更に好ましい。

上層に(A)特定ポリウレタンを含有する場合の好ましい含有量は、(A)特定ポリウレタンの特性により適宜選択されるが、0.1質量%～9.0質量%の範囲であることが好ましく、5質量%～8.0質量%であることがより好ましい。

【0142】

本発明のポジ型平版印刷版原版におけるポジ型記録層は、通常、前記各成分を溶剤に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。また、記録層を重層構造とする場合、下層及び上層もまた、それぞれ、必要な各成分を溶剤に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。

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

40

50

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

【0143】

なお、重層構造の記録層とする場合下層及び上層は、原則的に2つの層を分離して形成することが好ましい。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる成分と、上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法が挙げられ、本発明においては、下層に(A)一価の塩基性化合物とカルボン酸基とにより形成された塩構造を分子内に有するポリマーを用いているために、層間界面での相溶が効果的に抑制される。

なお、2層を分離して形成する他の手法として上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去する方法等が挙げられるが、この方法を併用することで、層間の分離が一層良好に行われることになる。

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

【0144】

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

【0145】

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

【0146】

本発明の平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分の乾燥後の塗布量は、0.5~4.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、0.6~2.5 g/m²の範囲にあることがより好ましい。0.5 g/m²以上であると、耐刷性に優れ、4.0 g/m²以下であると、画像再現性及び感度に優れる。

また、上層成分の乾燥後の塗布量は、0.05~1.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、0.08~0.7 g/m²の範囲であることがより好ましい。0.05 g/m²以上であると、現像ラチチュード、及び、耐傷性に優れ、1.0 g/m²以下であると、感度に優れる。

単層の記録層の場合、及び、下層及び上層を合わせた乾燥後の塗布量としては、0.6~4.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、0.7~2.5 g/m²の範囲にあることがより好ましい。塗布量が上記範囲において、記録時の画像形成性と感度に優れ、耐刷性に優れた画像部を有する平版印刷版が得られる。

【0147】

〔製版方法〕

本発明における平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製する。

<露光工程>

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

平版印刷版原版の画像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域

10

20

30

40

50

に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザがより好ましい。中でも、本発明においては、波長 750 ~ 1,400 nm の赤外線を放射する固体レーザ又は半導体レーザにより画像露光されることが特に好ましい。

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

平版印刷版原版に照射されるエネルギーは、10 ~ 300 mJ / cm² であることが好ましい。上記範囲であると、硬化が十分に進行し、また、レーザアブレーションを抑制し、画像が損傷を防ぐことができる。

【0148】

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

【0149】

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

【0150】

<現像工程>

本発明の平版印刷版原版の製版においては、pH 8.5 ~ 10.8 のアルカリ水溶液を用いて現像する現像工程を含む。

現像工程に使用される pH 8.5 ~ 10.8 のアルカリ水溶液 (以下、「現像液」ともいう。) は、pH 8.5 ~ 10.8 のアルカリ水溶液であり、pH 9.0 ~ 10.0 であることがより好ましい。また、前記現像液は、界面活性剤を含むことが好ましく、アニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤を少なくとも含むことがより好ましい。界面活性剤は処理性の向上に寄与する。また、水溶性高分子化合物を含有してもよい。

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

【0151】

本発明の現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、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、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖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、アルキルジフェニルエーテル (ジ) 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アルキルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-アルキル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドニナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、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、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、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、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、アルキルジフェニルエーテル (ジ) スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0152】

本発明の現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペントエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中でも、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。10

【0153】

界面活性剤は2種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.01~2.0質量%が好ましく、0.1~1.0質量%がより好ましい。20

【0154】

また、本発明に係る現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、纖維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、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アクリルアミド共重合体、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、ステレン/無水マレイン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩などが挙げられる。20

【0155】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像液中における含有量は、0.1~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5~1.0質量%である。30

【0156】

本発明で使用する現像液には、さらにpH緩衝剤を含ませることができる。

本発明のpH緩衝剤としては、pH2~11に緩衝作用を発揮する緩衝剤であれば特に限定なく用いることができる。本発明においては弱アルカリ性の緩衝剤が好ましく用いられ、例えば（a）炭酸イオン及び炭酸水素イオン、（b）ホウ酸イオン、（c）水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、例えば（a）炭酸イオン-炭酸水素イオンの組み合わせ、（b）ホウ酸イオン、又は（c）水溶性のアミン化合物-そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが、現像液においてpH緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。40

【0157】

炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0158】

pH緩衝剤として(a)炭酸イオンと炭酸水素イオンの組み合わせを採用するとき、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、水溶液の全質量に対して0.05~5mol/Lが好ましく、0.07~2mol/Lがより好ましく、0.1~1mol/Lが特に好ましい。

【0159】

また、現像液には、有機溶剤を含有してもよい。現像液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。具体的には、特開2007-206217〔0266〕~〔0270〕に記載の化合物を好ましく用いることができる。

10

【0160】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、自動処理機に適用することが好ましい。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、後述するように補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

【0161】

現像の温度は、現像可能であれば特に制限はないが、60以下であることが好ましく、15~40であることがより好ましい。自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液が疲労してくることがあるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。現像及び現像後の処理の一例としては、アルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する方法が例示できる。また、他の例としては、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び界面活性剤を含有する水溶液を用いることにより、前水洗、現像及びガム引きを同時に行う方法が好ましく例示できる。よって、前水洗工程は特に行わなくともよく、一液を用いるだけで、更には一浴で前水洗、現像及びガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことが好ましい。現像の後は、スクイズローラ等を用いて余剰の現像液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

20

【0162】

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

30

【0163】

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

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

40

【0164】

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

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

本発明の平版印刷版原版における記録層は、前記(A)特定ポリウレタンを含有するため、形成された画像部は耐久性、耐溶剤性に優れ、且つ、未硬化部の現像性が良好で残膜

50

の発生が抑制するために、非画像部に汚れのない高品質の印刷物を多数枚得ることができる平版印刷版が得られる。

【実施例】

【0165】

以下に実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の実施例のうち、ポリウレタンPU-3～PU-8、及びPU-57を用いた例は、参考例である。

<合成例1：(a) 特定ジオール化合物a-14の合成>

1 L 三ツ口フラスコ中に、DL-パントイルラクトン(東京化成製工業)9.3 g、アセトニトリル(和光純薬製)80.0 g、6-アミノヘキサン酸(和光純薬製)10.0 gを秤取し、80 にて6時間加熱・攪拌した。得られた反応溶液を室温まで冷却し、析出した白色粉体を濾過にて15.2 g回収した。得られた白色粉体が前記例示化合物(a)-14であることは、NMR、LC-MS、IRにて確認した。

【0166】

<合成例2(A) 特定ポリウレタンPU-14の合成>

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500mLの三ツ口フラスコに、上記合成例1で得た(a)特定ジオール化合物(a)-14を10.2 g、N,N-ジメチルアセトアミド245.0 g(和光純薬製)、ジメチロールプロピオン酸14.9 g(東京化成工業製)を秤量した。室温下、攪拌させた反応溶液中に、ヘキサメチレンジイソシアネート5.2 g(和光純薬製)、ジフェニルメタンジイソシアネート30.9 g(日本ポリウレタン製)、及びネオスタンU-600 0.37 g(日東化成製)を入れ、80 で、4時間加熱・攪拌した。その後、メタノール5.0 gを加え、反応を終了させた。反応溶液を蒸留水4 L中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、水で洗浄後、真空乾燥させることにより、本発明に係るポリウレタン樹脂(PU-28)を55.0 g回収した。得られた白色粉体が(PU-14) (前記例示化合物 PU-14)であることは、NMR、IRで確認した。また重量平均分子量はGPC(ポリスチレン換算)を用いて測定した。

【0167】

<合成例3：(a) 特定ジオール化合物(a)-28の合成>

1 L 三ツ口フラスコ中に、DL-パントイルラクトン(東京化成製工業)130.0 g、アセトニトリル(和光純薬製)530.0 g、4-(2-アミノエチル)ベンゼンスルホンアミド(和光純薬製)200.0 gを秤取し、80 、6時間加熱・攪拌した。得られた反応溶液は室温まで冷却し、析出した白色粉体を濾過にて235.2 g回収した。得られた白色粉体が(a)特定ジオール化合物[例示化合物(a)-28]であることは、NMR、LC-MS、IRにて確認した。図1は、ジオール化合物(a)-28のNMRチャートである。

【0168】

<合成例4：(A) 特定ポリウレタンPU-28の合成>

コンデンサー、攪拌機を取り付けた500mLの三ツ口フラスコに、上記(a)-28を12.9 g、N,N-ジメチルアセトアミド256.0 g(和光純薬製)、ジメチロールプロピオン酸14.9 g(東京化成工業製)を秤量した。室温下、攪拌させた反応溶液中に、ヘキサメチレンジイソシアネート5.2 g(和光純薬製)、ジフェニルメタンジイソシアネート30.9 g(日本ポリウレタン製)、及びネオスタンU-600 0.38 g(日東化成製)を入れ、80 で、4時間加熱・攪拌した。その後、メタノール5.0 gを加え、反応を終了させた。反応溶液を蒸留水4 L中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、水で洗浄後、真空乾燥させることにより、本発明に係るポリウレタン樹脂(PU-28)を56.2 g回収した。得られた白色粉体が(A)特定ポリウレタンPU-28(前記例示化合物PU-28)であることは、NMR、IRで確認した。また重量平均分子量はGPC(ポリスチレン換算)を用いて測定し

10

20

20

30

40

50

た。

〔 0 1 6 9 〕

＜比較合成例 1：（REFE-4）の合成＞

(1) 三ツ口フラスコ中に、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(200g)、2,2ジメトキシプロパン(260g)をアセトン(150g)に懸濁し、0にて濃硫酸1滴を加えた後、2時間攪拌した。室温に戻し、さらに2時間攪拌した。アセトンを留去した後、減圧下(1.7mmHg)、70で得られる留分を採取することにより、1,4,4-トリメチル-3,5-ジオキサニル)メタン-1-オール(192g)を得た。

(2) 続いて、コハク酸無水物(32g)、上記(1)で得られた(1,4,4-トリメチル-3,5-ジオキサンイル)メタン-1-オール(46.3g)、及びトリエチルアミン(35g)をアセトン(150ml)に溶解し、室温で20時間攪拌した。アセトンを留去後、0.5mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液3Lに投入し、30分攪拌した。その後、酢酸エチル500mLを加えて水層を分取した。分取した水層を1mol/Lの塩酸水溶液にてpH1~2とし、室温で2時間攪拌した。さらにこの水溶液に塩化ナトリウム300gを加えた後、酢酸エチル1.5Lを加えて攪拌し、酢酸エチルの層を分取した。分取した酢酸エチル溶液に無水硫酸マグネシウムを加えた後、ろ過し、得られたろ液から酢酸エチルを留去することにより、化合物DA-1(30g)を得た。

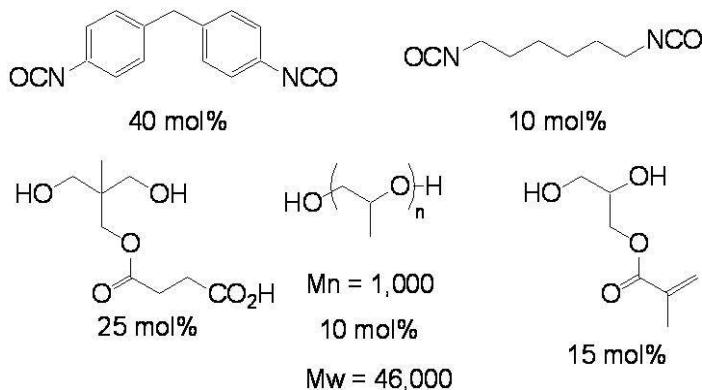
〔 0 1 7 0 〕

(3) コンデンサー、攪拌機を取り付けた500mLの三ツロフラスコに、上記DA-1を16.5g、ブレンマーGLM7.2g(日油製)、ポリプロピレングリコール(Mn=1000)30.0g(和光純薬製)、N,N-ジメチルアセトアミド359.0g(和光純薬製)を秤量した。室温下、攪拌させた反応溶液中に、ヘキサメチレンジイソシアネート5.2g(和光純薬製)、ジフェニルメタンジイソシアネート30.9g(日本ポリウレタン製)、及びネオスタンU-6000.54g(日東化成製)を入れ、80度で、4時間加熱・攪拌した。その後、メタノール5.0gを加え、反応を終了させた。反応溶液を蒸留水4L中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、水で洗浄後、真空乾燥させることにより、比較ポリウレタン樹脂:REF-4を82.2g回収した。得られた白色粉体が(REF-4:下記構造)であることは、NMR、IRで確認した。また重量平均分子量はGPC(ポリスチレン換算)を用いて測定した。

【 0 1 7 1 】

【化 2 5】

REF-4



【 0 1 7 2 】

上記合成例1～4(本発明)と比較合成例1との対比において、比較合成例1においては、ジオール化合物の機能化に2工程、及びポリウレタン合成に更に1工程必要とすることに対し、本発明の製造方法を用いることで、機能化された特定ジオール化合物の合成が1工程で行え、その後、ポリウレタン合成で更に1工程を要するのみであり、機能化ポリ

オールを用いたポリウレタンの合成における工程の簡略化が可能となったことが分かる。

【0173】

<実施例1～26、比較例1～2>

〔支持体の作製〕

厚さ0.3mmのJIS A 1050アルミニウム板をパミス-水懸濁液を研磨剤として回転ナイロンブラシで表面を砂目立てた。このときの表面粗さ(中心線平均粗さ)は0.5μmであった。水洗後、10%苛性ソーダ水溶液を70℃に温めた溶液中に浸漬して、アルミニウムの溶解量が6g/m³になるようにエッチングした。水洗後、30%硝酸水溶液に1分間浸漬して中和し、十分水洗した。その後に、0.7%硝酸水溶液中で、陽極時電圧13ボルト、陰極時電圧6ボルトの矩形波交番波形電圧を用いて20秒間電解粗面化を行い、20%硫酸の50℃溶液中に浸漬して表面を洗浄した後、水洗した。粗面化後のアルミニウムシートに、20%硫酸水溶液中で直流を用いて多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。電流密度5A/dm²で電解を行い、電解時間を調節して、表面に重量4.0g/m²の陽極酸化皮膜を有する基板を作製した。この基板を100℃1気圧において飽和した蒸気チャンバーの中で10秒間処理して封孔率60%の基板(b)を作製した。基板(b)をケイ酸ナトリウム2.5質量%水溶液で30℃10秒間処理して表面親水化を行った後、下記下塗り液1を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し平版印刷版用支持体[A]を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

【0174】

〔下塗り中間層の形成〕

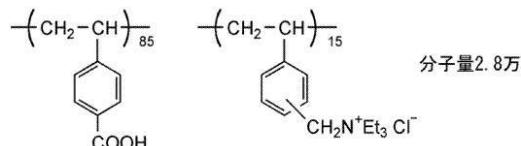
上述の様に作製された支持体[A]上に、下記の中間層形成用塗布液を塗布した後、80℃で15秒間乾燥し、中間層を設けた。乾燥後の被覆量は、15mg/m²であった。

〔下塗り液1〕

・分子量2.8万の下記共重合体	0.5 g
・メタノール	100 g
・水	1 g

【0175】

【化26】



【0176】

〔ポジ型記録層の形成〕

得られた下塗り済の支持体[A]に、下記組成の感光液Iを、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで40秒間乾燥して塗布量を1.3g/m²となるようにし、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の塗布液IIをワイヤーバーで塗布し上層を設けた。塗布後150℃40秒間の乾燥を行い、下層と上層を合わせた塗布量が1.7g/m²となる重層構造のポジ型記録層を有する赤外線レーザ用感光性平版印刷版原版を得た。

【0177】

(感光液I:下層用塗布液)

・表1記載のバインダーポリマー	3.5 g
・エチルバイオレットの対アニオンを6-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸にした染料	0.15 g
・表1記載の赤外線吸収剤	0.25 g
・ビスフェノールスルホン	0.3 g

・ テトラヒドロフタル酸	0 . 4 g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 780、D I C (株) 製)	0 . 0 2 g
・ メチルエチルケトン	3 0 g
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル	1 5 g
・ - ブチロラクトン	1 5 g

【 0 1 7 8 】

(感光液 II : 上層用塗布液)

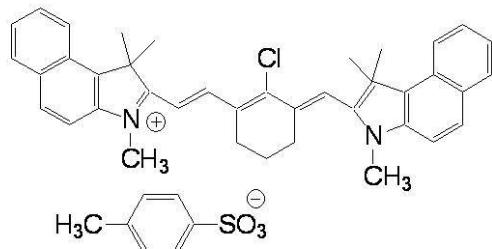
・ ノボラック樹脂	0 . 6 8 g
(m - クレゾール / p - クレゾール / フェノール = 3 / 2 / 5 、 M w 8 , 0 0 0)	
・ 赤外線吸収剤 (I R 色素(1))	0 . 0 4 5 g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 780、D I C (株) 製)	0 . 0 3 g
・ メチルエチルケトン	1 5 . 0 g
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	3 0 . 0 g

なお、表 1 に使用される赤外線吸収剤 (表中には、 I R 色素 (1) ~ 色素 (3) と記載) 及び比較高分子化合物 (R E F 1 、 R E F 2) の構造は以下に示すとおりである。

【 0 1 7 9 】

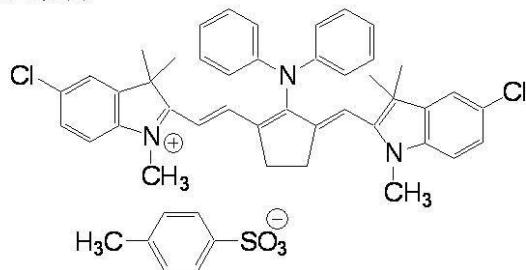
【 化 2 7 】

I R 色素(1)



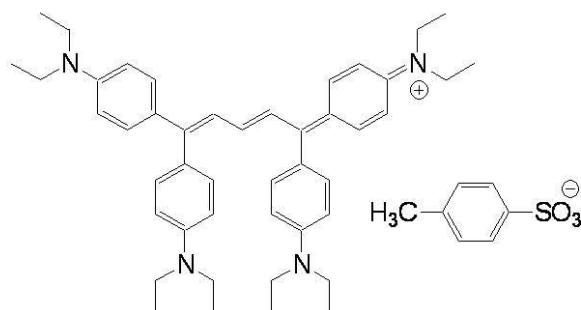
20

I R 色素(2)



30

I R 色素(3)

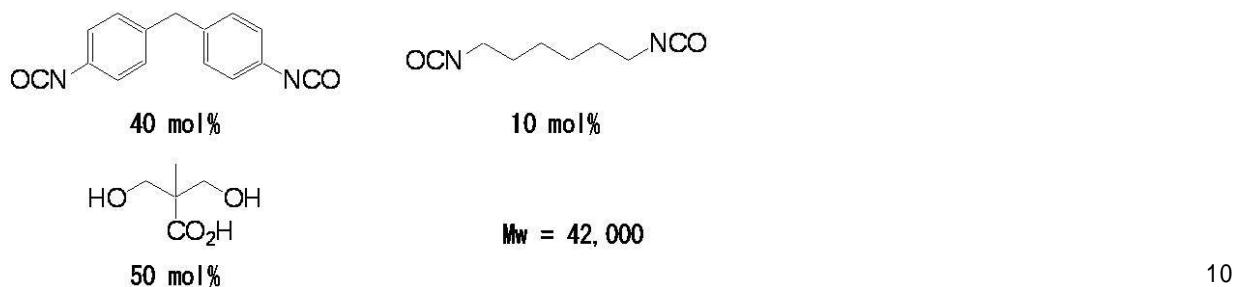


40

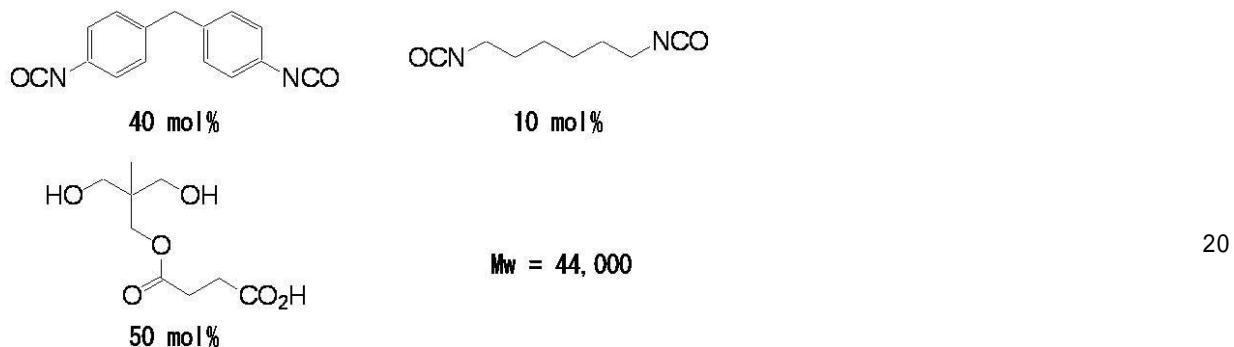
【 0 1 8 0 】

【化28】

REF-1



REF-2



【0181】

得られた平版印刷版について、以下の評価を行った。

<耐刷性の評価>

平版印刷版原版をCreo社製Trendsetter（商品名）にて、ビーム強度9W、ドラム回転速度150rpmで、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士フィルム（株）製現像液DT-2（商品名）（希釈して、電導度43mS/cmとしたもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサーLP940Hを用い、現像温度30℃、現像時間12秒で現像を行った。これを、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロン（商品名）を用いて連続して印刷した。この際、どれだけの枚数が充分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。なお、耐刷性は、比較例1の耐刷数を1.0とした際の相対値として示した。なお、テストパターンとしては、2cm×2cmのベタ画像（全面画像部）を用いた。印刷物の目視評価により、印刷部にカスレやヌケが発生した枚数を刷了枚数とした。このとき、「1.0」は8万枚であった。

【0182】

<現像ラチチュードの評価>

得られた平版印刷版原版をCreo社製Trendsetter（商品名）にてビーム強度9W、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、下記組成のアルカリ現像液の、水の量を変更することにより希釈率を変えて電導度を変化させたものを仕込んだ、富士フィルム（株）製PSプロセッサー900H（商品名）を用い、液温を30℃に保ち、現像時間15秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の差を現像ラチチュードとして評価した。

その結果を表に示す。

【0183】

<感度の評価>

得られた平版印刷用原板に対し、Creo社製Trendsetter 3244VFS

40

30

50

10

20

50

にて露光エネルギーを変えてテストパターンの描き込みを行った。その後、上記現像ラチチュードの評価において画像部が溶出されず、かつ、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低いものと、の中間（平均値）の電導度のアルカリ現像液で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光量（ドラム回転速度160 rpmのときのピーク強度）を測定して、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。その結果を表1に示す。

【0184】

<焼きだめ性の評価>

露光後に25相対湿度70%の環境で一時間保存する以外は、上記感度評価と同様の評価を行った。そして、上記感度評価の結果を露光直後の感度として、保存することにより、その感度が低下する度合いを焼きだめ性の指針とした。その結果を表1に示す。なお、表1中の数値は露光後一時間での感度を表し、当該数値が露光直後の感度に近いほど焼きだめ性が良好であると評価する。

10

【0185】

<耐薬品性の評価>

実施例の平版印刷版原版を、上記耐刷性の評価と同様にして露光・現像及び印刷を行った。この際、5,000枚印刷する毎に、クリーナー（富士フィルム社製、マルチクリーナー）で版面を拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。この時の耐刷性（刷了枚数）と、前述の耐刷性（刷了枚数）とを比較し、下記基準で評価した。

:クリーナーを用いた場合の耐刷性が、用いない場合の95%~100%であるもの

20

:80%~95%であるもの

:60~80%であるもの

x:60%以下であるもの

クリーナーで版面を拭く工程を加えた場合であっても、耐刷枚数の変化（低下）が少ないほど耐薬品性に優れるものと評価する。結果を以下の表1に示す。

【0186】

<処理浴スカムモデル実験>

バインダーポリマー0.1gを秤取し、現像液10mL中に溶解させ（1L当たり20m²の平版印刷版原版を現像処理した際に溶解するバインダーポリマー量）、1週間30にて保存した際の現像液中のカスを目視にて観察し、以下の基準で評価した。

30

:均一分散液となっているもの

:濁りが発生しているが実用上問題ないもの

x:沈殿を生じているもの

【0187】

(現像液)

・D-ソルビット	2.5 質量%
・水酸化ナトリウム	0.85 質量%
・ラウリルアミノジプロピオン酸モノナトリウム（界面活性剤）	0.5 質量%
・水	96.15 質量%

【0188】

40

【表1】

	感光液中の素材		耐刷性	現像ラチチュード			感度 (W)	焼きだめ	耐薬性	処理浴 スカム
	ポリウレタン	IR色素		上限 (mS/cm)	下限 (mS/cm)	△ (mS/cm)				
実施例1	PU-1	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例2	PU-12	IR色素(1)	1.1	60	54	6	5.0	6.0	○	○
実施例3	PU-14	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例4	PU-15	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例5	PU-16	IR色素(1)	1.0	58	50	8	4.0	4.5	○	○
実施例6	PU-17	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.0	4.5	○	○
実施例7	PU-18	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.0	4.5	○	○
実施例8	PU-19	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.0	4.5	○	○
実施例9	PU-20	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例10	PU-21	IR色素(1)	1.1	59	50	9	4.5	5.0	○	○
実施例11	PU-22	IR色素(1)	1.0	56	50	6	4.5	5.0	○	○
実施例12	PU-23	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例13	PU-24	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例14	PU-25	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例15	PU-28	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例16	PU-29	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例17	PU-30	IR色素(1)	1.2	61	50	11	4.5	5.0	○	○
実施例18	PU-31	IR色素(1)	1.2	62	50	12	4.5	5.0	○	○
実施例19	PU-33	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例20	PU-34	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例21	PU-35	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例22	PU-36	IR色素(1)	1.0	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例23	PU-37	IR色素(1)	1.2	63	50	13	4.5	5.0	○	○
実施例24	PU-28	IR色素(2)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例25	PU-28	IR色素(3)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	○	○
実施例26	PE-1	IR色素(1)	0.8	60	50	10	4.5	5.0	○	○
比較例1	REF-1	IR色素(1)	1.0	54	50	4	4.5	80	×	○
比較例2	REF-2	IR色素(1)	0.7	52	48	4	4.5	80	×	×

【0189】

表1のように、本発明の特定ポリウレタンを用いた記録層を有する平版印刷版原版は、比較例の一般的なポリウレタンを用いた場合と比較して、現像ラチチュード、感度、焼だめ性、耐薬品性が良化していることが分かる。

更に、処理浴スカムも低減されることが明らかとなった。比較例2において発生した現像浴中のスカムは、比較ポリウレタン樹脂：REF-2の分子内に存在するカルボン酸基の連結基であるエステル基が加水分解し、ポリマー中からアルカリ溶解性基であるカルボン酸基が消失したために発生したものと考えられる。本発明に係る特定ポリウレタンを用いた場合には、主鎖とカルボン酸基との間にエステル基は存在せず、アミド基で連結されているため、加水分解反応が生じることなく、従って、スカムの発生が抑制されたものと推測する。

【0190】

<実施例27～47、比較例3～4>

〔支持体の作製〕

実施例1と同様にして、支持体を作製した。

〔下塗り中間層の形成〕

下塗り液1を下記に示す下塗り液2にする以外は、実施例1と同様にして、下塗り中間層を作製した。

〔下塗り液2〕

- ・分子量3.1万の下記共重合体 0.3 g
- ・メタノール 100 g
- ・水 1 g

【0191】

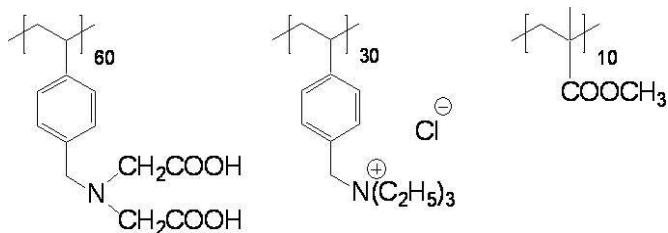
10

20

30

40

【化29】



【0192】

〔記録層の形成〕

得られた下塗り済の支持体に、下記組成の感光液Ⅲを、ワイヤーバーで塗布したのち、150の乾燥オーブンで40秒間乾燥して塗布量を1.3g/m²となるようにし、下層を設けた。下層を設けた後、下記組成の塗布液Ⅳをワイヤーバーで塗布し上層を設けた。塗布後15040秒間の乾燥を行い、下層と上層を合わせた塗布量が1.7g/m²となる重層構造のポジ型記録層を有する赤外線レーザ用感光性平版印刷版原版を得た。

【0193】

(感光液Ⅲ：下層用塗布液)

・バインダーポリマー (B-1)	3.5 g	10
・エチルバイオレットの対アニオンを6-ヒドロキシ-ナフタレンスルホン酸にした染料	0.15 g	20
・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量6000)	0.6 g	
・赤外線吸収剤 (IR色素(1))	0.25 g	
・ビスフェノールスルホン	0.3 g	
・テトラヒドロフタル酸	0.4 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-780、DIC(株)製)	0.02 g	
・メチルエチルケトン	3.0 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	1.5 g	
・-ブチロラクトン	1.5 g	

【0194】

(感光液Ⅳ)

・ノボラック樹脂	0.68 g	30
(m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール=3/2/5、Mw8,000)		
・表2記載のバインダーポリマー	0.20 g	
・表2記載の赤外線吸収剤	0.045 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-780、DIC(株)製)	0.03 g	
・メチルエチルケトン	1.50 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.00 g	

得られた平版印刷版原版について、実施例1と同様の条件で評価を行った結果を表2に示す

【0195】

40

【表2】

	感光液中の素材		耐刷性	現像ラチチュード			感度 (W)	焼きだめ	耐薬性	処理浴 スカム
	ポリウレタン	IR色素		上限 (mS/cm)	下限 (mS/cm)	△ (mS/cm)				
実施例27	PU-1	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例28	PU-2	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例29	PU-3	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例30	PU-4	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例31	PU-5	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例32	PU-6	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例33	PU-7	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例34	PU-8	IR色素(1)	1.1	60	50	10	4.5	5.0	◎	○
実施例35	PU-9	IR色素(1)	1.2	60	54	6	5.0	5.5	○	○
実施例36	PU-10	IR色素(1)	1.2	60	54	6	5.0	5.5	○	○
実施例37	PU-14	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例38	PU-15	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	○	○
実施例39	PU-28	IR色素(1)	1.2	60	50	10	4.5	5.0	◎	○
実施例40	PU-29	IR色素(1)	1.1	60	50	10	4.5	5.0	◎	○
実施例41	PU-30	IR色素(1)	1.1	61	50	11	4.5	5.0	◎	○
実施例42	PU-31	IR色素(1)	1.1	62	50	12	4.5	5.0	◎	○
実施例43	PU-32	IR色素(1)	1.1	58	50	8	4.5	5.5	◎	○
実施例44	PU-33	IR色素(1)	1.1	58	48	10	4.5	5.5	◎	○
実施例45	PU-37	IR色素(1)	1.1	63	50	13	4.5	5.0	◎	○
実施例46	PU-28	IR色素(2)	1.1	58	50	8	4.5	5.0	◎	○
実施例47	PU-28	IR色素(3)	1.1	58	50	8	4.5	5.0	◎	○
比較例3	REF-1	IR色素(1)	1.0	54	50	4	4.5	8.0	×	○
比較例4	REF-2	IR色素(1)	0.8	52	48	4	4.5	8.0	×	×

【0196】

10

表2のように、本発明に係る特定ポリウレタンを用いた記録層を有する平版印刷版原版は、比較例の一般的なポリウレタンを用いたものと比較して、現像ラチチュード、感度、焼溜性、耐薬品性が良化していることが分かる。更に、処理浴スカムも低減されることが明らかとなった。

また、前記各実施例より、本発明に係る特定ポリウレタンは重層構造のポジ型記録層において、上層に用いた場合も、下層に用いた場合も同様に優れた効果を示すことが確認された。

【0197】

20

<実施例48～73、比較例5～6>

〔支持体の作製〕

30

厚さ0.03mmのアルミニウム板（JIS A1050）を用いて以下の表面処理を行なった。

(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4.5mm、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。ブラシ下部の2本の支持ローラ（200mm）の距離は300mmであった。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。

40

(b) アルカリエッティング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度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ティング処理を行い、アルミニウム板を10g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0198】

(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

50

、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、下記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。

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz 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 10.5 g / L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / L、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。）、液温 50 であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A / dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C / dm² 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。

【0199】

(e) アルカリエッティング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% の水溶液を用いてスプレーによるエッティング処理を 32 で行い、アルミニウム板を 0.50 g / m² 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を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

(f) デスマット処理

温度 30 の硫酸濃度 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。

【0200】

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 5.0 g / L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / L 含む。）、温度 35 であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 25 A / dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C / dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

(h) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各 6 m、第一及び第二給電部長各 3 m、第一及び第二給電極部長各 2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液は、いずれも、硫酸濃度 50 g / L（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）、温度 20 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g / m² であった。

上記 (a) ~ (h) 工程を全て実施したアルミニウム板を支持体 [B] とした。

【0201】

上記支持体 [B] を、4 g / L のポリビニルホスホン酸を含有する 40 の水溶液に 10 秒間浸漬し、20 の水道水で 2 秒間洗浄し、乾燥して下塗り層が塗布された支持体 [B] を作製した。

下塗り層が塗布された支持体 [B] の上に、下記組成の感光液 V をバー塗布した後、90、60 秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量 1.20 g / m² のネガ型の記録層を形成した。

【0202】

(感光液 V)

・表 3 記載のバインダーポリマー 0.54 重量部

・エチレン性不飽和結合を有する化合物 (M-1) 0.48 重量部

10

20

30

40

50

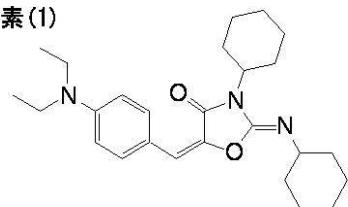
・ラジカル重合開始剤 (I-1)	0.08 重量部
・表3記載の増感色素	0.06 重量部
・連鎖移動剤 (S-2)	0.07 重量部
・-フタロシアニン顔料の分散物	0.40 重量部
〔顔料: 1.5 質量部、分散剤としてアリルメタクリレート/メタクリル酸 (80/20) 共重合体: 1.0 質量部、溶剤としてシクロヘキサン/メトキシプロピルアセテート/1 -メトキシ-2-プロパノール = 1.5 質量部 / 2.0 質量部 / 4.0 質量部〕	
・熱重合禁止剤 (N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	0.01 重量部
・フッ素系界面活性剤 (F-1)	0.001 重量部 10
・ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物 (旭電化工業(株)製、プルロニックL44)	0.04 重量部
・1-メトキシ-2-プロパノール	3.5 重量部
・メチルエチルケトン	8.0 重量部

感光液Vに用いた化合物の構造を以下に示す。

【0203】

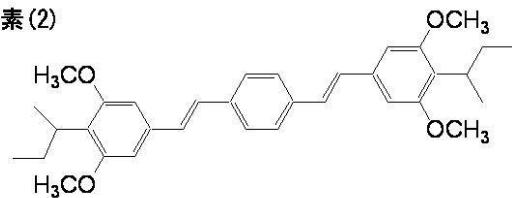
【化30】

色素(1)



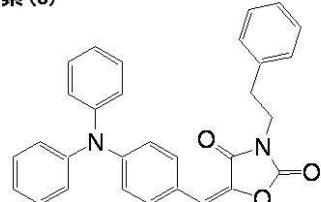
20

色素(2)



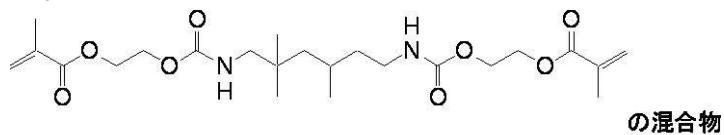
30

色素(3)

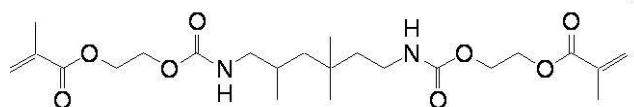


【0204】

【化31】



の混合物



M-1

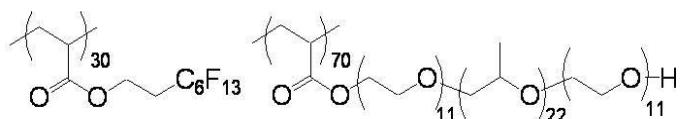
10



【0205】

【化32】

F-1

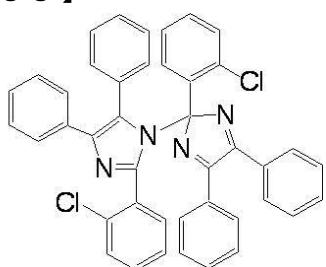


20

【0206】

【化33】

I-1

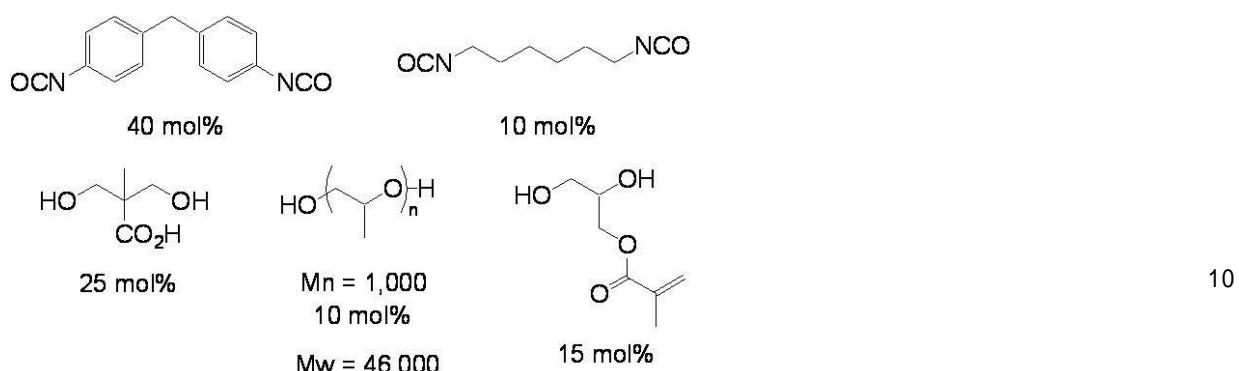


30

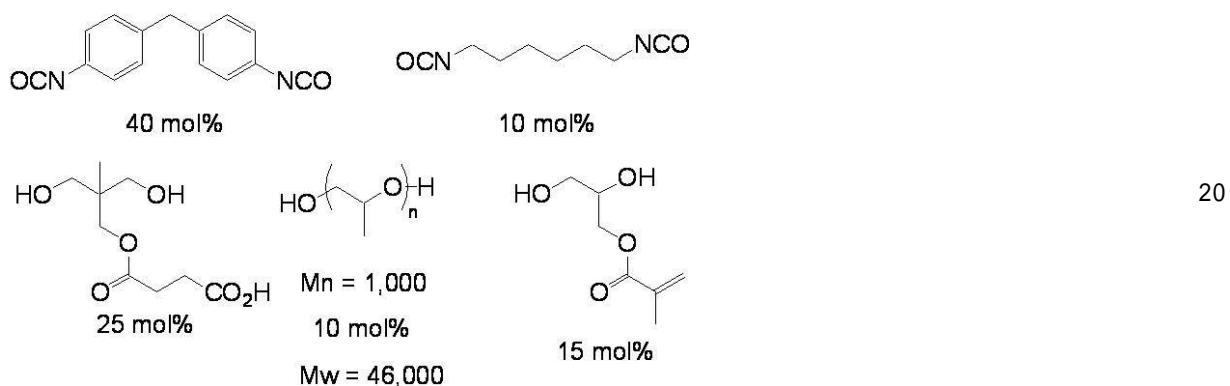
【0207】

【化34】

REF-3



REF-4



【0208】

[保護層の形成]

前記ネガ型記録層上に、下記組成の保護層塗布液をバー塗布した後、125で70秒間オーブン乾燥し、乾燥塗布量1.25g/m²の保護層を形成した。

(保護層塗布液の組成)

下記雲母分散液	0.6 g
スルホン酸変性ポリビニルアルコール	0.8 g
(ゴーセランCKS-50、日本合成化学(株)製(ケン化度:99モル%、平均重合度:300、変性度:約0.4モル%))	
ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル(1/1))(分子量:7万)	0.001 g
界面活性剤(エマレックス710、日本エマルジョン(株)製)	0.002 g
水	13 g

【0209】

(雲母分散液)

水368gに合成雲母(ソマシフME-100、コープケミカル社製、アスペクト比:1000以上)32gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザ散乱法)0.5μmになる迄分散し、雲母分散液を得た。

【0210】

得られた平版印刷版原版について、以下の評価を行った。

<耐刷性>

印刷枚数を増やしていくと徐々に記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。同一露光量で露光した印刷版において、インキ濃度(反射濃度)が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。耐刷性評価は、比較例1を基準(1.0)として以下のように定義した相対耐刷性で表している。相対耐刷性の数字が大きい程、耐刷性が高いことを表している。

30

40

50

相対耐刷性 = (対象印刷版の耐刷性) / (基準印刷版の耐刷性)

< 現像性 >

種々の搬送速度にて現像を行い、非画像部のシアン濃度をマクベス濃度計により測定した。非画像部のシアン濃度がアルミニウム基板のシアン濃度と同等になった搬送速度を求め、現像性とした。現像性評価は、比較例1を基準(1.0)として以下のように定義した相対現像性で表している。相対現像性の数値が大きい程、高現像性であり、性能が良好であることを示す。

相対現像性 = [(対象原版の搬送速度) / (基準原版の搬送速度)]

【 0 2 1 1 】

< 耐薬品性の評価 >

10

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

【 0 2 1 2 】

< 処理浴スカムモデル実験 >

バインダーポリマー0.1gを秤取し、現像液10mL中に溶解させ(1L当たり20m²の平版印刷版原版を現像処理した際に溶解するバインダーポリマー量)、1週間30にて保存し、実施例1と同様にして評価した。

20

【 0 2 1 3 】

【表3】

	感光液中の素材		耐刷性	現像	耐薬性	処理浴スカム
	ポリウレタン	IR色素				
実施例48	PU-38	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例49	PU-39	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例50	PU-40	色素(1)	1.1	1.3	○	○
実施例51	PU-41	色素(1)	1.1	1.4	◎	○
実施例52	PU-42	色素(1)	1.1	1.4	◎	○
実施例53	PU-43	色素(1)	1.1	1.4	◎	○
実施例54	PU-44	色素(1)	1.1	1.4	◎	○
実施例55	PU-45	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例56	PU-46	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例57	PU-47	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例58	PU-48	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例59	PU-49	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例60	PU-50	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例61	PU-51	色素(1)	1.1	1.2	○	○
実施例62	PU-52	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例63	PU-53	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例64	PU-54	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例65	PU-55	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例66	PU-56	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例67	PU-57	色素(1)	1.3	1.1	◎	○
実施例68	PU-58	色素(1)	1.2	1.1	◎	○
実施例69	PU-59	色素(1)	1.1	1.1	◎	○
実施例70	PU-60	色素(1)	1.2	1.1	○	○
実施例71	PU-61	色素(1)	1.2	1.1	◎	○
実施例72	PU-39	色素(2)	1.4	1.1	○	○
実施例73	PU-39	色素(3)	1.2	1.1	○	○
比較例5	REF-3	色素(1)	1.0	1.0	×	○
比較例6	REF-4	色素(1)	0.7	1.1	×	×

10

20

30

40

【0214】
表3のように、本発明の特定ポリウレタンを含有する記録層を有する平版印刷版原版は、比較例の一般的なポリウレタンを用いた場合と比較して、耐刷性、現像性、耐薬品性が良化していることが分かる。耐刷性が良化することは予想外であったが、この理由は、下塗り層で用いているリン酸基を有するポリマーと記録層に含まれる特定ポリウレタンとの間に相互作用が形成されたため、支持体と記録層との密着性が強化されたものと推測される。更に、処理浴スカムも低減されることが明らかとなった。

【0215】

<実施例74～93、比較例7～8>

〔支持体の作製〕

実施例48と同様にして、支持体を作製し、実施例48と同様にして、下塗り中間層を形成して下塗り層を有する支持体〔B〕を得た。

〔記録層の作製〕

下塗り層が塗布された支持体〔B〕の上に、下記組成の感光液V Iをバーラー塗布した後、100、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量1.40g/m²のネガ型の記録層を形成した。

【0216】

(感光液V I)

- ・赤外線吸収剤(I R - 1) 0.030重量部
- ・重合開始剤A(S - 1) 0.069重量部
- ・重合開始剤B(I - 1) 0.094重量部

50

・メルカプト化合物 (E - 1)	0 . 0 2 0 重量部
・エチレン性不飽和化合物 (M - 2)	0 . 4 2 5 重量部
(商品名: A - B P E - 4 新中村化学工業(株))	
・表4記載のバインダーポリマー	0 . 6 2 3 重量部
・添加剤 (T - 1)	0 . 0 8 0 重量部
・重合禁止剤 (Q - 1)	0 . 0 0 1 2 重量部
・エチルバイオレット (EV - 1)	0 . 0 2 1 重量部
・フッ素系界面活性剤 (F - 1)	0 . 0 0 8 1 重量部
(メガファックF - 780 - F DIC(株))、 メチルイソブチルケトン (MIBK) 30 質量%溶液	10
・メチルエチルケトン	5 . 8 8 6 重量部
・メタノール	2 . 7 3 3 重量部
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	5 . 8 8 6 重量部

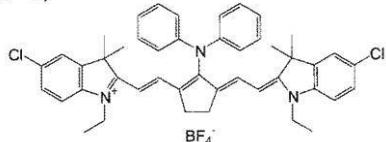
【0217】

なお、上記感光液V I 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)、重合性化合物 (M - 1)、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。

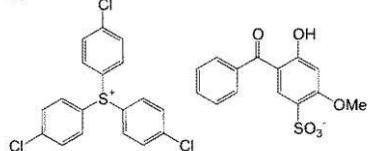
【0218】

【化35】

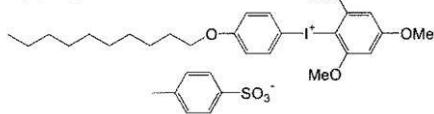
(IR - 1)



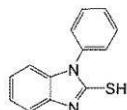
(S - 1)



(I - 1)



(E - 1)



【0219】

10

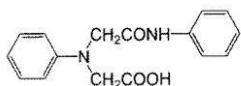
20

30

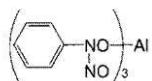
40

【化36】

(T-1)

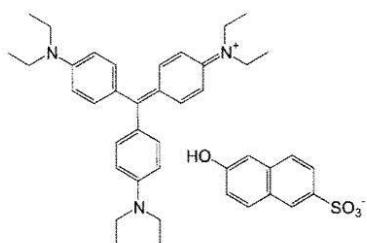


(Q-1)



10

(EV-1)



【0220】

20

[保護層の形成]

前記のように形成したネガ型記録層の表面に、実施例48と同様の方法で保護層を形成した。

実施例48と同様の条件で評価を行った結果を表4に示す。

【0221】

【表4】

	感光液中の素材		耐刷性	現像	耐薬性	処理浴 スカム
	ポリウレタン	IR色素				
実施例74	PU-38	色素(1)	1.0	1.1	○	○
実施例75	PU-39	色素(1)	1.0	1.1	○	○
実施例76	PU-40	色素(1)	1.0	1.2	○	○
実施例77	PU-41	色素(1)	1.0	1.3	◎	○
実施例78	PU-42	色素(1)	1.0	1.3	◎	○
実施例79	PU-43	色素(1)	1.0	1.3	◎	○
実施例80	PU-44	色素(1)	1.0	1.3	◎	○
実施例81	PU-52	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例82	PU-53	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例83	PU-54	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例84	PU-55	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例85	PU-56	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例86	PU-57	色素(1)	1.2	1.0	◎	○
実施例87	PU-58	色素(1)	1.1	1.0	◎	○
実施例88	PU-59	色素(1)	1.0	1.0	◎	○
実施例89	PU-60	色素(1)	1.1	1.0	○	○
実施例90	PU-61	色素(1)	1.1	1.0	◎	○
実施例91	PU-39	色素(2)	1.3	1.0	○	○
実施例92	PU-39	色素(3)	1.1	1.0	○	○
実施例93	PE-1	色素(1)	0.8	1.0	◎	○
比較例7	REF-3	色素(1)	1.0	1.0	×	○
比較例8	REF-4	色素(1)	0.7	1.0	×	×

【0222】

表4のように、本発明の特定ポリウレタンを含有する記録層を有する平版印刷版原版は

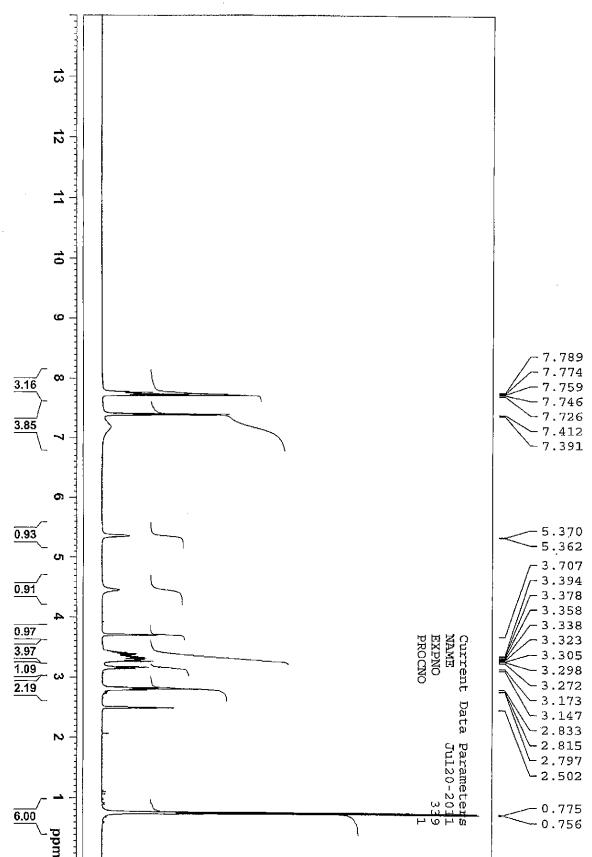
30

40

50

、比較例の一般的なポリウレタンを用いた場合と比較して、耐刷性、現像性、耐薬品性が良化していることが分かる。また、実施例48等と同様に耐刷性が予想外に良化したことがわかる。更に、処理浴スカムも低減されることが明らかとなった。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/32 (2006.01) C 0 8 G 18/32

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平02-146042 (JP, A)
特開2007-187836 (JP, A)
特開昭62-011717 (JP, A)
特開昭64-011121 (JP, A)
特開2009-086321 (JP, A)
特開2007-017913 (JP, A)
特開2005-266001 (JP, A)
特開2005-060685 (JP, A)
特開2006-022325 (JP, A)
国際公開第2006/098408 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8 ,
C 0 8 G 1 8 / 3 2 , 1 8 / 6 5 , 6 3 / 1 2 , 6 3 / 8 6 5 ,
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)